

Chemiczna charakterystyka materiałów wykorzystywanych w technikach Metal Clay



Agnieszka Łapczuk-Krygier

Chemiczna charakterystyka materiałów wykorzystywanych w technikach Metal Clay

Agnieszka Łapczuk-Krygier

Chemiczna charakterystyka materiałów wykorzystywanych w technikach Metal Clay

Agnieszka Łapczuk-Krygier



Radomskie Towarzystwo Naukowe

RADOM 2015

Afiliacja autora:
Instytut Chemii i Technologii Organicznej
Politechnika Krakowska imienia Tadeusza Kościuszki w Krakowie

Wydawca:



Radomskie Towarzystwo Naukowe

Recenzenci:
dr inż. Aleksandra Wiśniewska

Projekt okładki:
Agnieszka Łapczuk-Krygier

Fotografia:
Agnieszka Łapczuk-Krygier
Rękami Stworzone by Iwona Tamborska

Wszystkie prawa zastrzeżone.

Monografia zawiera 6 arkuszy wydawniczych.

ISBN
978-83-88100-53-6

Wstęp

Niniejsza monografia naukowa powstała w wyniku wieloletniej współpracy z firmą **Rękami Stworzone by Iwona Tamborska**. Wśród wielu projektów opracowywałam metody wyrobu glinek metali na potrzeby pracy firmy. Przy okazji naszej współpracy miałam okazję poznać pasję artystki – Iwony Tamborskiej i proces tworzenia biżuterii techniką Metal Clay nie tylko od strony chemicznej – stąd też pomysł na uzupełnienie niniejszej monografii naukowej o rozdział poświęcony praktycznemu wykorzystaniu techniki Metal Clay.

Monografia jest podręcznym kompendium wiedzy na temat metali i składników wykorzystywanych w produkcji glinek metali. Opisuje pod względem fizykochemicznym poszczególne składniki glinek metali, a także wszelkie procesy zachodzące podczas pracy tą techniką. Do tej pory w literaturze brak pozycji szerzej opisującej to zagadnienie, niniejsza książka ma wypełnić tę lukę. Mam nadzieję, że monografia trafi zarówno do środowiska akademickiego jak i będzie przydatnym zbiorem wiedzy dla jubilerów wykorzystujących technikę Metal Clay oraz dla naukowców opracowujących nowe receptury glinek metali.

Monografia naukowa powstała we współpracy z firmą **Rękami Stworzone by Iwona Tamborska**.



Agnieszka Łapczuk-Krygier

Spis treści

CO TO JEST TECHNIKA METAL CLAY?	8
HISTORIA	9
CO WCHODZI W SKŁAD GLINEK METALI?	10
METAL	11
WYPEŁNIACZE ORGANICZNE	12
METYLOCELULOZA	13
POLI(ALKOHOL WINYLOWY) PVA	13
KARBOKSYMETYLOCELULOZA	14
SKROBIA	14
KONSERWANTY	16
KWAS OCTOWY	16
BENZOESAN SODU	16
FORMALINA	16
TOPNIKI	18
KALAFONIA	18
BORAKS	19
CHLOREK AMONU	19
PŁYNY DO LUTOWANIA	20
INNE SKŁADNIKI	23
WODA	23
METANOL	23
GLICERYNA	24
OLEJKI ETERYCZNE	25
CZĘŚĆ NAJWAŻNIEJSZA CZYLI O METALACH	26
ILE JEST SREBRA W SREBRZE?	26
METODA KUPELACJI	30
METODA WAGOWA	30
METODA VOLHARDA	31
METODA POTENCJOMETRYCZNA	31
METODA PRZYBLIŻONA NA KAMIENIU PROBIERCZYM.	31

METALE W TECHNICIE METAL CLAY	33
KLASYFIKACJA METALI	33
SREBRO	34
ZŁOTO	36
MIEDŹ	37
STOPY METALI	39
<u>OBRÓBKA MATERIAŁÓW W TECHNICIE METAL CLAY</u>	41
OTRZYMYWANIE PROSZKÓW METALI	42
OTRZYMYWANIE GLINKI	45
FORMOWANIE WYROBÓW	45
PROCES SPIEKANIA	46
WYPALANIE GLINKI	47
METODA TRADYCYJNA	47
METODA OWIJANIA	47
METODA WĘGLOWA	47
<u>METODY PRACY Z GLINKAMI METALI</u>	50
DOSTĘPNE NA RYNKU MATERIAŁY DO TECHNIKI METAL CLAY	50
POSTACIE GLINEK METALI	50
ETAPY PRACY Z GLINKAMI METALI	51
NIEWIELKI PORADNIK PRAKTYCZNY	51
WARSZTAT PRACY I KILKA WSKAZÓWEK BHP	51
NASZYJNIK Z MOTYWAMI ROŚLINNYMI	53
BIŻUTERIA METAL CLAY	66
<u>SPIS RYSUNKÓW</u>	72
<u>SPIS TABEL</u>	73
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	74

Rozdział 1

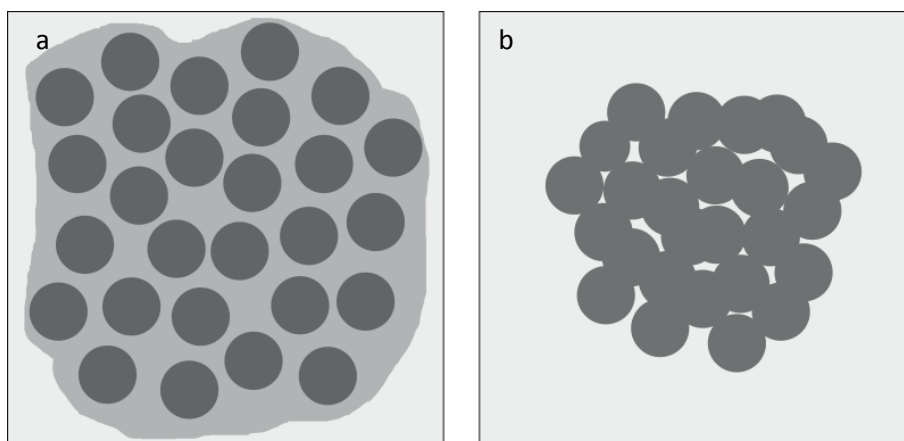
Co to jest technika Metal Clay?

Rozdział zawiera wprowadzenie do zagadnienia techniki Metal Clay oraz jej historię.

Technika Metal Clay to proces wykorzystujący glinki metali do produkcji elementów metalowych – przede wszystkim stosowana w jubilerstwie. Glinki metali to niezwykle interesujący materiał, chociaż nie został jeszcze dokładnie opisany w literaturze naukowej. Do tej pory bazy publikacji naukowych (Scopus, Science Direct i inne) wykazują jedynie kilka publikacji w tej dziedzinie. Także książki opisujące tę technikę skupiają się głównie na praktycznym jej zastosowaniu. Aspekty fizykochemiczne opisu tej metody są pomijane, lub omawiane jedynie pobieżnie. Do tej pory brak w literaturze monografii naukowej opisującej technikę Metal Clay.

Glinki metali to materiał, który w stanie surowym zachowuje się jak tradycyjna glina ceramiczna, a swoje metaliczne właściwości ujawnia dopiero po wypaleniu w wysokiej temperaturze – uzyskany produkt ma wygląd i właściwości czystego metalu. Dzięki tej technice możemy wytworzyć różnego rodzaju kształty: małe rzeźby, biżuterię czy precyzyjne elementy metalowe. W stanie surowym glina zachowuje się jak zwykła glina, daje możliwości identyczne jak glina tudzież plastelina: jest elastyczna i plastyczna, łatwo nadać jej pożądany kształt. Po wyschnięciu staje się twarda i pozwala na mechaniczną obróbkę (szlifowanie, poprawianie detali, precyzyjne wycięcia). Natomiast po wypaleniu otrzymujemy element z czystego metalu, zachowujący jego metaliczne właściwości: twardość, wytrzymałość, połysk, itd.

Glinki metali składają się głównie z metalicznego proszku i organicznego wypełniacza, który pod wpływem temperatury ulega wypaleniu. Cząsteczki metalu w wysokiej temperaturze ulegają stopieniu, łącząc się ze sobą tworząc metaliczny produkt (Rysunek 1). Gotowy, wypalony produkt nie zawiera organicznego wypełniacza – spoiwa które łączyło nanocząstki metalu. Wiązaniu ziaren towarzyszy skurcz całego układu i przejście sypkiego lub słabo związanego proszku w lity, wytrzymały materiał. Dzięki silnemu rozdrobnieniu cząstek metalu temperatura wypalania może być niższa od temperatury topnienia metalu – zazwyczaj jest to od 0,4 do 0,85 bezwzględnej temperatury topnienia.



Rysunek 1 Nanocząsteczki metalu w glince a) w surowej glince nanocząsteczki połączone są organicznym wypełniaczem, który zlepia, b) pod wpływem temperatury organiczny wypełniacz zostaje wypalony, a cząstki metalu topią się i zlepiają się ze sobą.

Historia

Spiekanie jest jednym z najstarszych procesów technologicznych. Pierwszymi materiałami obrabianymi tą technologią są materiały ceramiczne czyli tworzywa niemetaliczne i nieorganiczne. Dopiero w XX wieku zaczęto otrzymywać metale technologią proszkową. Mimo tak długiej historii znaczenie tego procesu technologicznego nie maleje, a nawet jest rozwijany o kolejne, nowe materiały.

Technika Metal Clay ma swoje podłoże w metalurgii proszków. Samą metodę udoskonalono i przystosowano do wyrobu ręcznego – głównym przeznaczeniem glinek metali jest ręczne wytwarzanie drobnych, precyzyjnych przedmiotów. Główne zastosowanie techniki Metal Clay to jubilerstwo i prace ręczne. Zastosowane materiały są bezpieczne, a sama technologia jest stosunkowo prosta, nie ma potrzeby używania drogiej, skomplikowanej aparatury: pras, wysokiego ciśnienia czy ogromnych pieców wysokotemperaturowych. Niezbędny do pracy sprzęt można z powodzeniem skompletować i używać w domu.

Historia glinek metali rozpoczyna się w Japonii w latach 90. Pierwszy patent z tego zagadnienia pochodzi z roku 1990, a w roku 1995 firma Mitsubishi Metals Corp przedstawiła nową technologię: Metal Clay¹. W laboratorium badawczym w Saitamie został opracowany materiał, który w dotyku przypominał miękką i elastyczną glinę, a po wypaleniu stawał się twardym, czystym metalem. Firma Mitsubishi Metals Corp nazwała swój produkt Precious Metal Clay (w literaturze często używa się akronimu PMC). Również z Japonii pochodzi firma Aida Chemical Industries, która w swojej ofercie posiada konkurencyjny produkt ArtClay.

Pierwsze metale użyte do produkcji glinek metali to srebro i złoto. W następnych latach rozszerzono gamę produktów na glinki miedzi, brązu. Bill Struve opracował recepturę glinek, które w składzie miały brąz: Bronze Clay® i miedź: Copper Clay(TM).

Ostatnią innowacją w tej dziedzinie było zaadaptowanie techniki glinek metali do druku trójwymiarowego 3D. Zespół Davida Hartkopa stworzył drukarkę 3D The Mini Metal Maker. Jako wkładów drukujących użyto glinek metali².

Rozdział 2

Co wchodzi w skład glinek metali?

Analiza materiałów wchodzących w skład glinek czyli co należy dodać do glinki, żeby była bardziej elastyczna, czy dodatek konserwantów jest konieczny?

Glinki metali czyli materiał używany w technice Metal Clay to mieszanina różnego rodzaju substancji, które nadają jej charakterystycznych właściwości. Najważniejszym składnikiem glinki jest metal. Występuje on w postaci bardzo drobnego proszku. Jego rozdrobnienie ma decydujący wpływ na właściwości glinki. Natomiast od samego rodzaju metalu: czy to jest srebro, miedź czy brąz, zależy sposób postępowania z glinką – przede wszystkim temperatura i czas wypalania, który zależy od właściwości fizykochemicznych metalu – przede wszystkim od temperatury topnienia, oraz warunki wypalania – metale podatne na utlenianie należy wypalać w warunkach ograniczających ten proces. Oprócz metalu w glince znajduje się organiczny wypełniacz, który „zlepia” drobinki metalu i nadaje plastyczne właściwości surowej glince. Producenci dodają także szereg substancji, które mają za zadanie poprawić właściwości plastyczne wyrobu, utrudniają wysychanie glinki, a także takie, które wpływają na procesy fizykochemiczne: obniżają temperaturę topnienia metalu, czy też zabezpieczają przed utlenieniem, dodaje się też substancje mające na celu przedłużyć żywotność glinki.

Podstawowe składniki glinek:

- metal
- wypełniacze organiczne
- konserwanty
- topniki
- gliceryna
- woda
- olejki

Na dalszych stronach monografii zamieszczono ogólny opis poszczególnych składników glinek.

metal

Glinki metali możemy podzielić ze względu na rodzaj metalu użytego, w postaci proszku, do produkcji glinki. Najpopularniejszymi obecnie glinkami są: glina srebrna, miedziana, brązowa oraz złota, zastosowanie znajdują także takie metale jak żelazo czy różnego rodzaju stopy. Dobór metalu z którym można pracować w technice Metal Clay jest podyktowany jego właściwościami: temperatura topnienia – zbyt wysoka uniemożliwia dobre wypalenie produktu, podatność na utlenienie – zbyt duża, szczególnie w bardzo wysokiej temperaturze obniża jakość gotowego wyrobu, a także właściwości użytkowe samego metalu: zarówno złoto i srebro ma niekwestionowane znaczenie w jubilerstwie, biżuteria z miedzi czy żelaza cieszy się mniejszym powodzeniem.

Niezależnie od rodzaju metalu istotnym czynnikiem jest jego postać. W glinkach używa się proszków, a nawet pyłów metali czyli bardzo dobrze rozdrobnionego metalu. Zazwyczaj średnica ziaren metalu nie przekracza 50 mikrometrów. Im mniejsza średnica ziaren tym możliwa jest niższa temperatura wypalania. Dzieje się tak, że temperatura topnienia zależy od rozdrobnienia, ponadto większa ilość drobnych ziaren powoduje, że łatwiej się ze sobą „sklejają” podczas wypalania.

Następny rozdział „Część najważniejsza czyli o metalach” poświęcono dokładniejszemu opisaniu poszczególnych metali które używa się w glinkach. Zamieszczono opis właściwości fizykochemicznych, sposoby otrzymywania, a także zastosowanie poszczególnych metali i ich stopów.

wypełniacze organiczne

Wypełniacz to substancja, która ma za zadanie „sklejenie” suchego pyłu metalicznego, dzięki czemu nadaje glince elastycznej i plastycznej formy i umożliwia formowanie wyrobów. Jako wypełniacze stosowane są związki organiczne, które tworzą roztwory wodne o stosunkowo dużej lepkości. Podczas wypalania spalają się niemal całkowicie. Organiczny wypełniacz jest spoiwem łączącym drobiny metalu i nadającym charakterystyczne właściwości plastyczne glinkom metali.

Zastosowanie mają głównie pochodne celulozy, większość z nich są to substancje używane w przemyśle spożywczym, są więc bezpieczne dla zdrowia oraz niegroźne dla środowiska naturalnego.

Najczęściej stosowane substancje:

- metyloceluloza
- karboksymetyloceluloza
- skrobia
- alkohol poliwinylowy

Literatura podaje także możliwość wykorzystania innych wypełniaczy, na przykład mąki pszennej.³

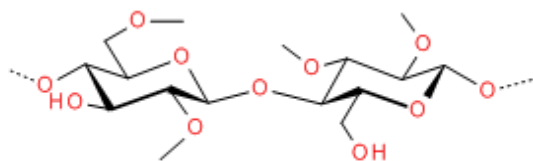
Ceny wypełniaczy, w porównaniu do cen metalu, są niewielkie, wahają się, w zależności od dostawcy i rodzaju wypełniacza od 0,60zł do 16zł za 100g. Przybliżone ceny wypełniaczy (stan: lipiec 2015):

Wypełniacze różnią się między sobą przede wszystkim konsystencją, zdolnością do zlepiania cząstek metalu, trwałością, właściwościami plastycznymi i właściwościami po wysuszeniu produktu. Ilość użytego wypełniacza ma bezpośrednie przełożenie na wielkość skurczu produktu podczas wypalania: im więcej wypełniacza, tym po wypaleniu mniejsza masa otrzymanego elementu. Wielkość skurczu waha się od 5% do nawet 30%. Konsystencja wypełniacza warunkuje jego zastosowanie w danej postaci glinki. Do glinki w bloku można zastosować wszystkie wymienione wypełniacze, natomiast przy produkcji glinki w paście stosuje się przede wszystkim metylocelulozę oraz inne pochodne celulozy.

metryloceluloza

Metyloceluloza czyli eter metylowy celulozy jest to biały hydrofilowy proszek. W literaturze pod terminem „metryloceluloza” określa się niekiedy ogólnie estry celulozy.⁴

Metyloceluloza wykazuje właściwości hydrofilowe. Jest stosunkowo dobrze rozpuszczalna w wodzie – tworzy roztwór o wysokiej lepkości.



Rysunek 2 Wzór metylocelulozy

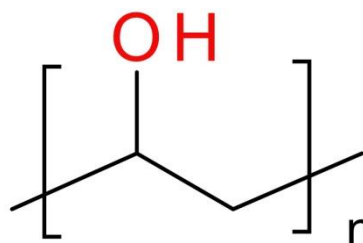
Charakteryzuje się niską reaktywnością. Nie jest toksyczna. Metyloceluloza znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym jako zagęszczacz i emulgator (E461). W medycynie jest stosowana jako środek przeczyszczający.

Stosuje się jako dodatek do zapraw klejowych i budowlanych poprawiający jej właściwości użytkowe i reologiczne, zwiększa retencję wody w zaprawie, przez co zapewnia odpowiednie warunki wiązania i twardnienia spoiwa.⁴⁻⁷

poli(alkohol winylowy) PVA

Poli(alkohol winylowy) w literaturze często opisywany skrótami: PVA, PVAL oraz PVOH, to polimer winylowy o wzorze ogólnym: $[-CH_2-CH(OH)-]_n$. Mianem PVA nazywamy też kopolimery poli(alkoholu winylowego) z octanem winylu o małej zawartości grup octanowych.

Poli(alkohol winylowy) jest bezwonny, nie posiada także smaku. Produkowany jest w postaci białego lub beżowego proszku. Poli(alkohol winylowy) rozpuszcza się w wodzie, nieznacznie rozpuszcza się w alkoholu etylowym, ale zupełnie nie rozpuszcza się w innych rozpuszczalnikach organicznych.



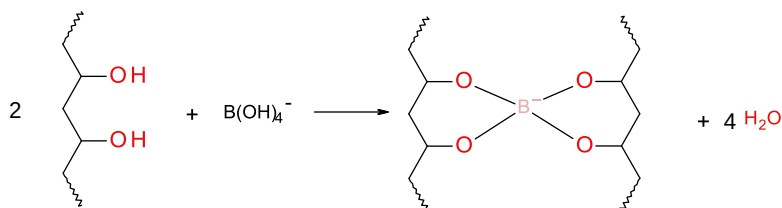
Rysunek 3 Wzór poli(alkoholu winylowego)

Dzięki obecności grup wodortlenowych PVA wykazuje dużą reaktywność chemiczną. Dość łatwo może on ulegać reakcjom estryfikacji, halogenowania, odwodnienia, eteryfikacji czy acetylowania.

Temperatura zeszklenia PVA wynosi ok. 80°C. Dalsze ogrzewanie prowadzi do wewnątrz- i międzycząsteczkowych reakcji powodujących zmiany w strukturze polimeru.

PVA otrzymuje się przez hydrolizę octanu, a nie przez polimeryzację, ponieważ alkohol winylowy jest związkiem nietrwałym, ulegającym przegrupowaniu do aldehydu octowego. Po raz pierwszy został otrzymany w 1924 roku przez Hermanna and Haehne'a przez hydrolizę octanu poliwinylu w etanolu w obecności wodorotlenku potasu. Na skalę przemysłową poli(alkoholwinylowy) otrzymuje się w procesie ciągłym z octanu poliwinylu. PVA można także otrzymać w wyniku jonowej polimeryzacji aldehydu octowego, prowadzonej w niskich temperaturach, jednak ta metoda nie ma zastosowania praktycznego.

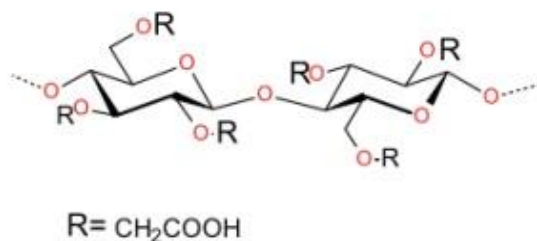
W obecności jonów boranowych dochodzi do sieciowania i gwałtownego wzrostu lepkości roztworu. Proces żelowania PVA polega na łączeniu łańcuchów PVA jonami boranowymi poprzez wytworzenie wiązań wodorowych bądź kowalencyjnych. W wyniku procesu zmienia się konsystencja z płynnej w galaretowatą – powstaje hydrożel.



Hydrożele mają szerokie zastosowanie, mogą służyć jako materiały termochromowe – w wyniku zmiany pH pod wpływem temperatury może zmienić się kolor indykatora rozpuszczonego w hydrożelu.⁸⁻¹⁰

karboksymetyloceluloza

Karboksymetyloceluloza (Carboxymethylcellulose – CMC) to półsyntetyczna pochodna celulozy otrzymana przez przyłączenie do jednej z reszt hydroksylowych glukopiranozy grupy karboksymetylowej ($-CH_2COOH$). Karboksceluloza należy do polimerów anionowych, jest najbardziej powszechnym estrem celulozy, rozpuszczalnym w wodzie. Zwiększa lepkość cieczy, więc stabilizuje zawiesiny cząstek stałych w cieczach, ma ponadto właściwości higroskopijne.



Rysunek 4 Wzór karboksymetylocelulozy

Często używana w postaci soli sodowej. W przemyśle spożywczym wykorzystywana jest jako środek zagęszczający, wypełniacz bądź emulgator (oznaczana jest symbolem E466). W przemyśle farmaceutycznym wykorzystywana jest jako lepiszcze przy granulacji na mokro w postaci wodnego roztworu soli sodowej (stężenie: od 2% dop 6%). A także w postaciach leków o przedłużonym działaniu, przy wyrobie maści, jako substancja pomocnicza w produkcji preparatów do iniekcji oraz jako podłoże hydrożelowe. W medycynie estetycznej usieciowana postać karboksymetylocelulozy znalazła zastosowanie jako wypełnienie w zabiegach wolumetrycznych, wykazując szereg właściwości lepszych niż stosowany popularnie kwas hialuronowy.

skrobia

Skrobia to najczęściej stosowany polisacharyd w przemyśle. Występuje jako materiał zapasowy w nasionach, korzeniach, bulwach i innych częściach roślin. Stosuje się głównie skrobię z kukurydzy, manioka, pszenicy, ziemniaków i owsa. Skrobia składa się z merów glukozy połączonych wiązaniami α -glikozydowymi. Skrobia to biopolimer złożony z dwóch polisacharydów amylozy amylopektyny. Czysta skrobia jest białą, semikrystaliczną

substancją bez smaku i zapachu. Nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, z gorącą tworząc kleik skrobiowy.

Kształt i wielkość ziaren skrobi zależy od jej botanicznego pochodzenia, ziarna mogą przybrać kształt kulisty, owalny bądź wielościenny, wielkość ziarna waha się od 2 do 100µm. Skrobia jest stosowana jako środek zagęszczający i żelujący.

konserwanty

Wielu producentów zaleca przechowywanie glinek w lodówce przede wszystkim ze względu na zachowanie właściwości plastycznych glinki, ale również z uwagi na możliwość pojawienia się pleśni. Do niektórych glinek nie są dodawane konserwanty, a pojawiająca się w niektórych warunkach pleśń, według informacji producenta, nie zmienia właściwości glinki, a ponieważ w piecu ulega całkowitemu wypaleniu nie ma również żadnego wpływu na jakość gotowego wyrobu. Niemniej praca z glinkami, na których pojawił się grzyb nie jest zbyt komfortowa, dlatego w skład niektórych glinek wchodzi również substancje konserwujące. W przypadku glinek przygotowywanych bezpośrednio przed użyciem nie ma potrzeby stosowania konserwantów. Jako środki konserwujące stosuje się głównie takie związki jak kwas octowy, benzoosan sodu czy formalina.

kwasy octowe

Kwas octowy czyli etanowy jest jednym z prostych kwasów organicznych o wzorze ogólnym CH_3COOH . Jest to bezbarwna ciecz o charakterystycznym zapachu. Temperatura topnienia kwasu octowego wynosi około 16°C , ponieważ czysty związek chętnie tworzy kryształy wyglądem przypominające lód to nazywany jest lodowatym kwasem octowym. Barwi płomień na niebiesko. Stosowany jest jako dodatek do żywności (E260). Jako produkt naturalny – w postaci skwaśniałego wina lub soku – stosowany jest od wieków. Jako ocet winny czyli rozcieńczony wodny roztwór CH_3COOH jest cenioną przyprawą kulinarną. Powstaje w wyniku bakteriologicznego utlenienia alkoholu etylowego. Do celów spożywczych kwas octowy otrzymuje się wykorzystując bakterie. Kwas octowy ma ogromne zastosowanie w przemyśle – jego światowa produkcja przekracza 4 mln ton rocznie. Wykorzystywany jest głównie do wytwarzania estrów. Na skalę przemysłową otrzymuje się go przez karbonylowanie metanolu bądź bezpośrednie utlenienie węglowodorów (np. etan, butan, buteny, benzyna).¹¹

benzoosan sodu

Sól sodowa kwasu benzoowego $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$. Stosowany jest głównie jako konserwant żywności (E211). Ma właściwości bakteriostatyczne i fungistatyczne, hamuje rozwój drożdży, pleśni oraz bakterii. Znajduje zastosowanie również w medycynie – ma działanie odkażające i wykrztuśne. W pirotechnice stosuje się go jako składnik mieszanin świeczących, dzięki obecności atomu sodu barwi płomień na żółto.¹¹

formalina

Formalina to wodny nasycony (ok. 35–40%) roztwór formaldehydu (aldehydu mrówkowego HCHO). Ma postać bezbarwnej cieczy o drażniącym zapachu. Często stosuje

się dodatek alkoholu jako stabilizatora (zapobiega polimeryzacji formaliny). Formalina znajduje zastosowanie przy produkcji papieru, w przemyśle chemicznym, tworzyw sztucznych czy gumy. W medycynie rozcieńczony roztwór stosowany jest jako środek antyseptyczny, odkażający i przeciwpotny, a stężony służy do wypalania brodawek i cyst. Formalinę stosuje się do konserwacji i przechowywania preparatów biologicznych, a także do konserwacji obrazów zawierających w farbach substancje białkowe.

topniki

Topnik czyli odtleniacz to substancja która oczyszcza chemicznie powierzchnię łączonych metali przez co ułatwia lutowanie. W procesie lutowania topniki spełniają trzy funkcje:

- usuwają tlenki i inne zanieczyszczenia z lutowanych powierzchni

$$\text{tlenek metalu} + \text{kwask} \rightarrow \text{sól} + \text{woda}$$
- zapobiegają powstawaniu nowych tlenków podczas lutowania poprzez odcięcie kontaktu z powietrzem
- ułatwiają topnienie i zwiększają płynność lutu

W przypadku glinok metali oprócz zapobiegania utlenianiu ułatwiają też wiązanie glinki. W tym celu mogą być używane (najczęściej w postaci roztworu w alkoholu izopropylowym):

- kalafonia
- boraks
- chlorek amonu
- gotowe mieszanki do lutowania

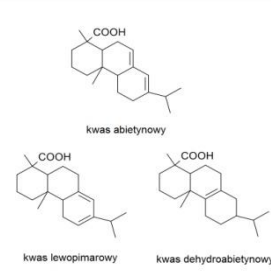
kalafonia

Miękka żywica pochodzenia naturalnego. Słowo kalafonia pochodzi od „kolophonía” greckiej nazwy kolonii jońskiej Kolofon. Jest to mieszanina nierozpuszczalnych w wodzie, nietlonych związków organicznych, są to przede wszystkim terpenoidy oraz związki fenolowe. Głównymi składnikami są: kwas abietynowy, lewopimarowy i kwas dehydroabietynowy. Wzory kwasów żywicznych, będących składnikami kalafonii, przedstawiono w tabeli (Tabela 1).

Kalafonie otrzymuje się przez oddestylowanie terpentyny z żywicy z drzew iglastych (*Pinus silvestris*, *Pinus halapensis*, *Pinus eliotii*, *Pinus aristata*). Jest to kruche ciało stałe, łamliwe, półprzezroczyste o barwie żółtej lub ciemnopomarańczowej. Posiada charakterystyczny żywiczny zapach.

Znajduje także zastosowanie w farmaceutyce jako składnik receptur aptecznych. Służy także do nacierania włosów smyczkowego w celu zwiększenia jego przyczepności do strun. Dawniej stosowany był przez sportowców do nacierania dłoni (piłka ręczna) i obuwia (balet) w celu zwiększenia przyczepności. Kalafonia może być stosowana jako środek do szklenia leków i gumy do żucia (dodatek do żywności oznaczony symbolem E915). Kalafonia jest składnikiem farb poligraficznych, lakierów,

Tabela 1 Właściwości kalafonii

Właściwości kalafonii	
wzór	
nazwa	• kalafonia
CAS	• 8050-09-07
E	• E915
T _{topnienia}	• 80-110 °C
T _{zapłonu}	• od 180 °C
gęstość	• 1,07 – 1,09 g/cm ³

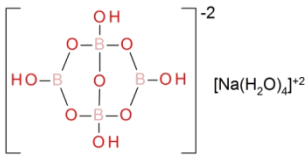
pokostów, mydeł, laku, tworzyw sztucznych, gumy. Rozpuszczoną w alkoholu kalafonię można stosować jako lakier do zabezpieczania przed utlenianiem i ułatwienia lutowania płytek drukowanych wykonanych domową metodą.

boraks

Boraks czyli czteroboran sodu to nieorganiczny związek – sól sodowa kwasu borowego. Dla uproszczenia podaje się wzór: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, jednak jego struktura w rzeczywistości jest trochę inna. Cząsteczka boraksu składa się z hydroksyanionu $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ i oktaedrycznego kationu: $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. Aniony połączone są za pomocą wiązań wodorowych w łańcuchy. Kationy łączą się w ten sposób, że sąsiadujące ze sobą jednostki mają po dwie cząsteczki wspólne – na jeden jon sodu przypadają średnio cztery cząsteczki wody. Najbardziej zbliżony do rzeczywistego wzór boraksu to: $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$.¹²

Boraks tworzy duże bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się w wodzie. Boraks, podobnie jak inne związki boru, barwi płomień na zielono. W przyrodzie występuje jako minerały: boraks rodzimy, tinkalkonit oraz kernit. Boraks znajduje zastosowanie w przemyśle szklarskim, jako dodatek do masy szklanej, a także do wyrobu szkliv w porcelanie i emalii. Wykorzystuje się w chemicznej analizie jakościowej do identyfikacji kationów metali – wykorzystując fakt, że stopiony boraks rozpuszcza z charakterystycznym zabarwieniem tlenki metali ciężkich. Drobne ilości badanej substancji wytapia się na druciku platynowym, razem z tzw. perłą boraksową i na podstawie barwy identyfikuje skład próbki.^{12,13} Stopionego boraksu używa się także do oczyszczania powierzchni metalicznych w procesie lutowania. Boraks dzięki swoim antyseptycznym właściwościom jest składnikiem preparatów przeciwgrzybiczych. Często jest wykorzystywany w domowych środkach chemicznych (preparaty do czyszczenia, proszki, pasty, wybielacze, środki dezynfekujące, środki usuwające zapach), preparatach odstraszających insekty (mrówki, rybiki, osy, itd.).

Tabela 2 Właściwości boraksu

Właściwości boraksu	
wzór	
nazwa	• boraks, czteroboran sodu
CAS	• 1303-96-4
M	• 201,22g/mol
wzór	• $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
E	• E285
T _{topnienia}	• 742 °C
T _{wrzenia}	• 1575 °C
gęstość	• 1,07 – 1,09 g/cm ³

chlerek amonu

Chlerek amonu to sól kwasu solnego i amoniaku. Jest to związek nieorganiczny. Występuje naturalnie jako rzadki minerał salmiak rodzimy. Jest najstarszą znaną solą amonową.

Chlorek amonu występuje pod postacią białego proszku lub tworzy bezbarwne kryształy – najczęściej o kształcie ośmiościanów. W wyniku sublimacji tworzy skupiska cienkich włóknistych kryształów¹².

Po raz pierwszy został otrzymany, z wielbłądiego łajna, w czasach starożytnych. Nazwa salmiak (jak i nazwa otrzymywanego z niej amoniaku) pochodzi od wyrażenia "sól Ammona" czyli sól boga starożytnych Egipcjan – salmiak miał być po raz pierwszy otrzymany niedaleko świątyni Jowisza Ammona w Libii w roku 332 p.n.e.¹⁴

Obecnie salmiak jest otrzymywany w reakcji zobojętniania kwasu solnego amoniakiem:

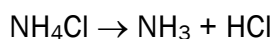


W przemyśle jest produktem ubocznym przy produkcji sody metodą Solvaya¹².

Chlorek amonu znajduje zastosowanie jako źródło azotu w nawozach (co odpowiada 90% światowej produkcji chlorku amonu)¹⁵. Salmiak używa się

także jako elektrolit w suchych ogniwach Leclanchégo. Stosuje się go również jako lek wykrztuśny, dodatek do pasz dla bydła, a także jako składnik szamponu. W produktach spożywczych jest używany jako środek spulchniający i konserwujący E510.

Chlorek amonu łatwo rozpuszcza się w wodzie. Tak jak pozostałe sole amonowe w roztworach wodnych ulega hydrolizie, a pod wpływem temperatury łatwo ulega rozkładowi¹³:



Termiczny rozkład chlorku amonu znalazł zastosowanie przy oczyszczaniu grotów lutownic oraz powierzchni metali.

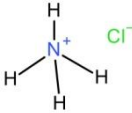
Chlorek amonu służy jako topnik podczas przygotowywania metali do powlekania cyną, galwanizowania lub lutowania. Służy także do oczyszczania powierzchni przedmiotu w wyniku reakcji z tlenkami metalu na powierzchni. Jest składnikiem past do lutowania.

płyny do lutowania

Płyny do lutowania czyli tzw. lutówki i płyny osłonkowe to mieszaniny substancji służące do lutowania metali. Zabezpieczają powierzchnie wyrobów przed utlenianiem, a także ułatwiają rozprowadzanie stopionego metalu.

Na rynku istnieje wiele preparatów tego typu, mimo zbliżonych nazw każdy producent podaje inny skład preparatów. Najczęściej są to wodne lub alkoholowe roztwory związków boru (boraksu, kwasu borowego lub kwasu fluoroborowego). W tabeli (Tabela 4) przedstawiono właściwości i skład przykładowych płynów do lutowania dostępnych na rynku.

Tabela 3 Właściwości chlorku amonu

Właściwości chlorku amonu	
wzór	
nazwa	• chlorek amonu, salmiak
CAS	• 12125-02-9
M	• 53.49g/mol
wzór	• NH ₄ Cl
E	• E510
T _{topnienia}	• 335-340 °C (sublimacja)
T _{wrzenia}	• 520 °C
gęstość	• 1,5256 g/cm ³

Gotowe płyny do lutowania można dodawać do glinek metali w celu zmniejszenia temperatury topnienia oraz poprawienia właściwości produktu na późniejszym etapie obróbki (np. lutowania).

Tabela 4 Właściwości skład płynów do lutowania

nazwa	płyn osłonowy i lutowka	płyn do lutowania	LUTÓWKA	FLUOREN	ADBECK	Fluxe Fluoron
producent	AG_AU Duber	AG_AU Duber	MASKI	MASKI	MASKI	Wieland Edelmetalle GmbH
stan skupienia	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz
barwa	bezbarwna	różowa	zielona	żółta	bezbarwna	żółta
pH	bd	bd	6-7	4-6	5	8
temperatura zapłonu	bd	bd	niepalny	niepalny	425	niepalny
gęstość	bd	bd	1,032g/cm ³	1,039 g/cm ³	1,002 g/cm ³	1,13 g/cm ³
lotność	bd	bd	dobra	dobra	dobra	bd
lepkość	bd	bd	średnia	średnia	średnia	bd
rozpuszczalność w wodzie	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra
rozpuszczalność w rozp. organicznych	bd	bd	średnia	średnia	średnia	bd
skład						
woda			+	+		
alkohol metylowy	43-44				+	
węglan amonu	-	1-2%				
tetraboran sodu	7-8%	18-20%			+	10-25%
Empilan KP 7	1-2%					
boraks			+	+		
kwask fluoroborowy				2%		
kwask fosforowy				+		1-5%
kwask borowy			+			5-10%
amoniak						<1%
bd-brak danych						

Głównymi składnikami lutówki są związki boru (sole i kwasy), często jest to mieszanina różnych topników. Występuje w postaci cieczy gotowej do użycia, więc stanowi wygodną formę do zastosowania zarówno w procesie lutowania jak i przy produkcji glinek metali.

Tabela 5 Właściwości składników lutówki

nazwa	węglan amonu	tetraboran sodu	Empilan KP 7	kwask fluoroborowy
wzór	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$ syntetyczny alkohol C12- C14 oksyetylenowany 7 molami tlenu etylenu	HBF_4
stan skupienia	ciało stałe, krystaliczne	ciało stałe	ciecz	ciecz
barwa	bezbarwna	bezbarwna	bezbarwna	bezbarwna lub żółtawa
CAS	506-87-6	1303-96-4	66455-14-9	16872-11-0
M	96,09g/mol	201,22 g/mol		87,81 g/mol
T_{topnienia}	58 °C	742 °C	11-25 °C	-78 °C
T_{wrzenia}	-	1575 °C	260 °C	130 °C
gęstość	1,50 g/cm ³	2,367 g/cm ³	0,97g/cm ³	1,38 g/cm ³

Inne składniki

W skład gliniek metali wchodzi jeszcze inne składniki o różnorodnym przeznaczeniu. Dodatki te mają najczęściej za zadanie poprawę właściwości użytkowych glinki, albo stanowią rozpuszczalniki dla innych substancji. Charakterystykę najważniejszych z nich przedstawiono poniżej.

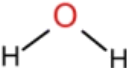
woda

Woda to najpopularniejszy rozpuszczalnik, jest składnikiem wszystkich organizmów żywych. W warunkach normalnych jest bezbarwną cieczą, łatwo rozpuszcza polarne związki, nie miesza się z rozpuszczalnikami organicznymi.

Cząsteczka wody składa się z dwóch atomów wodoru i jednego atomu tlenu, jest nieliniowa, wiązania wodór-tlen-wodór tworzą kąt ok. 105° . Wiązania H-O są silnie spolaryzowane – woda ma trwały moment dipolowy czyli jest polarna.

Nie ma praktycznie dziedziny życia w które, choćby pośrednio, nie byłaby potrzebna woda. Woda, w postaci mórz i oceanów, pokrywa 3/4 powierzchni kuli ziemskiej, występuje także w postaci śródlądowych i podziemnych zbiorników wodnych, a także jako para wodna w atmosferze. Stanowi nawet do 90% zawartości organizmów żywych. Do celów laboratoryjnych oczyszcza się wodę za pomocą destylacji. W celu otrzymania wody o najwyższej czystości proces ten przeprowadza się w aparaturze kwarcowej, platynowej lub srebrnej. Przy produkcji gliniek metali zaleca się używanie wody destylowanej ponieważ zawarte w wodzie kranowej składniki (sole mineralne, związki chloru), mogą reagować z innymi składnikami glinki.¹²

Tabela 6 Właściwości wody

Właściwości wody	
wzór	
nazwa	• woda
CAS	• 7732-18-5
M	• 18.02 g/mol
wzór	• H_2O
$T_{\text{topnienia}}$	• 0°
T_{wrzenia}	• 100°
gęstość	• 0.999g/cm^3

metanol

Alkohol metylowy czyli metanol to najprostszy alifatyczny alkohol o wzorze CH_3OH . Jest to bezbarwna ciecz o charakterystycznym zapachu. Spala się bladoniebieskim płomieniem. Jest silnie trujący dla człowieka, dawka 8-12g powoduje ślepotę, większe dawki – śmierć. Jest niebezpieczny, ponieważ łatwo pomylić go z alkoholem etylowym. Z wodą miesza się

w każdym stosunku, przy czym rozpuszczaniu w wodzie towarzyszy zmniejszenie objętości mieszaniny i podwyższenie jej temperatury, podobnie z alkoholem etylowym i eterem.

Został odkryty w 1661 roku przez Roberta Boyle'a. Pierwotnie alkohol metylowy otrzymywany był przez destylację rozkładową drewna, obecnie otrzymuje się go z gazu syntezowego czyli mieszaniny tlenku węgla CO i wodoru H₂, dwiema metodami: ICI i Lurgi. Metanol jest używany jako rozpuszczalnik i surowiec do otrzymywania między innymi: barwników, aldehydu mrówkowego, chlorku metylenu, tworzyw sztucznych. Stosowany jako paliwo lub składnik paliwa w silnikach spalinowych i ogniwach paliwowych DMFC.

W glinkach metali służy przede wszystkim jako rozpuszczalnik substancji pomocniczych. Ponieważ jest używany w bardzo małych ilościach nie stanowi większego zagrożenia.

Tabela 7 Właściwości metanolu

Właściwości wody	
wzór	H ₃ C—OH
nazwa	• alkohol metylowy
CAS	• 67-56-1
M	• 32.04 g/mol
wzór	• CH ₃ OH
T _{topnienia}	• -98 °C
T _{wrzenia}	• 64-65 °C
gęstość	• 0.792 g/cm ³

gliceryna

Nazwa systematyczna gliceryny to propano-1,2,3-triol, jest to najprostszy, trwały alkohol trójwodorotlenowy. Związek należy do grupy cukroli (alkoholi cukrowych) czyli związków, które zawierają po jednej grupie wodorotlenowej przy każdym atomie węgla. Ogólny wzór cukroli to C_nH_{n+2}(OH)_n. Gliceryna to bezbarwna ciecz o słodkim smaku i dużej lepkości, miesza się z wodą i alkoholem etylowym.

Głównym źródłem gliceryny w przemyśle są tłuszcze roślinne i tłuszcze zwierzęce. W wyniku reakcji z roztworami zasad tłuszcze ulegają hydrolizie do gliceryny i mydeł. Gliceryna powstaje także jako produkt uboczny w reakcji transestryfikacji wykorzystywanej do produkcji biodiesla.



Rysunek 5 Gliceryna

produkcji materiałów wybuchowych (w procesie estryfikacji powstaje nitrogliceryna), a

Tabela 8 Właściwości gliceryny

Właściwości gliceryny	
wzór	<chem>OCC(O)CO</chem>
nazwa	• propano-1,2,3-triol, gliceryna
CAS	• 56-81-5
M	• 92,09g/mol
T _{topnienia}	• 18-20 °C
T _{wrzenia}	• 290 °C
gęstość	• 1.2589kg/m ³

Gliceryna jest stosowana przy produkcji produktów kosmetycznych (np. kremy, pomadki). Oprócz zdolności do homogenizowania składników produktów kosmetycznych ma też właściwości nawilżające skórę. Jest ważnym surowcem do syntezy wielu różnorodnych związków chemicznych. Gliceryny używa się do

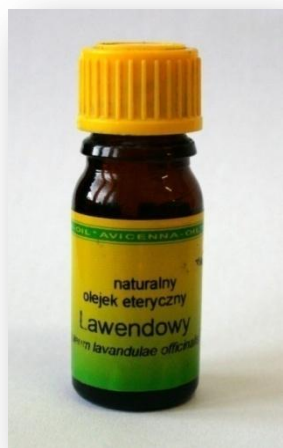
także w garbarstwie (wysusza skórę dzięki silnym właściwościom higroskopijnym), wykorzystywana jest do produkcji: barwników, płynów hamulcowych i chłodniczych, żywic lakowych i epoksydowanych.^{16,17}

Gliceryna szybko pochłania wilgoć, przez co zmniejsza podatność na szybkie wysychanie, spowalnia utlenianie, ułatwia obróbkę gliny.

olejki eteryczne

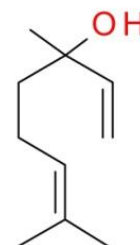
Obok gliceryny zastosowanie, jako dodatek do glin, znajdują również olejki eteryczne. Są to lotne substancje, mają przyjemny zapach, ułatwiają pracę z gliną czyniąc ją miększą i bardziej elastyczną. Ponadto powodują spowalnianie utleniania metalu. Zazwyczaj stosuje się niewielkie ilości olejków (ok. 1 kropli na porcję), nadmiar olejku może zmniejszyć wytrzymałość gotowego produktu.

Zastosowanie ma głównie olejek lawendowy (również jako ekstrakt alkoholowy), można także stosować oliwę z oliwek.



Rysunek 6 Olejek eteryczny

Olejek lawendowy jest pozyskiwany głównie z lawendy wąskolistnej (*Lavandula angustifolia*), najczęściej z kwiatów wraz z łodygą. Aby wydobyć olejek z rośliny stosuje się dwie metody: destylację z parą wodną lub ekstrakcją. Najczęściej używa się rozwiniętych kwiatów, wraz z łodygami, a nie całej rośliny. W pierwszej metodzie, przez naczynie z rozdrobnionymi kwiatami wraz z łodygą przepuszcza się gorącą parę wodną – wydobywa się w ten sposób olejki z rośliny. Lotne związki, wraz z parą wodną skrapla się. Druga metoda polega na ekstrakcji czyli wymyciu olejków roślinnych przez rozpuszczalniki organiczne, a następnie



Rysunek 7 Wzór chemiczny linalolu.

odparowaniu rozpuszczalnika.

Olejek lawendowy składa się przede wszystkim z octanu linalilu i linalolu. Linalol to alkohol terpenowy o przyjemnym, kwiatowym zapachu z nutką cytrynową i terpenową. Może być wytwarzany wieloma sposobami: stosuje się zarówno związki chemiczne pochodzące z przeróbki ropy naftowej, jak i te wyodrębniane z surowców naturalnych. Najważniejsi producenci linalolu są firmy: BASF, Renessenz, Prinova, DSM Nutritional i Takasago. Zarówno linalol jak i octan linalolu wykorzystywane są jako składniki kompozycji zapachowych w wielu produktach, szczególnie w mydłach i detergentach.¹⁸

Rozdział 3

Część najważniejsza czyli o metalach

Rozdział zawiera opis metod otrzymywania proszków metali, a także zbiór właściwości fizykochemicznych poszczególnych metali używanych do produkcji glinek. Przedstawiono metody oznaczania zawartości stopów w wyrobach.

Ile jest srebra w srebrze?

Metale używane do produkcji biżuterii to najczęściej stopy metali czyli jednorodne mieszaniny różnych metali. W ich składzie zdecydowaną większość stanowi metal szlachetny (srebro, złoto) dodatek innych metali (np. miedź, cynk) ma na celu zwiększenie trwałości gotowych wyrobów, ich wytrzymałości, twardości i elastyczności. Ze względu na właściwości fizykochemiczne srebra czy złota przedmioty wykonane z czystych metali były by zbyt miękkie i znacznie mniej trwałe niż wykonane ze stopu. Ponieważ metale o różnym stopniu czystości różnią się między sobą dość znacznie ceną, wyroby z metali szlachetnych mają określony skład i zawsze podana jest informacja o zawartości metalu w stopie.

Pierwsze próby sprawdzania czystości metali szlachetnych, przede wszystkim złota, oparte były na próbach, które tylko w przybliżony sposób mówiły o czystości metalu. Złoto sprawdzano tak zwaną próbą ogniową. Jeżeli złoty przedmiot po silnym wyprażeniu nie zmieniał barwy ani nie tracił na wadze znaczyło to, że był wykonany z czystego złota. Jeżeli barwa złota podczas prażenia stawała się jaśniejsza to metal zawierał dodatek srebra, jeżeli ciemniał to oznaczało, że zawiera ołów. Kiedy powierzchnia robiła się szorstka i twarda to wskazywało to na zawartość miedzi i cyny.¹⁹

Obecnie sposób analizowania i oznaczania składu stopu – czyli tak zwana próba – jest ściśle określona w rozporządzeniu Ministra Gospodarki w sprawie wyrobów z metali szlachetnych.²⁰

Próba probiercza to sposób określenia zawartości metalu szlachetnego w stopie wyrażonej w promilach. Rozporządzenie ustala próby dla poszczególnych metali. I tak na przykład próba 0 czyli 0,999 oznacza 99,9% czystego złota w wyrobie, próba 6 czyli 0,333 to 33,3% czystego złota w wyrobie. Zestawienie określonych prób przedstawiono w tabeli (Tabela 9). Inną metodą określenia składu złota jest karat (ct), jest jednocześnie miarą czystości złota. Czyste złoto zostało oznaczone jako 24-karatowe. 1 karat jest

równoważny 1/24 części czystego złota. Przykładowo jeżeli wyrób jest 12-karatowy to zawiera 50% (12/24) złota (czyli ma próbę 0,500).

Tabela 9 Popularne próby probiercze metali szlachetnych wraz z przykładami zastosowań

karaty	złoto	srebro	platyna	pallad
24	999 próba 0 czysty metal	999 czysty metal	999 czysty metal	999 czysty metal
	990 standard złota lokacyjnego zastosowanie w elektronice			
23	960 próba 1			
	950		950 popularna forma na biżuterię	
	925	925 światowy standard, minimalna próba przy wyrobie biżuterii		
22	916 inny popularny standard złota lokacyjnego szykowna biżuteria			
21	875 próba używana przy wyrobie biżuterii	875		
			850	850
20	833			
		830		
	800	800 powszechna próba wyrobów użytkowych minimalna próba srebra w krajach zachodniej Europy przy produkcji kopert zegarków kieszonkowych		
18	750 próba 2			
16	666 próba używana jedynie w dentystyce			
14	585 próba 3 popularny standard złota użytkowego			
	500 próba 4			500
9	375 próba 5 dopuszczalne minimum w Kanadzie			
8	333 próba 6 dopuszczalne minimum w Meksyku			

Wyroby z metali szlachetnych posiadają oznaczenia informujące o ich składzie. Graficzna postać cech probierczych jest ściśle określona w Rozporządzeniu. Na znaku pobierczym możemy znaleźć informacje o rodzaju metalu z którego zrobiony jest produkt, jego próbie oraz urzędzie probierczym gdzie została nadana próba.



Rysunek 8 Cecha probiercza.

Cecha probiercza jest znakiem urzędowym, prawo do jej nadawania mają urzędy probiercze, na każdej próbie jest oznaczenie urzędu probierczego, który ją wystawił. Następujące litery określają oznaczenie urzędów probierczych:

- K – Okręgowy Urząd Probierczy w Krakowie;
- W – Okręgowy Urząd Probierczy w Warszawie.
- H – Wydział Zamiejskowy w Chorzowie,
- Z – Wydział Zamiejskowy w Częstochowie,
- P – Wydział Zamiejskowy w Poznaniu,
- V – Wydział Zamiejskowy we Wrocławiu;
- A – Wydział Zamiejskowy w Białymstoku,
- B – Wydział Zamiejskowy w Bydgoszczy,
- G – Wydział Zamiejskowy w Gdańsku,
- Ł – Wydział Zamiejskowy w Łodzi.

Graficzne oznaczenia cech probierczych dla poszczególnych metali przedstawiają rysunki 5-8. Srebro oznacza się znakiem graficznym przedstawiającym kobietę, złoto – rycerza, pallad – psa, a platynę – konia.²⁰



Rysunek 9 Graficzna postać cech probierczych dla wyrobów ze złota.



Rysunek 10 Graficzna postać cech probierczych dla wyrobów ze srebra.



Rysunek 11 Graficzna postać cech probierczych dla wyrobów z platyny.



Rysunek 12 Graficzna postać cech probierczych dla wyrobów z palladu.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki²⁰ do oznaczania prób metali stosuje się metody analityczne lub metodę przybliżoną na kamieniu probierczym. Przy przeprowadzaniu badania wyrobów pomocniczo mogą być stosowane metody fluorescencji rentgenowskiej oraz pomiar gęstości stopu.

Do metod analitycznych, mających zastosowanie w jubilerstwie zaliczamy:

- metodę kupelacji – dla oznaczenia próby stopów złota,
- metodę wagową - dla oznaczenia próby stopów platyny i palladu,
- metodę potencjometryczną, metodę Volharda i metodę Gay Lussaca - dla oznaczenia próby stopów srebra;
- metodę atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP - AES) – w przypadku oznaczenia próby stopów złota, srebra, platyny i palladu

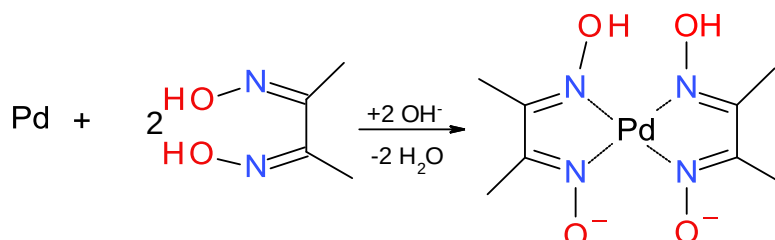
Metoda kupelacji

Metoda kupelacji polega na oznaczeniu wagi czystego złota w stopie. W tym celu wszystkie inne metale (srebro, miedź i cynk), które mogą wchodzić w skład wyrobu usuwa się z próbki, a próbę złota oblicza się ze stosunku masy czystego złota po kupelacji do masy użytej próbki.

Do próbki dodaje się określoną ilość srebra i ołowiu, a próbkę ogrzewa się przez ok. pół godziny w piecu muflowym w temperaturze powyżej 1000°C. Próbka znajduje się w specjalnym, porowatym tygielku (kupelka magnezytowa), w którą wsiąkają powstałe tlenki metali nieszlachetnych ze stopu oraz tlenek ołowiu. W kupelce pozostają ziarna złota i srebra. Srebro roztwarza się w roztworze kwasu azotowego(V), a złoto suszy się i waży na wadze analitycznej.

Metoda wagowa

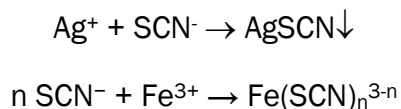
Metoda służy do oznaczania platyny i palladu w próbce, polega na rozтворzeniu próbki w wodzie królewskiej, a następnie strąceniu platyny w postaci heksachloroplatynianu(IV) amonu $[\text{NH}_4]_2[\text{PtCl}_6]$ lub zredukowaniu platyny za pomocą chlorku rtęci(I) Hg_2Cl_2 . W przypadku stopów palladu strąca się osad przez dodanie dwumetyloglikosymu. Zawartość metalu oblicza się z masy otrzymanego osadu w porównaniu do masy próbki użytej do badania.



Metody wagowe (grawimetryczne) zaliczają się do metod czasochłonnych i dość uciążliwych w wykonaniu. Ze względu na dużą liczbę etapów i czynności laboratoryjnych (strącanie, sączenie, prażenie) wzrasta prawdopodobieństwo popełnienia błędu.

Metoda Volharda

Metoda Volharda jest metodą miareczkową. Badaną próbkę rozтворя się w kwasie azotowym(V). Następnie roztwór miareczkuje się rodankiem amonu NH_4SCN w obecności jonów żelaza Fe^{3+} jako wskaźnika. W pierwszej kolejności wytrąci się osad rodanku srebra, o zakończeniu reakcji będzie świadczyć utworzony, krwistoczerwony, kompleks rodanku żelaza.



Metoda potencjometryczna

W podobny sposób co metodą Volharda bada się próbę stopu metodą potencjometryczną. Sposób ten jest prosty i szybki, a opiera się na rozpuszczeniu próbki stopu w kwasie azotowym(V). Różnica polega tylko w zastosowanym do badania roztworze (rodanku amonowego w metodzie miareczkowej i bromku potasu w metodzie potencjometrycznej). Wprowadzenie metody miareczkowej rozszerzyło możliwości badawcze stopów srebra i wpłynęło na zobiektywizowanie oraz poprawę dokładności wyników.

Metoda przybliżona na kamieniu probierczym.

Jest to jedna z najstarszych metod, była znana już w starożytności. Jest szybka, nie wymaga drogiej aparatury, nie niszczy badanego wyrobu. Kamień probierczy to najczęściej naturalny kamień wykonany z litytu, w kształcie prostopadłościanu o wielkości ok. 5cm. Na kamieniu robi się narys badaną próbką oraz iglicami o znanej próbie. Następnie nanosi się niewielką ilość cieczy probierczej i po określonym czasie porównuje się kolor narysu próbki i iglic – w ten sposób określa się próbę badanego wyrobu. W przypadku srebra często można już określić próbę na podstawie barwy samego narysu. Metodą oznaczać stopy złota z dokładnością 0,002 – 0,005 (w zależności od składu stopu).

Ciecze probiercze mają różny skład w zależności od badanego metalu oraz stopu, który jest oznaczany. W przypadku złota ciecze probiercze składają się z mieszaniny kwasów: azotowego i solnego. Ciecz nr 3, służąca do oznaczania złota o próbie od 530 do 600 w składzie ma także chlorek złota.

Tabela 10 Skład cieczy probierczych do oznaczania złota.²¹

nr cieczy probierczej	oznaczana próba	skład
1	200-400 (Au 8-9 karatowe)	HNO ₃ (1,40g/ml), woda destylowana, 1:1
2	401-500 (Au 12 karatowe)	HNO ₃ (1,40g/ml)
3	530-600 (Au 14 karatowe)	HCl (1,19g/ml) 2,5 ml , chlorek złota (ilość odpowiadająca 18g złota o próbie 0,999), woda destylowana (do 1l)
4	600-700 (Au 16 karatowe)	HCl (1,19g/ml), HNO ₃ (1,40g/ml), woda destylowana, 1:50:75
5	700-800 (Au 18 karatowe)	HCl (1,19g/ml), HNO ₃ (1,40g/ml), woda destylowana, 1:40:15
6	800-900 (Au 20 karatowe)	HCl (1,19g/ml), HNO ₃ (1,40g/ml), 1:20
7	900-990 (Au 22-23 karatowe)	HCl (1,19g/ml), HNO ₃ (1,40g/ml), woda destylowana, 4:3:1

Tą metodą można badać także skład innych metali – stosując cieczy probiercze o różnym składzie.

Tabela 11 Skład cieczy probierczych do oznaczania innych metali²²

	oznaczany metal	skład cieczy
ciecz chromowa	srebro	K ₂ Cr ₂ O ₇ , H ₂ SO ₄ , woda destylowana krwistoczerwony osad – im bardziej intensywny i zbity tym wyższa próba
ciecz srebrowa	srebro	Ag ₂ SO ₄ – 700-900 nasycony roztwór obecność innych metali, brak miedzi, czyste srebro
ciecz jodowa	platyna	KI

Metale w technice Metal Clay

W technice Metal Clay wykorzystuje się metale tradycyjnie wykorzystywane w jubilerstwie. Są to przede wszystkim metale szlachetne: srebro, złoto, miedź, a także stopy metali: brąz, mosiądz, stal. Poniżej omówiono najważniejsze metale i ich stopy wykorzystywane w tej technice pod względem właściwości fizykochemicznych, występowania, sposobu pozyskiwania, a także omówiono zastosowanie metalu i jego związków w innych dziedzinach. Rozdział ma stanowić podręczne kompendium wiedzy na temat substancji używanych w technice Metal Clay.

Klasyfikacja metali

Metale to takie pierwiastki chemiczne, które charakteryzują się obecnością elektronów swobodnych w swojej sieci krystalicznej. Metale i ich stopy, ze względu na różne właściwości fizykochemiczne można podzielić na różne grupy. Na rysunku (Rysunek 13) przedstawiono jedno z możliwych podziałów: biorąc pod uwagę odporność chemiczną: na metale szlachetne i nieszlachetne, ze względu na gęstość: metale o gęstości poniżej $4,5\text{g/cm}^3$ zaliczamy do metali lekkich, pozostałe do metali ciężkich, oraz ze względu na temperaturę topnienia: na łatwo- i trudno topliwe.



Rysunek 13 Klasyfikacja metali.

Poniżej zamieszczono charakterystyki poszczególnych metali wykorzystywanych w technice Metal Clay: właściwości fizykochemiczne, sposób otrzymania, a także opisano ich zastosowanie.

Srebro

Srebro znane jest ludziom już od czasów starożytnych – pierwsze wzmianki o tym metalu pochodzą z roku 4000 p.n.e. Już od najdawniejszych czasów srebro było cenione jako metal szlachetny i używane jako waluta – w Egipcie już około 800 roku p.n.e było używane w tym celu. Praktycznie aż do II wojny światowej stanowiło fizyczną podstawę walutową.

Srebro jest metalem przejściowym, w układzie okresowym leży w bloku d, w grupie miedziowców (grupa 11) razem z miedzią i złotem. Rozpowszechnienie srebra w skorupie ziemskiej jest szacowane na około $7,5 \cdot 10^{-6}\%$. Jest białym metalem, o dużym połysku dlatego często wykorzystywany jest do wyrobu luster czy biżuterii. Jest bardzo ciągliwe i kowalne. Jako metal szlachetny jest odporny na działanie tlenu. W kontakcie z siarkowodorem H_2S , w obecności tlenu, na powierzchni metalu tworzy się czarna warstwa siarczku srebra Ag_2S . Srebro nie ulega działaniu kwasów nieutleniających (takich jak na przykład HCl), za to łatwo rozтворя się w kwasach utleniających: rozcieńczony kwas azotowy(V) HNO_3 działa już na zimno, stężony kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 dopiero po ogrzaniu. Srebro nie ulega działaniu mocnych zasad, nawet w stanie stopionym.¹³

nikiel 28 Ni 58.693	miedź 29 Cu 63.546	cynk 30 Zn 65.38
palad 46 Pd 106.42	srebro 47 Ag 107.87	kadm 48 Cd 112.41
platyna 78 Pt 195.08	złoto 79 Au 196.97	rtęć 80 Hg 200.59

[Kr]4d¹⁰5s¹

Rysunek 14 Położenie srebra w układzie okresowym oraz jego konfiguracja elektronowa.

Srebro występuje jako srebro rodzime lub w postaci minerałów. Pod względem chemicznym minerały srebra można podzielić na:

Tabela 12 Właściwości srebra

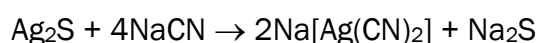
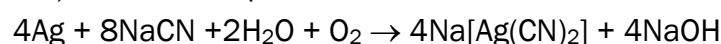
Właściwości srebra	
nazwa	•srebro, łac. argentum
symbol	•Ag
symbol alchemiczny	
CAS	•7440-22-4
M	•107,87 g/mol
T _{topnienia}	•961,78 °C
T _{wrzenia}	•2162 °C
gęstość	•10.49 kg/m ³

- siarczki: argentyt Ag_2S , pirargyt Ag_3SbS_3 , stefanit Ag_5SbS_4 , prustyt Ag_3AsS_3 ;

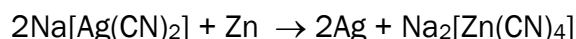
- halogenki: kerargiryt $AgCl$, embonit $Ag(Cl,Br)$, bromargiryt ($AgBr$)

Złoża minerałów srebra towarzyszy rudom miedzi i ołowiu. Najwięcej srebra wydobywa się w Meksyku, Peru i Stanach Zjednoczonych. Obecnie srebro wydobywa się z urobku górniczego zawierającego je w stanie rodzimym lub w postaci argentytu Ag_2S i srebra rogowego $AgCl$. Metoda polega na przeprowadzeniu srebra w kompleksowe związki cyjankowe, które łatwo rozpuszczają się w wodzie. Rozdrobniony urobek górniczy poddaje się działaniu roztworu cyjanku

sodu $NaCN$ (0,1-0,2%) w obecności powietrza :



Kolejny etap to wydzielenie metalu z roztworu. Odbywa się to przez wytrącenie srebra za pomocą cynku (reakcja 4), czasami wykorzystywany jest także glin w postaci pyłu.



Metodą tą otrzymuje się surowe srebro, o czystości ok. 95%, które poddaje się dalszemu oczyszczaniu.^{12,23}

Dawniej metodą wydobywania srebra była metoda krystalizacji srebra z surowego ołowiu. W tym celu wykorzystywane są dwie metody: metoda Pattinsona i częściej metoda Parkesa. Metoda Pattinsona polega na powolnym oziębianiu (327–310°C) stopionego ołowiu, zawierającego srebro – w tych warunkach najpierw wydziela się w stanie stałym ołów, który usuwa się mechanicznie. Wzbogacony w srebro ołów poddaje się działaniu tlenu, a powstały tlenek ołowiu łatwo oddzielić od metalicznego srebra. Proces ten nosi nazwę kupelacji.^{12,23}

Metoda Parkesa została opatentowana w 1850 roku przez Aleksandra Parkesa. W procesie wykorzystuje się fakt, że ciekły cynk nie miesza się z ołowiem, a rozpuszczalność srebra jest dużo większa w cynku niż w ołowiu. Jest to przykład ekstrakcji typu ciecz-ciecz: srebro przechodzi z ołowiu do warstwy cynku, tworząc z nim trudno topliwe związki Ag_2Zn_3 i Ag_2Zn_5 , które wypływają na powierzchnię i są zbierane, razem z cynkiem, jako tzw. piana srebrowa. Roztwór srebra w cynku jest podgrzewany do temperatury, w której cynk odparowuje, pozostawiając srebro zanieczyszczone ołowiem, który można usunąć w procesie kupelacji.^{12,23}

Metody otrzymywania srebra jako produktu ubocznego przy produkcji innych metali oraz przetapianie złomu srebrnego są częściej wykorzystywane w przemyśle niż wydobywanie srebra z jego własnych rud.¹²

W związkach srebro występuje najczęściej na I stopniu utlenienia. Związki dwuwartościowe srebra są nieliczne i niezbyt trwałe. Proste sole srebra rozpuszczalne w wodzie (azotan(V), chloran(V), siarczan(VI), octan, azotan(III)) zawierają bezbarwny jon Ag^+ i praktycznie nie ulegają hydrolizie. Trudnorozpuszczalne sole mają charakterystyczne barwy: Ag_2S – brunatnoczarny, Ag_2PO_4 – żółty, Ag_3AsO_3 – żółty, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – brunatnoczerwony, AgBr – jasnożółty, AgI – żółty. Jon Ag^+ pod wpływem nawet słabych środków redukujących wydziela wolne srebro, jest zatem dość silnym utleniaczem. Większość soli srebra łatwo ulega rozkładowi pod wpływem światła, dlatego związki te przechowuje się w naczyniach z ciemnego szkła.

Srebro znajduje zastosowanie w takich dziedzinach jak:

- jubilerstwo
- fotografia: związki srebra (głównie halogenki) są światłoczułe
- katalizatory w syntezie chemicznej
- nanocząsteczki srebra, dzięki swoim właściwościom biobójczym znajdują zastosowanie w materiałach antyseptycznych
- dodatek do stopów (głównie miedzi, ale również cynku, kadmu, manganu, niklu i palladu)
- produkcja luster
- pokrywanie innych metali – jako powłoka dekoracyjna lub ochrona antykorozyjna

Złoto

Złoto to żółty, połyskujący metal, bardzo dobry przewodnik elektryczności i ciepła. Złoto to najbardziej ciągliwy metal ciężki, można go rozwałkować na płatki o grubości 0,1µm. Złoto jest jednym z najmniej reaktywnych pierwiastków, jest odporne na działanie powietrza. Reaguje z chlorem, bromem i wodą królewską (aqua regia) czyli mieszaniną HCl i HNO₃ tworząc kwas tetrachlorozłotawy H[AuCl₄]. Złoto w układzie okresowym leży w grupie 11 miedziowców, jest metalem przejściowym. Jego liczba atomowa wynosi 79. Jest to jeden z najbardziej poznanych metali. Dzięki swoim właściwościom łatwo go wydobyć i obrobić, dlatego był jednym z pierwszych metali, które były używane przez ludzi. W Egipcie znane było od czasów predynastyjnych. Pierwsze złote monety bito już w VII w przed naszą erą. Złoto zawsze było bardzo cenne, dlatego średniowieczni alchemicy poszukiwali tzw.

nikel 28 Ni 58,693	miedź 29 Cu 63,546	cynek 30 Zn 65,38
pallad 46 Pd 106,42	srebro 47 Ag 107,87	kadm 48 Cd 112,41
platyna 78 Pt 195,08	złoto 79 Au 196,97	rtęć 80 Hg 200,59

[Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s¹

Rysunek 15 Położenie złota w układzie okresowym oraz jego konfiguracja elektronowa.

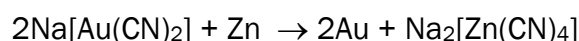
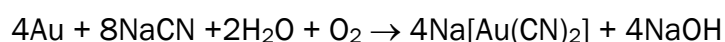
Tabela 13 Właściwości złota

Właściwości złota	
nazwa	• złoto, łac. <i>aurum</i>
symbol	• Ag
symbol alchemiczny	
CAS	• 7440-57-5
M	• 196,967 g/mol
T _{topnienia}	• 1064,18 °C
T _{wrzenia}	• 2856 °C
gęstość	• 19,30 kg/m ³

kamienia filozoficznego, który, jak wierzą, umożliwiał przekształcanie innych metali w ten cenny kruszec.

W przyrodzie złoto występuje głównie w stanie rodzimym – tworząc żyły w skałach magmowych. W rudach, gdzie złoto występuje w postaci związanej najpopularniejsze są tellurki: kalawertyt AuTe₂, kreneryt (Au,Ag)Te₂, sylwanit (Au,Ag)Te₄. Złoto można też otrzymać jako produkt uboczny podczas otrzymywania innych metali, np. miedzi.^{12,24} Podobnie jak w przypadku srebra, złoto przeprowadza się w kompleks cyjankowy, który jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, a następnie wytrąca się metal z roztworu za pomocą na

przykład cynku.



Złoto często występuje w postaci rodzimej. Minerały to przede wszystkim tellurki złota: kalawertyt AuTe₂, kreneryt (Au,Ag)Te₂, sylwanit (Au,Ag)Te₄.

W jubilerstwie znalazło zastosowanie kolorowe złoto czyli stopy złota z innymi metalami nadającymi im charakterystyczną barwę:

- złoto żółte – standardowa postać złota
- złoto białe – stop złota z niklem i palladem
- złoto ametystowe (ciemnofioletowe) – stop z glinem
- złoto czerwone – stop ze srebrem i miedzią

- złoto różowe - stop z miedzią i srebrem
- złoto zielone - stop ze srebrem lub kadmem
- złoto niebieskie – stop z żelazem
- złoto czarne – dodatek rodu lub rutenu, a także węgla

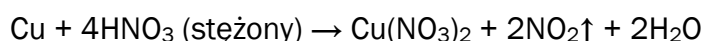
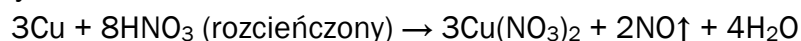
Dziedziny w których znalazło zastosowanie złoto i jego związki²⁴:

- jubilerstwo, wytwarzanie biżuterii
- numizmatyka
- barwienie szkła i porcelany – złoto koloidowe (purpura Kasjusza)
- stomatologia
- fotografia
- dodatek spożywczy (E175)

miedź

Nazwa „miedź” w łacinie to „Cuprum”, słowo pochodzi od zniekształconego „aes cyprium”: lub krócej „cyprium” czyli „kruszec/spiż z Cypru”. Na Cyprze znajdowały się wielkie złoża miedzi i jej rud, które były eksploatowane już od roku ok. 1500p.n.e. To od łacińskiej nazwy Cyprum pochodzi symbol pierwiastka Cu. Grecka nazwa – chalkos - pochodzi od miasta Chalkis, gdzie najwcześniej odkryto miedź.¹⁹

Historia miedzi sięga epoki kamiennej, już 5000 lat przed naszą erą, w Egipcie, używano przedmiotów wykonanych z miedzi. Początkowo miedź obrabiano na zimno, przez samo kucie nadawano pożądany kształt. Dopiero w późniejszych etapach odkryto, że ogrzewanie ułatwia obróbkę miedzi oraz, że miedź można uzyskać przez wytopienie jej z rudy. Miedź jest najstarszym metalem użytkowym. Została poznana niewiele później niż złoto, które jednak było traktowane jedynie do celów zdobniczych. Miedź jest metalem o charakterystycznej, czerwonej barwie, topi się w 1084°C. Jest dość odporna chemicznie, zalicza się do metali półszlachetnych. Nie ulega działaniu kwasów w warunkach nieutleniających, natomiast w warunkach utleniających roztwarza się bez wydzielania wodoru²⁵



Miedź nie ulega reakcjom w suchym powietrzu, w obecności wilgoci pokrywa się zieloną warstwą hydroksywęglanu (patyna). Podczas ogrzewania na powietrzu miedź pokrywa się czarnym tlenkiem miedzi(II) CuO, jeżeli dostęp powietrza jest ograniczony to powstaje czerwony tlenek miedzi(I) Cu₂O. Dlatego wypalanie glinek miedzi prowadzi się z ograniczonym dostępem powietrza – pod warstwą węgla.

nikiel 28 Ni 58,693	miedź 29 Cu 63,546	cynk 30 Zn 65,38
pallad 46 Pd 106,42	srebro 47 Ag 107,87	kadm 48 Cd 112,41
platyna 78 Pt 195,08	złoto 79 Au 196,97	rtęć 80 Hg 200,59

[Ar]3d¹⁰4s¹

Rysunek 16 Położenie miedzi w układzie okresowym oraz jego konfiguracja elektronowa.

W zależności od sposobu otrzymywania wyróżniamy:

- miedź katodową
- miedź katodową przetopioną
- miedź beztlenową
- miedź odtlenioną
- miedź rafinowaną ogniowo
- miedź odlewniczą

Miedź występuje w przyrodzie w postaci rodzimej czyli w stanie czystym lub w postaci minerałów. Istnieje ponad 200 różnych miedzionośnych minerałów²⁶, lecz tylko niektóre z nich mają znaczenie przemysłowe. Minerały można podzielić ze względu na skład chemiczny:

Tabela 14 Właściwości miedzi

Właściwości miedzi	
nazwa	• miedź, łac. cuprum
symbol	• Cu
symbol alchemiczny	♀
CAS	• 7440-50-8
M	• 65,546 g/mol
T_{topnienia}	• 1084,45 °C
T_{wrzenia}	• 2567 °C
gęstość	• 8,92 kg/m ³

- siarczkowe: chalkopiryt CuFeS_2 , chalkozyn Cu_2S , bornit Cu_5FeS_4 , kowelin CuS , digenit Cu_9S_5 , kubanit CuFe_2S_3
- tlenkowe: cupryt Cu_2O , tenoryt CuO ,
- węglanowe: azuryt $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, malachit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
- krzemianowe

Okolo 80% miedzi w złożach przypada na rudy siarczkowe. Rudy tlenkowe występują w ilości okolo 15%, a miedź w postaci rodzimej stanowi okolo 5%.²⁶ W przemyśle największe zastosowanie ma chalkopiryt (CuFeS_2 zwany również pirytem miedziowym).

Miedź znajduje zastosowanie w następujących dziedzinach:

- elektronice i elektrotechnice, do produkcji przewodów elektrycznych
- wytwarzanie powłok galwanicznych
- wyrób prądnic, silników i transformatorów
- części maszyn: przekładnie, tuleje, itd.
- blachy miedziane, wykorzystywane np. jako pokrycia dachów
- do wyrobu taśm, rur, osprzętu instalacji wodociągowej
- dodatek oraz osnowa do wyrobu stopów
- związki miedzi wykorzystywane są jako składniki pigmentów do wyrobu farb, do otrzymywania środków owado- i grzybobójczych, w hutnictwie szkła i materiałów ceramicznych

stopy metali

Często zamiast czystych metali stosuje się dodatki, które poprawiają właściwości fizykochemiczne wyrobów. Stopy oznaczają się lepszymi parametrami wytrzymałościowymi niż czyste metale. Również w technice Metal Clay stosowane są stopy metali, pozwala to na uzyskanie produktów o konkretnych właściwościach (na przykład o określonej barwie). Najczęściej stosuje się brązy, mosiądze i stal.

brąz

Miedź była najstarszym metalem użytkowym jaki używał człowiek, jednak przedmioty z czystej miedzi nie były szczególnie trwałe – ostrza szybko się tępiły i wyginały. Około roku 2800 przed naszą erą nauczono się utwardzać miedź przez dodawanie cyny. Tak rozpoczęła się historia brązu – stopu miedzi z cyną – a tym samym tzw. okres brązu.¹⁹

Wyróżniamy brązy fosforowe, krzemowe, berylowe i aluminiowe. Najczęściej stosowanym stopem był tzw. spiż czyli właściwie brąz o zawartości: 80-85% miedzi i 15-20% cyny.

Brązy znajdują zastosowanie w produkcji części maszyn, a także stosuje się je do odlewania dzwonów i pomników.

mosiądz

Stop miedzi i cynku, może zawierać dodatki innych metali, takich jak ołów, aluminium, cyna, mangan, żelazo, chrom oraz krzem. Mosiądz ma kolor pomarańczowożółty, przy mniejszych zawartościach cynku zbliżający się do naturalnego koloru miedzi. Zwyczajowo w skład mosiądzu wchodzi od 10% do 45% cynku. Skład mosiądzu określony jest przez normy.²⁷

- **Mosiądze dwuskładnikowe** – w skład mosiądzu wchodzi jedynie miedź i cynk, oznacza się go literą M i liczbą oznaczającą skład procentowy miedzi w stopie (np.: M95 (CuZn5), M75 (CuZn25)).
- **Mosiądze ołowiowe** – zawierające dodatki ołowiu. Ołów dodawany jest w celu polepszenia skrawalności materiału. Do mosiądzów ołowiowych należą np.: MO64 (CuZn34Pb3), MO58 (CuZn40Pb2)
- **Mosiądze specjalne** – zawierają dodatki takich pierwiastków jak cyna MC90 (CuZn10Sn), aluminium MA77 (CuZn20Al2), mangan MM59 (CuZn40Mn), żelazo MM47 (CuZn43Mn4Pb3Fe), krzem – MK80 (CuZn16Si3) i/lub nikiel MN65 (CuZn29Ni6).
- **Mosiądze wysokoniklowe** – to stopy miedzi, cynku i niklu z dodatkiem manganu. Ze względu na srebrzysty kolor stop ten popularnie nazywany jest nowym srebrem lub *argentanem*. (np.: MZN18 (CuNi18Zn27)).

Mosiądz znajduje zastosowanie w następujących dziedzinach:

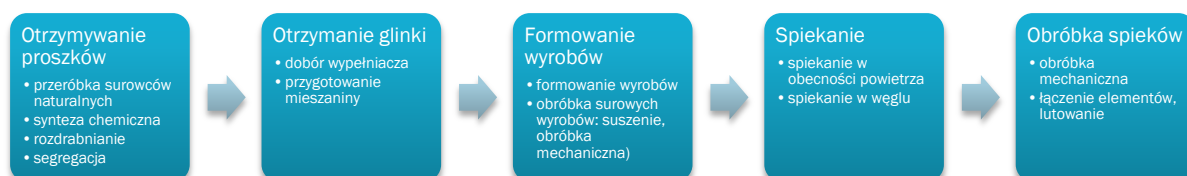
- jubilerstwo
- numizmatyka – z mosiądzu MM59 (CuZn40Mn) wykonane są monety o nominałach: 1, 2 i 5gr.
- armatura
- elementy odporne na wodę morską (np. śruby okrętowe)
- okucia budowlane (np. klamki)
- amunicja
- instrumenty muzyczne

Rozdział 4

Obróbka materiałów w technice Metal Clay

Rozdział poświęcony procesom fizykochemicznym w trakcie obróbki materiałów w technice Metal Clay: od otrzymywania proszków metali po obróbkę gotowych spieków.

Pracując w technice Metal Clay, niezależnie od użytych materiałów, postępujemy według wytyczonego schematu. Schemat ten nie odbiega znacząco od procedur dla operacji przy pracy w technologii proszkowej. W obu przypadkach pierwszym etapem jest otrzymanie proszku metali, następnie, w przypadku glinek metali, etapem pośrednim jest otrzymanie glinki, a następnie formowanie wyrobów, ich wstępne suszenie, następnie wypalanie w piecu lub w płomieniu palnika, ostatnim etapem jest obróbka spieków (szlifowanie, lutowanie, itd.).²⁸⁻³⁴



Rysunek 17 Schemat blokowy podstawowych operacji typowej technologii proszkowej.³⁵

Otrzymywanie proszków metali

W technice Metal Clay używa się metali w postaci proszku lub pyłu. Im drobniejsza granulacja tym lepsze parametry gotowej glinki. Zazwyczaj stosuje się proszki w których średnica cząstki metalu nie przekracza 50nm. Cząsteczki proszków mogą mieć różną strukturę. Najczęściej występujące typy: kulisty, globularny, zaokrąglony, struktur cząstek proszków przedstawiono na rysunku (



Rysunek 18).



Rysunek 18 Rodzaje kształtów cząstek proszków.

Proszki metali można otrzymywać różnymi metodami: chemicznymi, fizycznymi, mechanicznymi, bądź łącząc te metody. Podstawowy podział sposobów wytwarzania proszków metali przedstawiono na rysunku (Rysunek 19). W praktyce często stosuje się metody kombinowane. O doborze odpowiedniej metody decydują oczekiwane właściwości proszku oraz kalkulacje ekonomiczne.³⁴

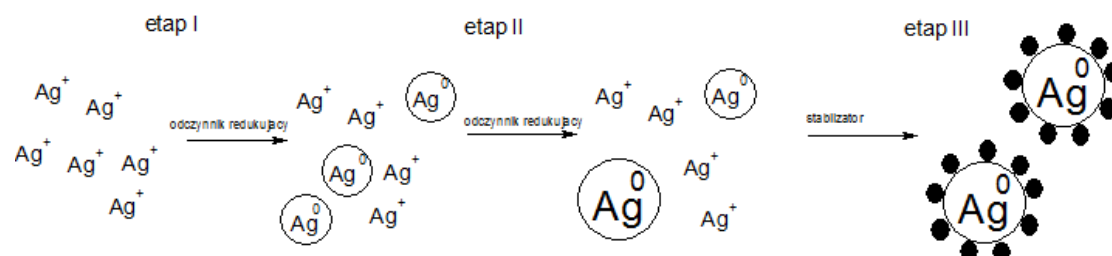


Rysunek 19 Sposoby wytwarzania proszków metali

W badaniach nad glinkami metali najczęściej wykorzystywano metody chemiczne otrzymywania proszku srebra: redukcja związków metali³⁶. Jest to metoda odpowiednia dla małych ilości otrzymywanego proszku srebra i dość łatwo dostępna w laboratorium chemicznym. W przypadku produkcji większej ilości proszku najczęściej wykorzystuje się proszek otrzymany metodami fizykomechanicznymi (rozpylanie) lub mechanicznymi (mielenie).

Chemiczne otrzymywanie srebra

Srebro w dużym rozdrobnieniu można otrzymać chemicznie strącając osad srebra z jego soli. Najczęściej do tego celu używa się azotanu(V) srebra, odczynnikami strącającymi jest borowodorek sodu NaBH_4 , etanol, witamina C, D-glukoza, formaldehyd, a także inne substancje. Jako czynnika stabilizującego używa się metylocelulozy poliwinylpirolidonu. W pierwszym etapie jony srebra Ag^+ są redukowane do Ag^0 , które łączą się w większe agregaty. Zastosowanie stabilizatora powoduje, że agregaty nie łączą się większe cząstki.³⁷



Rysunek 20 Schemat tworzenia nanocząstek srebra na drodze chemicznej

Technika rozpylania-kondensacji

W warunkach wysokiej próżni pary metali są w dużym stopniu monoatomowe. Kondensacja pary metali prowadzi do otrzymania metali o bardzo wysokim stopniu rozdrobnienia. Metale w tej postaci są wolne od zanieczyszczeń. Proces prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego. Ze względu na skomplikowaną procedurę i konieczność zastosowania kosztownej aparatury jest to dość droga metoda.

Metody mechaniczne

Do metod mechanicznych zaliczamy przede wszystkim: kruszenie, mielenie i rozbijanie. Dzięki temu procesowi możemy uzyskać produkt o stopniu rozdrobnienia od kilku centymetrów do cząstek o średnicy poniżej $10\mu\text{m}$ – w zależności od zastosowanej metody.³³ W literaturze można spotkać się także z bardziej opisowym podziałem metod mechanicznych: zdzieranie, frezowanie, ścieranie, tłuczenie, rozbijanie.³⁴

Otrzymywanie glinki

Glinki metali to mieszanina metalicznego proszku, organicznego wypełniacza i wody. Ważnym, ale niewielkim ilościowo elementem, są różnego rodzaju dodatki: konserwanty, topniki, olejki – poprawiają one trwałość i właściwości glinki. Właściwości i przeznaczenie poszczególnych elementów mieszaniny zostało szerzej przedstawione w Rozdziale 2 „Co wchodzi w skład glinek?”. W tym paragrafie przybliżymy sposób otrzymania glinki.

W zależności od właściwości glinki: rodzaj metalu, konsystencja, przeznaczenie, należy dobrać właściwy wypełniacz organiczny. Pierwszym etapem jest sporządzenie wodnego roztworu wypełniacza o określonym stężeniu. Najczęściej stosuje się roztwory o stężeniu od 5% do 20%. Do wypełniacza należy dodać wszystkie dodatkowe składniki mieszaniny, w celu równomiernego rozprowadzenia należy zrobić to albo rozpuszczając je w wodzie w której ma zostać rozpuszczony wypełniacz, albo dodaje się je natychmiast po dodaniu wypełniacza, zanim roztwór nie zwiększy swojej lepkości.

Kolejnym etapem jest dodanie proszku metalu i dokładne wymieszanie glinki. W zależności od wielkości porcji glinę można wymieszać ręcznie, przy użyciu bagietki lub, w przypadku dużych ilości, stosując mieszadło mechaniczne. W procesie należy kontrolować konsystencję glinki i ewentualnie dodać niewielkie ilości wypełniacza lub wody. W celu poprawy elastyczności dodaje się minimalną ilość gliceryny.

Glinka, która nie będzie używana bezpośrednio po jej zrobieniu może być przechowywana przez dłuższy czas o ile zastosowano dodatek konserwantów. Glinę należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu, bez dostępu powietrza, w niskiej temperaturze.

Formowanie wyrobów

W odróżnieniu od tradycyjnej metalurgii proszków, gdzie wyrób formuje się przez zagęszczanie samego proszku, w technice Metal Clay wykorzystywany jest wypełniacz organiczny. Zastosowanie wypełniacza, który skleja cząstki metalu pozwala na otrzymanie wyrób w postaci łatwej do formowania. Glinkę można formować ręcznie, albo odciskać od formy, jednak zastosowanie formy nie wymaga użycia specjalnych maszyn: wystarczają zwykłe formy, nie ma potrzeby prasowania wyrobu pod wysokim ciśnieniem.

Po uformowaniu wyrobu konieczne jest wysuszenie go. Etap suszenia trwa od kilku, do kilkunastu minut, w zależności od wielkości. Można zastosować suszenie na powietrzu lub w lekko podwyższonej temperaturze (nadmuch ciepłego powietrza, lub piec ustawiony na niską temperaturę). Całkowite odparowanie wody i dobre wysuszenie zmniejsza prawdopodobieństwo pęknięcia wyrobu w trakcie wypalania. Wysuszony wyrób jest stosunkowo twardy i wytrzymały, właściwościami przypomina gips, obróbka mechaniczna jest stosunkowo prosta: można bez problemu wygładzić nierówności czy poprawić niedociągnięcia.

Proces spiekania

Proces spiekania jest podstawowym procesem technologicznym w metalurgii proszków. Jest przedmiotem badań podstawowych, za punkt wyjścia przyjęto sformułowanie J.I.Frenkla w którym przyjmuje, że podczas spiekania samorzutne zagęszczenie proszków jest spowodowane tendencją do zmniejszenia nadmiarowej energii powierzchniowej przez ogrzewany układ. Spiekanie jest procesem wiązania cząstek (ziarn) w temperaturze poniżej temperatury topnienia (spiekanie w fazie stałej) – i z tym procesem mamy najczęściej do czynienia podczas pracy z techniką Metal Clay, bądź w temperaturze nieznacznie wyższej od temperatury topnienia (spiekanie w fazie ciekłej).³⁸

Proces spiekania polega na przemianie materiału proszkowego w ciało polikrystaliczne. W pierwszym etapie spiekania ziarna ulegają zaokrągleniu. następnie formują się połączenia między nimi w kształcie szyjki. Kolejnym etapem jest wzrastanie tych połączeń na skutek transportu masy przez dyfuzję: powierzchniową, po granicy ziaren oraz objętościową. Cały układ dąży, jak wszystko w przyrodzie, do jak najmniejszej energii – także przez zmniejszenie powierzchni. W skutek naprężeń następuje skurcz całego układu i tym samym wzrost gęstości upakowania ziaren oraz wzrost ilości kontaktów między poszczególnymi ziarnami. Równocześnie następuje stopniowy rozrost ziaren. Powoduje to stopniowe zmniejszenie porowatości materiału.³⁸

Dotychczas stosowane metody z wykorzystaniem proszków metali opierają się na sprasowaniu proszku metalicznego i wypalaniu go, najczęściej pod ciśnieniem. Technologia ta ma zastosowanie do produkcji elementów metalowych, ma zastosowanie wszędzie tam, gdzie tradycyjne metody: obróbka skrawaniem, przeróbka plastyczna czy odlewanie nie zdaje egzaminu.

Przez odpowiedni dobór procesów technologicznych istnieje możliwość sterowania właściwościami fizycznymi i chemicznymi gotowych wyrobów. Im porowatość spieku jest większa tym gorsze są jego właściwości wytrzymałościowe, to znaczy niższe granice sprężystości i plastyczności³⁹. Dodatek miedzi w materiałach wykonanych z proszku żelaza zwiększa granicę plastyczności, ale tylko w niewielkim stopniu zależy to od dodatku miedzi.

Glinki metali mają tę przewagę nad tradycyjną metalurgią proszków ponieważ nie wymagają użycia wysokiego ciśnienia. Technika Metal Clay przeznaczona jest do przedmiotów ręcznie robionych, gdzie produkcja masowa nie jest konieczna, a nawet nie jest zalecana (produkcja unikatowej biżuterii).

Wypalanie glinki

Istnieje wiele sposobów wypalania glinek metali. Sposób wypalania: czas, temperatura i środowisko jest uzależnione od składu glinki. Najpopularniejsze metody wypalania to metoda tradycyjna, metoda owijania oraz metoda węglowa.

metoda tradycyjna

Przedmiot wypala się na stalowej siatce, bez warstwy ochronnej. Metodę można zastosować dla materiałów, które nie ulegają utlenianiu w podwyższonej temperaturze (np. brąz).

metoda owijania

Wypalany produkt owija się w ręcznik papierowy, a następnie w otulinę ceramiczną. Następnie wypala się przez 30 minut w piecu rozgrzanym do 750°C (glinka brązu). Ilość papieru zależy od wielkości wypalanego przedmiotu.

metoda węglowa

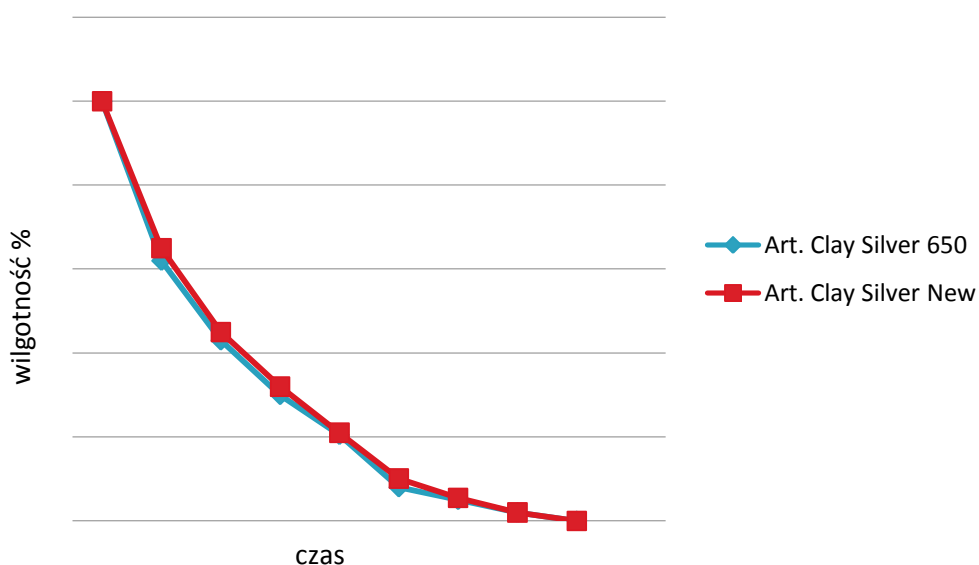
Część metali jest wrażliwa na wypalanie z dostępem powietrza (np. miedź), dlatego wysuszony produkt należy przykryć grubą warstwą węgla aktywnego i w tych warunkach wypalać.

Temperatura podczas wypalania glinek jest niższa niż temperatura topnienia metalu z którego jest zrobiona glinka. Czas i dokładna temperatura zależy od właściwości danej glinki, przede wszystkim od stopnia rozdrobnienia metalu. W tabeli zebrano najczęściej stosowane czasy i temperatury podczas wypalania glinek.

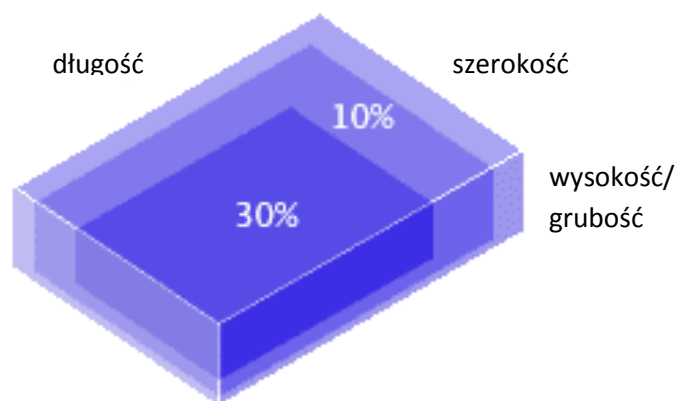
Tabela 15 Sposoby wypalania glinek

metal	postać	wypalanie
srebro	blok	piec lub palnik gazowy: 800 °C – 5 min piec: 650 °C – 30 min
srebro	pasta	piec: 800 °C – 30 min
złoto	blok	piec: 990 °C – 60 min
miedź	blok	piec: 970 °C – 30 min
żelazo	blok	piec: I etap 400 °C -30min; II etap 870-960 ° - 2h
brąz	blok	piec: I etap 350 °C -30min; II etap 820 °C – 40min

Podczas wypalania glinki dochodzi do usunięcia lotnych składników, wypalenia organicznego wypełniacza oraz usunięcia wilgoci z produktu. Na wykresie przedstawiono zależność ilości wilgoci do czasu wypalania produktu.

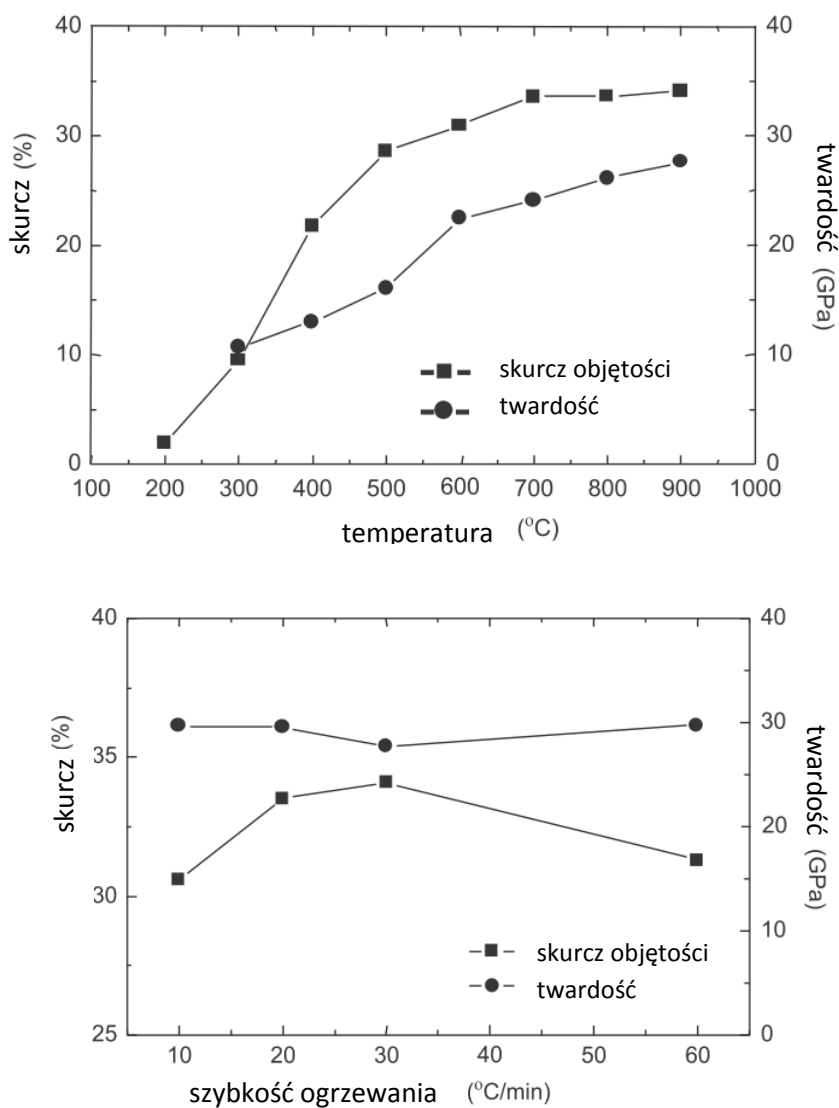
Rysunek 21 Poziom w wilgoci w zależności od czasu wypalania.⁴⁰

Podczas wypalania glinek możemy zaobserwować skurcz całego układu. Dzieje się tak ponieważ część objętości glinki zajmuje organiczny wypełniacz, podczas wypalenia wypełniacz ulega rozkładowi. Zazwyczaj skurcz produktu wynosi od 5 do 30% w zależności od rodzaju i ilości wypełniacza, a także od rodzaju i stopnia rozdrobnienia metalu, a także od temperatury wypalania.



Rysunek 22 Skurcz gliny metalu podczas wypalania

Na wykresie przedstawiono zależność skurczu i twardości produktu w zależności od temperatury wypalania oraz od szybkości ogrzewania, dane dla gliny srebrnej.

Rysunek 23 Wykresy zależności skurczu i twardości od temperatury wypalania oraz od szybkości ogrzewania⁴¹

Rozdział 5

Metody pracy z glinkami metali

Rozdział poświęcony metodom wytwarzania glinek metali. Obejmuje również przegląd produktów dostępny na rynku, oraz porównanie wybranych glinek.

Dostępne na rynku materiały do techniki Metal Clay

Art Clay – produkt firmy AIDA Chemical Industries z Japonii. Historia firmy sięga roku 1963, w tym czasie firma zajmowała się odzyskiem srebra z materiałów świetlczułych. Głównym profilem działalności firmy do dziś jest recykling metali szlachetnych. Oprócz tego firma zajmuje się produkcją glinek metali. Pod marką ArtClay dostępne są glinki srebra, złota i miedzi.⁴²

BronzeClay i CopperClay – produkty firmy Metal Adventures Inc., pierwsze na rynku glinki brązu i miedzi

Goldie Clay – produkty polskiej firmy Goldie Metals. Dostępne są glinki brązu, miedzi i żelaza w wielu kolorach.

NobleClay – polska firma produkująca glinki: srebra, złota, miedzi i brązu (w dwóch kolorach: ruby i dark). Swoje produkty oferuje w postaci bloku, proszku, w strzykawce oraz paście.

Postacie glinek metali

Glinki metali przeznaczone do ręcznego wyrobu mogą mieć różną postać, tak żeby jak najlepiej dostosować właściwości glinki do potrzeb jubilera.

blok – najpopularniejsza postać glinek, ma konsystencję plasteliny, nadaje się do lepienia, modelowania, odciskania w formach i nadawania faktur

strzykawka – pasta o dość rzadkiej konsystencji, za pomocą strzykawki można tworzyć cienkie, drutopodobne, ażurowe wzory na powierzchni,

pasta - nadaje się do malowania przy pomocy pędzla oraz nadawania faktur na powierzchni, za pomocą pasty można łączyć suche lub pęknięte części

pasta olejowa – służy do naprawiania uszkodzonych, wypalonych elementów oraz łączenia metalowych półproduktów

proszek – glinka w postaci proszku do samodzielnego sporządzenia, kontrolując dodatek wody można sporządzić glinkę o pożądanej konsystencji

Etapy pracy z glinkami metali

Praca z glinkami metali, niezależnie od ich rodzaju składa się z kilku etapów przedstawionych na rysunku:



Rysunek 24 Etapy pracy w technice Metal Clay

Poszczególne etapy zostały szerzej opisane w poprzednich rozdziałach.

Niewielki poradnik praktyczny

Technika Metal Clay nie jest skomplikowana. Z glinkami metali pracuje się podobnie jak z gliną czy modeliną. Poniżej zamieszczam niewielki poradnik jak można wykorzystać technikę metal clay do zrobienia biżuterii. Poradnik przeznaczony jest dla osób początkujących, które nigdy dotąd nie miały styczności z tą techniką. Po nabraniu wprawy można przejść do tworzenia bardziej zaawansowanych produktów: bardziej skomplikowanych wzorów, łączenia różnego rodzaju metali, dodawania innych elementów (np. osadzania kamieni). Więcej informacji na temat praktycznego wykorzystania techniki Metal Clay należy szukać w literaturze lub na odpowiednich, specjalistycznych kursach praktycznych, jednak podstawy techniki można opanować samodzielnie.

Warsztat pracy i kilka wskazówek bhp

Większość narzędzi łatwo można kupić w sklepach z produktami do rękodziela, albo wykorzystać posiadane w domu przedmioty.

Do pracy niezbędne będą:

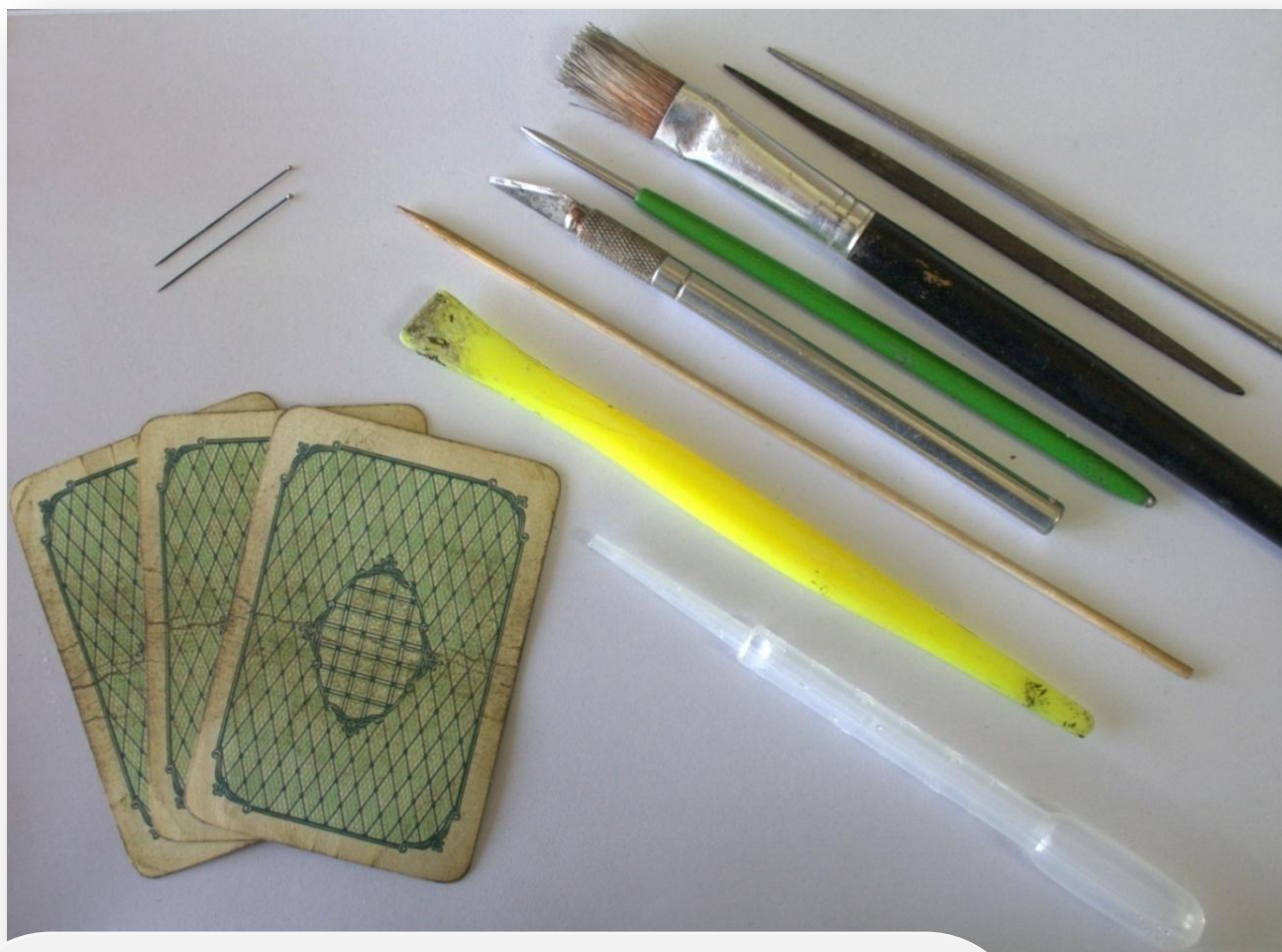
- glina (można kupić gotową, lub zrobić własną)
- dłutka, patyczki, skalpel
- karty, grubszy karton,
- pipeta
- woda destylowana, oliwka, gliceryna
- wałek

- foremki, elementy do odciskania
- papier ścierny, pilnik
- suszarka
- palnik lub piec

Pracując z glinkami metali należy pamiętać o kilku podstawowych zasadach bezpieczeństwa i higieny pracy:

1. podczas pracy z glinkami unikaj spożywania posiłków
2. używaj rękawic jednorazowych
3. okulary ochronne i maseczka przeciwpyłowa są niezbędne podczas szlifowania i polerowania wyrobów
4. uważaj przy pracy z palnikiem i piecem- osiągają temperaturę kilkuset stopni Celsjusza, przedmioty wyciągnięte z pieca nawet po kilkunastu minutach są jeszcze gorące, zawsze używaj rękawic ochronnych oraz fartucha.

Mini poradnik - naszyjnik z motywami roślinnymi



Do pracy w technice metal clay potrzebne są narzędzia, możesz w tym celu użyć przedmiotów codziennego użytku:

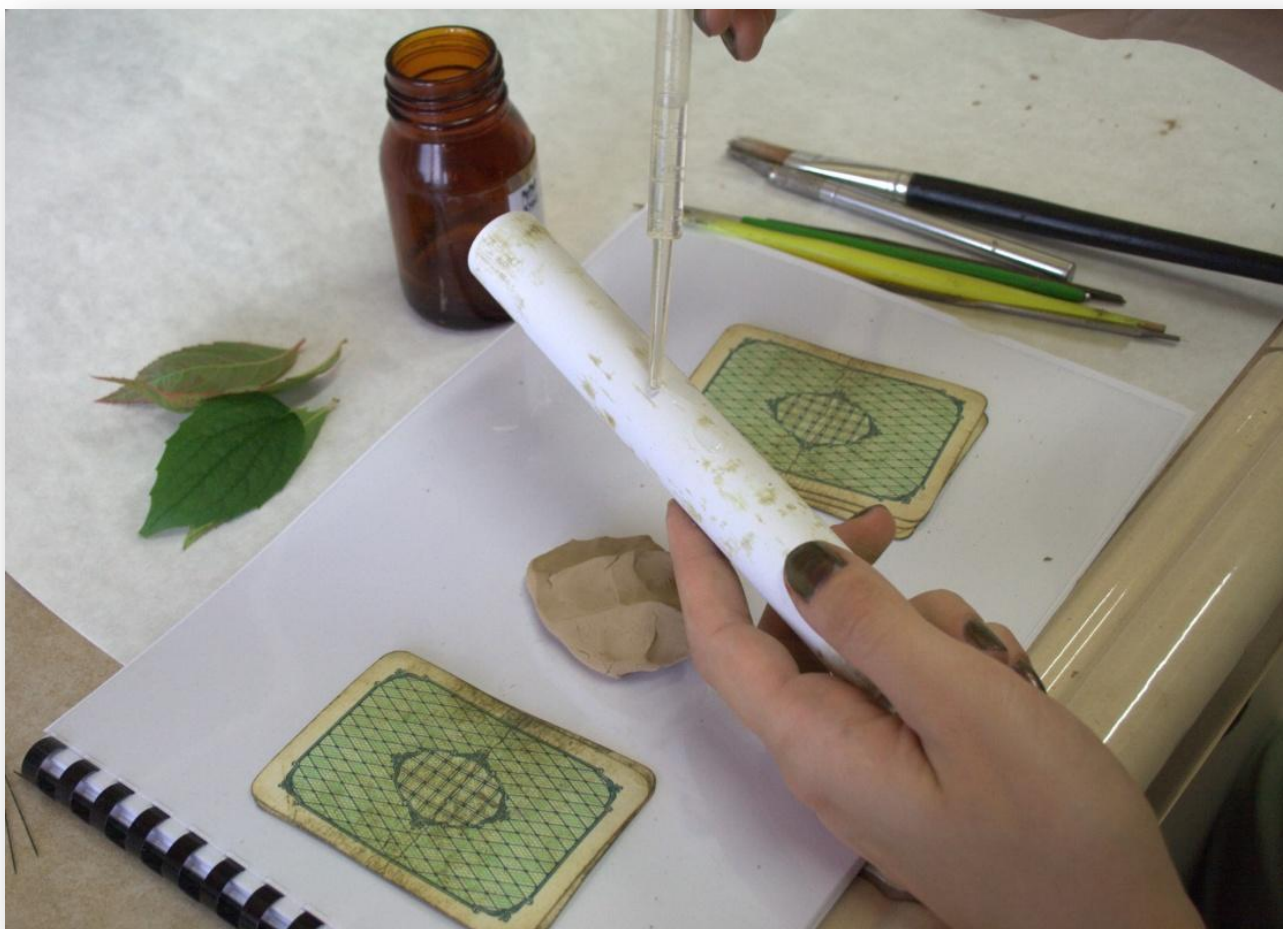
- karty
- pędzle
- dłutka
- skalpel
- igły
- wykałaczki



Często do wytłaczania wzorów używa się różnych faktur: liście i inne rośliny, tkaniny, naturalne materiały (kora, drewno, kamienie), jedynym ograniczeniem jest własna wyobraźnia.



Przygotuj glinę przed użyciem – dokładnie ją rozgnieć, aby łatwiej było z nią pracować. Jako wałka możesz użyć kawałka rurki z tworzywa sztucznego.



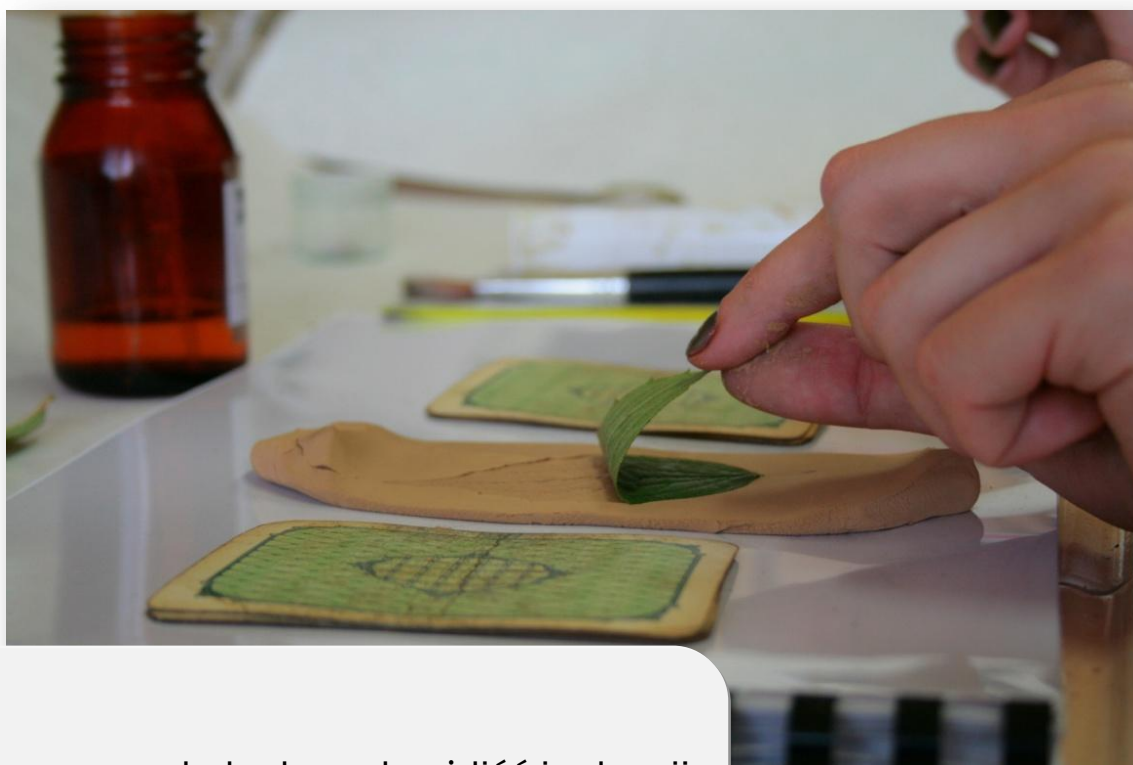
Przed rozpoczęciem wałkowania dobrze jest posmarować wałek, oraz matę odrobiną oliwki, zapobiegnie to przyklejaniu się glinki do podłoża. Jako maty możesz użyć sztywną folię.



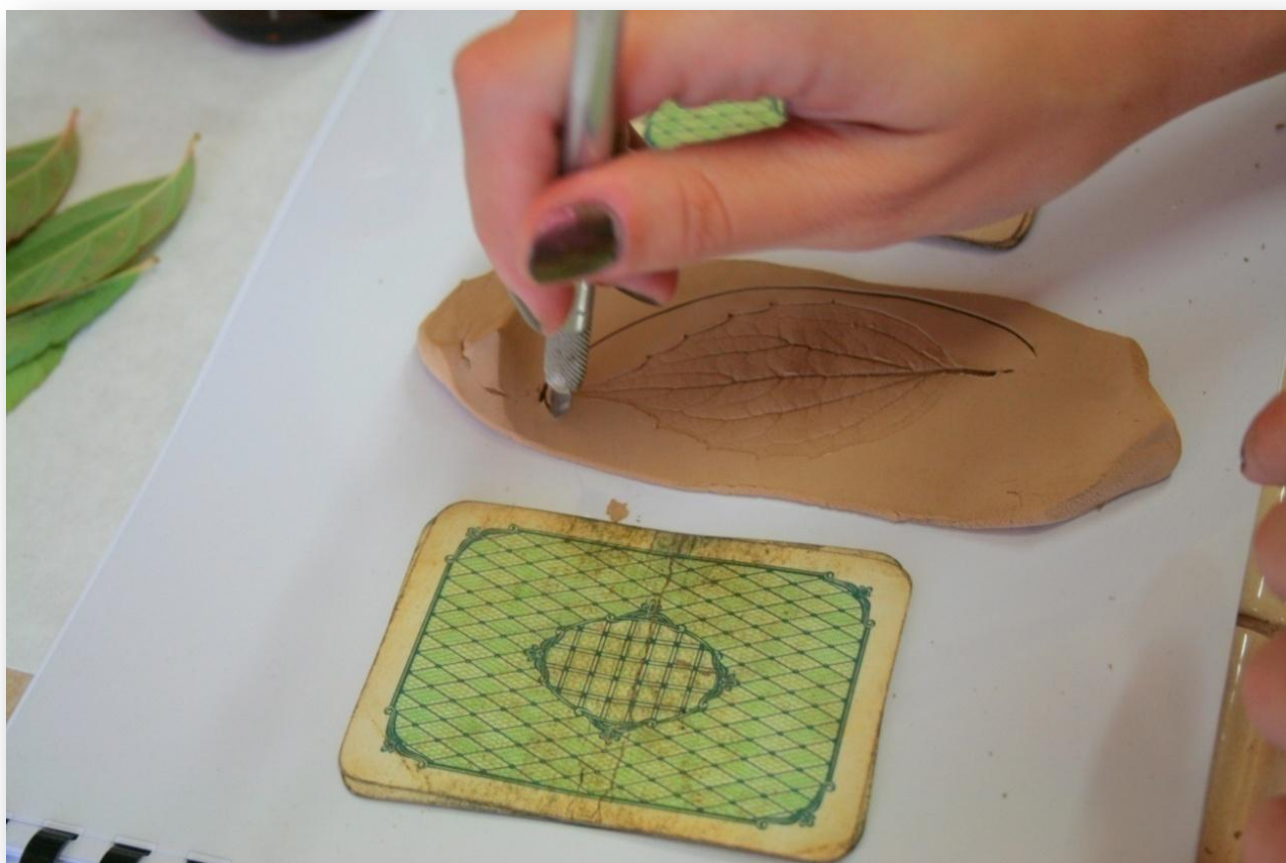
Rozwałkuj glinę na pożądaną grubość.
W przypadku naszego naszyjnika będzie
to około 3-5mm.



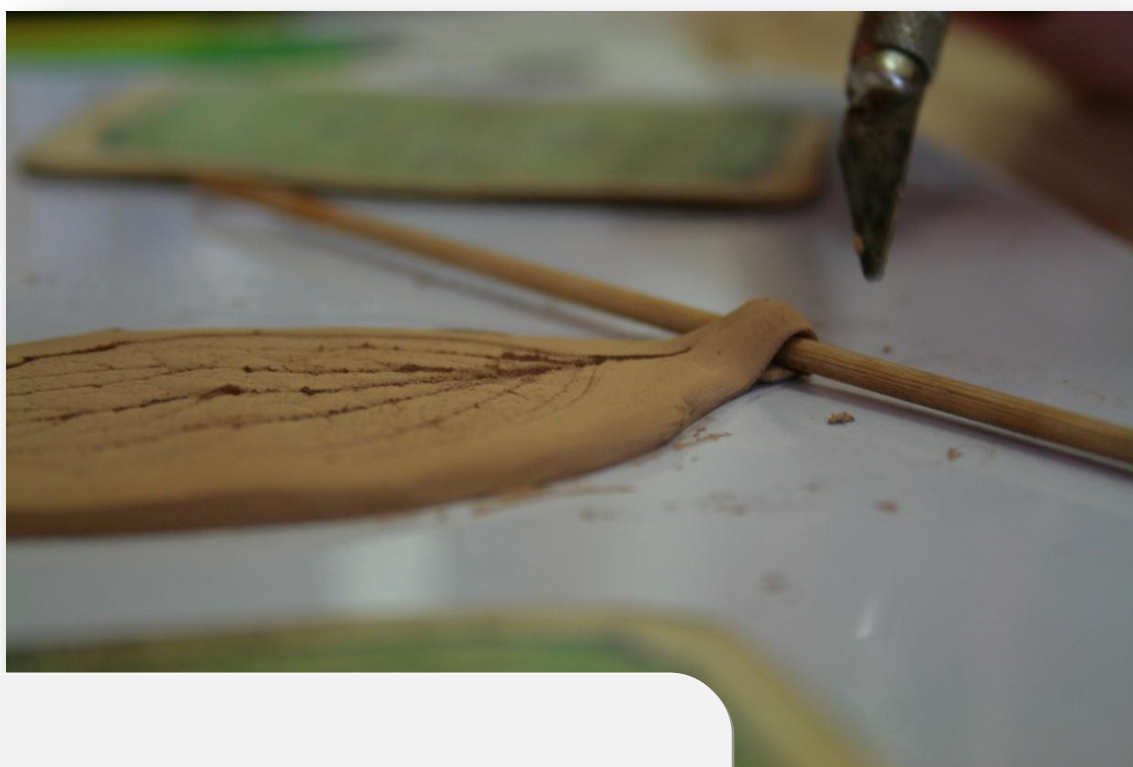
Aby odbić fakturę liścia na glince należy docisnąć liść do glinki za pomocą wałka. Jeżeli chcesz mieć pewność, że nie rozwałkujesz glinki za bardzo możesz podłożyć karty w celu ograniczenia grubości.



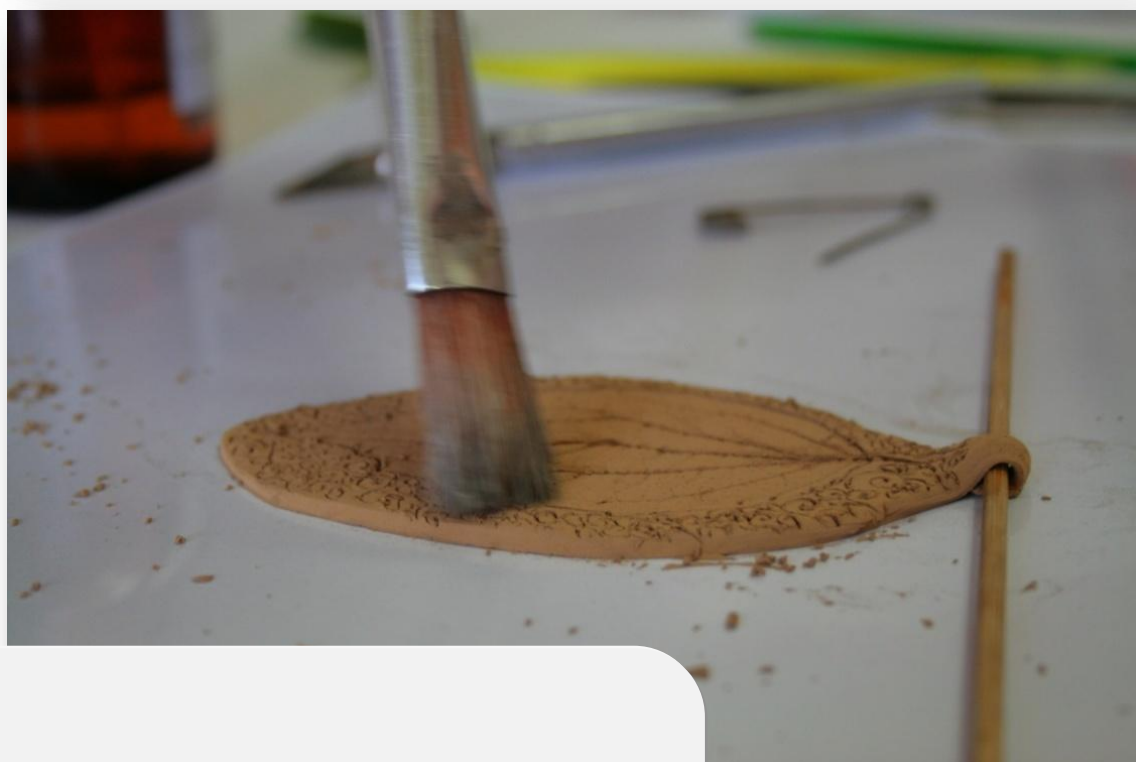
Za pomocą skalpela podważ liść i oderwij go od glinki.



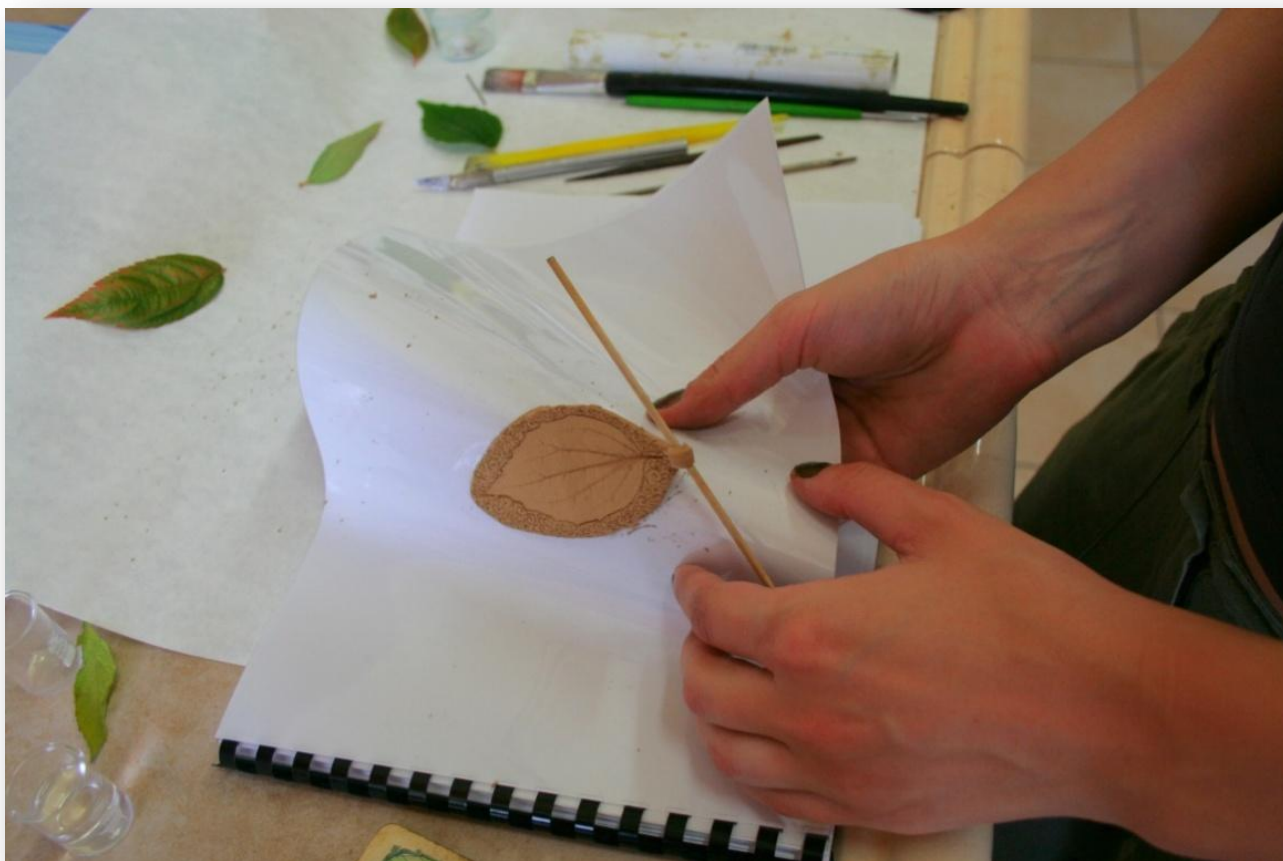
Odetnij niepotrzebne kawałki materiału – nadaj kształt naszyjnikowi. Możesz wyciąć dowolny kształt, albo posłużyć się formą.



Końcówkę liścia uformuj za pomocą wykałaczki w zawieszkę.



Brzegi naszyjnika możesz ozdobić za pomocą ostrego narzędzi. Usuń pędzlem resztki gliny z naszyjnika.



Po kilku minutach, kiedy glina zacznie twardnieć można odkleić naszyjnik od folii i wysuszyć z drugiej strony. Aby przyspieszyć suszenie można użyć suszarki.



Po wyschnięciu materiał wyszlifuj pilnikiem, usuń drobne niedoskonałości. Pył usuń pędzlem.

W zależności od rodzaju glinki naszyjnik należy wypalać w odpowiedniej temperaturze.



Po wypaleniu należy
wyszlifować i
wypolerować naszyjnik

Biżuteria Metal Clay

Przykłady gotowej biżuterii wykonanej za pomocą techniki Metal Clay wykonanej przez artystkę Iwonę Tamborską. Biżuteria posiada dodatkowe elementy z kamieni szlachetnych. Powierzchnia niektórych przedmiotów była poddana działaniu preparatów chemicznych w celu jej wybarwienia.

Biżuterię można oglądać na licznych wystawach lub zakupić bezpośrednio u autorki prac.

Iwona Tamborska (ur. 29 listopada 1985) – polska artystka-jubiler, której prace głównie kojarzą się z zastosowaniem owadów jako elementu biżuterii. Ukończyła Architekturę Krajobrazu na Uniwersytecie Rolniczym i Porównawcze Studia Cywilizacji na Uniwersytecie Jagiellońskim. Należy do prestiżowego Stowarzyszenia Twórców Form Złotniczych (2015), stowarzyszenia Poland Handmade, a także inicjatywy Polish Creatives. Została również nagrodzona znakiem jakości "Poland Handmade/Polskie Rękodzieło".

Wszystkie swoje prace wykonuje ręcznie, tylko w 1 sztuce - a niezwykłą bazą dla ich powstania są takie materiały, jak: tropikalne motyle, chrząszcze i żywe kwiaty. Specjalizuje się w łączeniu techniki jubilerskiej "Metal Clay" z technikami tradycyjnego jubilerstwa. Tworzy pod nazwą "Rękami Stworzone".

Fotografie: Iwona Tamborska











www.rekamistworzone.com



www.rekamistworzone.com

Spis rysunków

Rysunek 1 Nanocząsteczki metalu w glince.	9
Rysunek 2 Wzór metylocelulozy.....	13
Rysunek 3 Wzór poli(alkoholu winylowego).....	13
Rysunek 4 Wzór karboksmetylocelulozy	14
Rysunek 5 Gliceryna	24
Rysunek 6 Olejek eteryczny	25
Rysunek 7 Wzór chemiczny linalolu.....	25
Rysunek 8 Cecha probiercza.	28
Rysunek 9 Graficzna postać cech probierczych dla wyrobów ze złota.	28
Rysunek 10 Graficzna postać cech probierczych dla wyrobów ze srebra.....	29
Rysunek 11 Graficzna postać cech probierczych dla wyrobów z platyny.	29
Rysunek 12 Graficzna postać cech probierczych dla wyrobów z palladu.	29
Rysunek 13 Klasyfikacja metali.....	33
Rysunek 14 Położenie srebra w układzie okresowym oraz jego konfiguracja elektronowa.	34
Rysunek 15 Położenie złota w układzie okresowym oraz jego konfiguracja elektronowa.	36
Rysunek 16 Położenie miedzi w układzie okresowym oraz jego konfiguracja elektronowa.	37
Rysunek 17 Schemat blokowy podstawowych operacji typowej technologii proszkowej.	41
Rysunek 18 Rodzaje kształtów cząstek proszków.....	43
Rysunek 19 Sposoby wytwarzania proszków metali	44
Rysunek 20 Poziom w wilgoci w zależności od czasu wypalania	48
Rysunek 21 Skurcz glinki metalu podczas wypalania.....	49
Rysunek 22 Wykresy zależności skurczu i twardości od temperatury wypalania oraz od szybkości ogrzewania.....	49
Rysunek 23 Etapy pracy w technice Metal Clay.....	51

Spis tabel

Tabela 1 Właściwości kalafonii	18
Tabela 2 Właściwości boraksu	19
Tabela 3 Właściwości chlorku amonu	20
Tabela 4 Właściwości skład płynów do lutowania	21
Tabela 5 Właściwości składników lutówki	22
Tabela 6 Właściwości wody	23
Tabela 7 Właściwości metanolu	24
Tabela 8 Właściwości gliceryny	24
Tabela 9 Popularne próby probiercze metali szlachetnych wraz z przykładami zastosowań	27
Tabela 10 Skład cieczy probierczych do oznaczania złota.	32
Tabela 11 Skład cieczy probierczych do oznaczania innych metali	32
Tabela 12 Właściwości srebra	34
Tabela 13 Właściwości złota	36
Tabela 14 Właściwości miedzi	38
Tabela 15 Sposoby wypalania gliniek	48

Bibliografia

1. Japanese firm develops a precious metal clay material. *Met Powder Rep.* 1995;50(10):3. doi:10.1016/0026-0657(95)92475-2.
2. Metal 3D printer could print miniature components. *Met Powder Rep.* 2014;69(1):41. doi:10.1016/S0026-0657(14)70039-6.
3. Keawwithoon A, Munpakdee A, Pengpat K, Eitssayeam S. Production of Silver Clay using Wheat Flour Binder for the Jewelry Industry. *J Microsc Soc Thail.* 2013;27(1):31-35. http://www.microscopythai.com/images/column_1398690458/P31-35-M10_Anchana.pdf. Accessed November 18, 2014.
4. Chłazyński S, Malata G. Składniki zapraw klejowych do płytek, Część II- Metyloceluloza. *Izolacje.* 2008;76(4).
5. PICHNIARCZYK Pawe, NIZIURSKA Ma, Nosal K. Wpływ lepkości metylocelulozy na właściwości zapraw gipsowych. *Mater Ceram.* 2012;64(4):558-562.
6. PICHNIARCZYK Pawe, NIZIURSKA Ma, Nosal K. Wpływ lepkości metylocelulozy na właściwości zapraw gipsowych. *Mater Ceram.* 2012;64(2):257-260.
7. Sobala M, Nosal K, Pichniarczyk P. Wpływ metylocelulozy na właściwości klejowych zapraw cementowych. *Cem Wapno Bet.* 2010;(6):359-365.
8. Szlezynger W. *Tworzywa Sztuczne.* Rzeszów: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej; 1996.
9. Pilichowski J, Puszyński A. *Technologia Tworzyw Sztucznych.* Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne; 1998.
10. Florańczyk Z. *Chemia Polimerów.* Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej; 2001.
11. Kołodziejczyk A, Dzieżbicka K. *Podstawy Chemii Organicznej.* Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej; 2013.
12. Bielański A. *Podstawy Chemii Nieorganicznej.* Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2013.
13. Prejzner J. *Chemia Nieorganiczna Laboratorium.* Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej; 2004.
14. Felty WL. From camel dung. *J Chem Educ.* 1982;59(2):170. doi:10.1021/ed059p170.3.
15. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
16. Lautenschlager K-H, Schroter W, Wanninger A. *Nowoczesne Kompendium Chemii.*

17. *Karta Charakterystyki - Glicerol.*; 2015:1-7.
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PL&language=pl&productNumber=G9012&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fcial%2Fg9012%3Flang%3Dpl>.
18. Rachwalik R. *Technologie Otrzymywania Wybranych Związków Zapachowych*. Kraków: Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej; 2015.
19. Eichstaedt I. *Księga Pierwiastków*. Warszawa: Wiedza Powszechna; 1970.
20. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki Z Dnia 31 Maja 2012 R. W Sprawie Wyrobów Z Metali Szlachetnych*. Polska; 2012:1-11.
21. *Odczynniki - Ciecze Probiercze Dla Złota - Norma Branżowa BN-90/6191-188*. Wydawnictwa Normalizacyjne "ALFA"; 1990.
22. *Ciecze Probiercze Dla Srebra*.
23. Wiberg E, Wiberg N. *Inorganic Chemistry*. Berlin: Academic Press; 2001.
24. Saternus M, Fornalczyk A, Dankmeyer-Łączny J. *Chemia Ogólna Dla Metalurgów*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; 2011.
25. Lee JD. *Zwięzła Chemia Nieorganiczna*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo naukowe; 1997.
26. Dymski S, Oleszycki H. *Materiałoznastwo - Metalurgia*. Bydgoszcz: Akademia Techniczno Rolnicza im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy; 1974.
27. Zawora J. *Podstawy Technologii Maszyn: Podręcznik*. Warszawa: Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne; 2008.
28. Cyunczyk A. *Techniki Wytwarzania - Technologia Spieków*. Rzeszów: Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Rzeszowskiej im. I. Łukaszczyka; 1979.
29. Szweycer M. *Metalurgia*. Poznań: Wydawnictwo politechniki Poznańskiej; 1993.
30. Dymski S, Oleszycki H. *Materiałoznastwo- Metalurgia*. Bydgoszcz: Akademia Techniczno Rolnicza im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy; 1974.
31. Ostrowski T. *Metalurgia Proszków*. Lublin: Wydawnictwo Uczelniane - Politechnika Lubelska; 1978.
32. Tabor A, Rączka JS, Kowalski JS, Kraus E. *Metalurgia - Podręcznik Dla Studentów Wyższych Szkół Technicznych*. Kraków: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki; 1999.
33. Zawada J. *Wstęp Do Mechaniki Procesów Kruszenia*. Radom: Wydawnictwo i Zakład Poligrafii Instytutu Technologii Eksploatacji; 1998.
34. Leżański J, Pieczonka T. *Wytwarzanie Proszków Metali Część I*. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie; 1978.

35. Lis J, Pampuch R. *Spiekanie*. Kraków: Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne; 2000.
36. Thongnopkun P, Jamkratoke M, Ekgasit S. Thermal behavior of nano-silver clay in the application of handmade jewelry. *Mater Sci* 2012.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509312010520>. Accessed November 19, 2014.
37. Malina D, Sobczak-Kupiec A, Zygmunt K. Nanocząstki srebra - przegląd chemiczny metod syntezy. *Czas Tech.* 2010;10:183-192.
38. Rojek J, Pietrzak K, Chmielewski M, Kaliński D. Modelowanie spiekania proszków metalicznych metodą elementów dyskretnych. In: *XVII Konferencja Informatyka W Technologii Metali*. Białka Tatrzańska; 2010.
39. Mielniczuk Janusz. Doświadczalne badanie plastyczności porowatych spieków metali. *Pr Inst Pod Probl Tech Pol Akad Nauk.* 1985;29:1-15.
40. No Title. <http://www.artclay.co.jp>. Published 2015.
41. Thongnopkun P, Jamkratoke M, Ekgasit S. Thermal behavior of nano-silver clay in the application of handmade jewelry. *Mater Sci Eng A.* 2012;556:849-854.
doi:10.1016/j.msea.2012.07.079.
42. Aida Mission Statement. <http://www.artclay.co.jp/htm/company/>.