



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie
WYDZIAŁ ODLEWNICTWA



Rozprawa doktorska

**Zastosowanie nieniszczących metod badawczych
w analizie technologii wykonania i konserwacji zabytków metalowych**

mgr inż. Anna Mikołajska

Promotor:

dr hab. inż. Aldona Garbacz – Klempka, prof. nadzw. AGH

Promotor pomocniczy:

dr inż. Janusz Kozana

Kraków, 2024 r.

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Warsztat Vischerów	7
2.1. Krótka historia odlewni Vischerów na tle innych warsztatów odlewniczych w Europie	7
2.2. Najważniejsze dzieła odlewni Vischerów	9
2.3. Krótka charakterystyka odlewów pochodzących z warsztatu Vischerów oraz samej odlewni	12
2.4. Krótka charakterystyka poszczególnych członków rodziny Vischerów ...	16
3. Dawne technologie odlewnicze	21
3.1. Modele	21
3.2. Masa formierska	23
3.3. Dawne formowanie odlewów	24
3.3.1. Formowanie z modelu naturalnego lub odlewniczego w skrzynkach formierskich, w masie piaskowej lub w glinie	24
3.3.2. Formowanie z modelu wytapianego w glinie	25
3.3.3. Płaskorzeźby i płyty ozdobne – proces formowania	29
3.3.4. Formowanie dzwonów i chrzcielnic	30
4. Miedź i jej stopy	37
4.1. Miedź jako najstarszy metal	37
4.2. Miedź na terenach obecnej Polski	38
4.3. Miedź i jej podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz technologiczne	40
4.4. Historyczne metody otrzymywania miedzi	41
4.5. Miedź stopowa	42
4.6. Brązy	45
4.7. Mosiądze	51
4.8. Skład chemiczny stopów używanych do tworzenia dawnych odlewów artystycznych	55
5. Korozja i konserwacja metali	58
5.1. Podstawy korozji	58
5.2. Korozja chemiczna	61
5.3. Korozja elektrochemiczna	62

5.4. Korozja atmosferyczna	63
5.5. Rodzaje korozji na zabytkach	65
5.6. Ochrona metali przed korozją	66
5.7. Odporność materiałów na korozję	67
5.7.1. Odporność miedzi i jej stopów na korozję	68
5.7.2. Odporność mosiądzów na korozję.....	68
5.7.3. Odporność brązów na korozję	69
5.8. Konserwacja i metody konserwacji zabytków metalowych	70
5.8.1. Konserwacja odlewanych metalowych płyt nagrobnych na przykładzie zabiegów konserwatorskich mosiężnej płyty Kallimacha	74
6. Metody badawcze dzieł sztuki	77
6.1. Radiografia tradycyjna i cyfrowa w badaniach dzieł sztuki	81
6.2. Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej	90
6.3. Defektoskopia ultradźwiękowa jako nieniszcząca metoda badania obiektów metalowych	95
6.4. Metoda Leeba jako nieniszcząca metoda badania twardości obiektów metalowych	98
6.5. Badania niszczące z wykorzystaniem stopów modelowych	99
6.5.1. Badania właściwości mechanicznych	100
6.5.2. Metody termoanalityczne	102
6.5.3. Metoda modelowania przemian fazowych CALPHAD	103
6.5.4. Symulacje zalewania i krzepnięcia	104
6.5.5. Badania korozyjne	104
7. Cel, teza i zakres pracy	106
8. Wyniki badań i ich analiza. Średniowieczne i renesansowe chrzcielnice w Krakowie	109
8.1. Chrzcielnica z kościoła Mariackiego w Krakowie	114
8.2. Chrzcielnica z kościoła Św. Krzyża	157
8.3. Chrzcielnica z kościoła Św. Szczepana	168
8.4. Chrzcielnica z kościoła Św. Mikołaja	190
8.5. Chrzcielnica z kościoła Bożego Ciała	211
8.6. Podsumowanie badań chrzcielnic	215

9. Wyniki badań i ich analiza. Średniowieczne i renesansowe odlewane płyty epitafijne	218
9.1. Płyta nieznaney kobiety	218
9.2. Płyta Mikołaja Salomona w kościele Mariackim w Krakowie	221
9.3. Płyta Emmerama Salomona w kościele Mariackim w Krakowie	226
9.4. Płyta Piotra Salomona w kościele Mariackim w Krakowie	232
9.5. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu	239
9.6. Płyta nieznanego duchownego w katedrze na Wawelu	252
9.7. Płyta Pawła Szydłowieckiego w katedrze na Wawelu	256
9.8. Płyta Kardynała Fryderyka Jagiellończyka w katedrze na Wawelu	260
9.9. Płyta Kallimacha w Kościele Dominikanów w Krakowie	272
9.10. Podsumowanie badań płyt epitafijnych	321
10. Podsumowanie i wnioski końcowe	323
11. Literatura	329

1. Wprowadzenie

Odlewnictwo należy do najstarszych technik wytwarzania przedmiotów jakie zostały wynalezione przez człowieka. Uznaje się, wedle wszelkich przypuszczeń, że miało to miejsce między 4500, a 3500 rokiem p.n.e. w Mezopotamii. Wykonywano wtedy odlewy z miedzi znajdującej się w stanie rodzimym, a nie wytapiano jej jeszcze z rudy. Szczególny jednak rozwój tego rzemiosła nastąpił w starożytnej Grecji i Rzymie. Jednym z największych, a zarazem najslawniejszych odlewów artystycznych jest powstały około 293 roku p.n.e. posąg Heliosa z wyspy Rodos, który został odlany w całości. Należy również wspomnieć, że odlewnictwo artystyczne rozwijało się również bardzo prężnie w starożytności na Dalekim Wschodzie. Jeśli chodzi o wczesnośredniowieczną Europę, powstające odlewy związane były z kultem religijnym, a pierwsze odlewnie powstały przy klasztorach, dopiero później ich funkcję przejęły świeckie warsztaty ludwisarskie [1, 2, 5].

W średniowieczu dla kościołów i klasztorów odlewano głównie dzwony, chrzcielnice, płyty nagrobne oraz świeczniki.. Najwyższą klasę wśród chrzcielnic reprezentuje mosiężna chrzcielnica w Liège, wykonana w XII w. przez Reinera van Huy. Do zachowanych niewielu brązowych chrzcielnic typu kielichowego, które swoją piękną formę zawdzięczały wyrobom złotniczym należą chrzcielnice: z kościoła św. Godeharda w Brandenburgu (1 poł. XIII w.), z kościoła św. Jana w Halberstadt (XII/XIII w.), chrzcielnica na pięciu lwach z katedry św. Pawła w Münster (ok. 1345 r.) i chrzcielnica na trzech lwach o sześciobocznej czaszy z Burguaf Fehrmann w Szlezwiku-Holsztynie (1391 r.). Wśród chrzcielnic na ziemiach polskich szczególne znaczenie, jako obiektowi silnie tkwiącemu w miejscowej kulturze artystycznej, przypisuje się odlanej z brązu chrzcielnicy w kościele św. Piotra i Pawła w Legnicy. Jednym z najcenniejszych dzieł odlewnictwa pomorskiego jest XIV-wieczna brązowa chrzcielnica w kościele św. Mikołaja w Elblągu.

W XV i XVI wieku w krajach niemieckojęzycznych powstały liczne pomniki nagrobne wykonane z mosiądzu lub brązu. Biorąc pod uwagę fakt, iż jednolite grupy pomników nagrobnych skupiają się w poszczególnych miejscach czy regionach, wygląda na to, że anonimowe warsztaty odlewnicze działały głównie lokalnie. Metalowe płyty nagrobne można spotkać szczególnie w północnych i środkowych Niemczech, gdzie tradycja odlewania, która osiągnęła swój szczyt w XI wieku w Hildesheim oraz w XII i XIII wieku w Magdeburgu, nigdy całkowicie nie ustała. Udowodniono również, że w XIV

i XV wieku we Francji istniały ważne warsztaty odlewnicze, jednak wykonane tam płyty nagrobne zostały w dużej mierze zniszczone w wyniku wojen i rewolucji francuskiej, dlatego ich znaczenie w europejskiej metalowej rzeźbie nagrobnej jest znikome. Kolejnym ośrodkiem produkcji mosiężnych nagrobków była Anglia. Pomiędzy XIII, a XVI w. powstało tam kilka tysięcy tzw. „płyt rzeźbionych” - rytych, w większości prostych i niezbyt wyrafinowanych artystycznie płyt nagrobnych. Dzieła, które zachowały się do dziś w niezliczonych małych angielskich kościołach wiejskich, zostały wykonane przede wszystkim na rynek krajowy. Jednak najbardziej znanym i cenionym na rynku europejskim był niemiecki warsztat odlewniczy rodziny Vischerów. Był on prowadzony przez trzy pokolenia odlewników z jednej rodziny. To właśnie ta ciągłość w dużej mierze wyjaśnia znaczenie warsztatu Vischerów dla europejskiego odlewnictwa metali. W ciągu trzech pokoleń i dobrych dziewięćdziesięciu lat powstały nagrobki, które nie mają sobie równych pod względem jakości i doskonałości technicznej i pozostają bezkonkurencyjne w krajach niemieckojęzycznych. Motywacją klientów do złożenia zamówienia w warsztacie Vischera była przede wszystkim poważna i rzetelna realizacja zamówień oraz precyzyjne wykonanie odlewów. Inwentaryzacja zachowanych zabytków dokumentuje, że warsztat Vischer pracuje niemal wyłącznie dla klientów zagranicznych.

W okresie średniowiecza i renesansu również wielu wybitnych mistrzów ludwisarstwa działało w Polsce, a szczególnie w Krakowie (Jan i Piotr Freudentalowie, Jan Beham, Szymon Hauwicz, Oswald Baldtner, Leonard Herle i Kacper Frankowicz). Wiele znanych i cennych odlewów zarówno krajowych jak i zagranicznych wykonanych w tym okresie znajduje się w Krakowie i zostanie omówionych w tej pracy [1, 2, 5, 6].

W pierwszej części pracy przeprowadzono dogłębną analizę dostępnej literatury (również w języku angielskim i niemieckim) dotyczącej nie tylko odlewni Vischerów i ich słynnych dzieł, ale również opisano dawne technologie odlewnicze, stopy metali używane w tamtych czasach do odlewów, proces korozji i konserwacji zabytków metalowych z opisanym przykładem konserwacji słynnej mosiężnej płyty Kallimacha czy wreszcie scharakteryzowano wszystkie metody badawcze zastosowane w pracy. W drugiej części przedstawiono charakterystykę wytypowanych do badań obiektów zabytkowych znajdujących się w krakowskich kościołach (kościół Mariacki, kościół Dominikanów, kościół św. Krzyża, kościół św. Mikołaja, kościół św. Szczepana, kościół Bożego Ciała) oraz w katedrze w Wawelu. Przedstawiono wyniki badań własnych, które w większości (ze względu na lokalizację zabytkowych obiektów) przeprowadzono poza

pracownią, w miejscu umieszczenia obiektów, co z kolei wiązało się z uzyskaniem licznych pozwoleń na badania i pracę poza godzinami zwiedzania, a więc w godzinach wieczornych i nocnych. Biorąc pod uwagę jak cenny był materiał badawczy, zastosowano do jego badań tylko i wyłącznie metody nieniszczące a wszelkie badania niszczące przeprowadzono dopiero na stopach modelowych. Należy również wspomnieć, że uzyskane badania i ich analiza są przedmiotem nie tylko tej pracy doktorskiej, ale będą w przyszłości stanowiły podstawę dla konserwatorów przed podjęciem jakichkolwiek zabiegów konserwatorskich.

2. Warsztat Vischerów

2.1. Krótka historia odlewni Vischerów na tle innych warsztatów odlewniczych w Europie

Wyroby z warsztatu Vischera określane są potocznie mianem dzieł z „brązu”, choć pod względem składu chemicznego są to odlewy z mosiądzu ze względu na dużą zawartość cynku. Brąz i mosiądz należały do drogich materiałów, ale w przypadku pomników nagrobnych kluczowe było zastosowanie trwałego materiału, który uwieczniłby pamięć o zmarłym na wieki. Zwłaszcza w przypadku pomników nagrobnych nie było szlachetniejszego materiału. Dużą popularnością szczególnie w Niemczech, Flandrii i Anglii cieszyły się grawerowane płyty nagrobne. Wiodącym warsztatem w Niemczech końca średniowiecza i okresu renesansu, był przez prawie sto lat warsztat rodziny Vischerów w Norymberdze, który w okresie swojego istnienia od 1453 do 1544 roku dostarczał do Europy liczne odlewane płyty nagrobne i tablice grawerowane [6].

Tylko część z nich powstała z myślą o indywidualnym odbiorcy. Vischerowie pracowali przede wszystkim na zlecenia patrycjatu Norymbergii, ale także bogatego mieszczaństwa innych południowoniemieckich miast (np. Augsburga) oraz wyższego duchowieństwa i cesarza Maksymiliana I [8].

W warsztacie odlewniczym Vischerów odlewano z mosiądzu głównie monumentalne dzieła, m.in.: sarkofagi, liczne płyty nagrobne z wizerunkami zmarłych o różnym stopniu plastyczności (od rytowanych po niemal pełnoplastyczne), epitafia, chrzcielnice, świeczniki, kraty. Odlewano również mniejsze rozmiarami rzeźby i wyroby rzemiosła artystycznego, takie jak: plakietki, medale i kałamarze [6, 8].

Przez cały okres swojego istnienia warsztat Vischera był firmą czysto rodzinną, zatrudniającą w miarę potrzeb pracowników zewnętrznych [6].

Ze względu na zbiorowy charakter pracy w odlewni Vischerów oraz fakt, że odlewy były rzadko sygnowane, dokładne przyporządkowanie poszczególnych dzieł do danego artysty jest przedmiotem licznych sporów. Uważa się, że Hermann i Peter Starsi byli giserami posługującymi się wzorami takimi jak rysunki czy drewniane i woskowe modele, których źródłem byli wybitni niemieccy artyści m.in. Adam Krafft, anonimowy artysta - zwany Mistrzem Madonny Norymberskiej, Albrecht Dürer czy Wit Stwosz. Z kolei, jeśli chodzi o młodszych, a zarazem najbardziej uzdolnionych, synów Petera Starszego – Hermana i Petera Młodszeo to dominuje przekonanie, że sami projektowali w całości lub częściowo odlewane w rodzinnym warsztacie dzieła. Przypisuje im się przede wszystkim te odlewy, w których silniej do głosu dochodzą, zwłaszcza jeśli chodzi o ornamentykę, wpływy włoskiego renesansu. Obaj udali się bowiem w podróż do Włoch [8].

W przypadku epitafiów czy pomników nagrobnych mających formę płaskorzeźby modele rzeźbiarskie były wykonywane przez pracowników warsztatu lub przez rzeźbiarzy zewnętrznych. Model rzeźbiarski zazwyczaj wykonywany był z drewna lub wosku. Przykładem może tutaj być drewniany model epitafium Filipa Buonaccorsiego, zwanego Kallimachem, znajdującego się w krakowskim kościele Dominikanów, które jednomyślnie przypisuje się Witowi Stwoszowi. Kolejnym znanym rzeźbiarzem współpracującym z odlewnią Vischerów był Lucas Cranach Starszy. Wielokrotne wykorzystanie tego samego modelu było często stosowane w odlewni. Jeśli chodzi o koszt wykonania danego dzieła to, podobnie jak współcześnie, opierał się on w znacznej mierze na jego wadze. W związku z tym zamawiający zainteresowany był wykonaniem odlewu tak cienkiego jak to tylko możliwe. Generalnie odlewy z warsztatu Vischerów charakteryzują się cienką ścianką odlewu. Kolejnym istotnym czynnikiem przy zamówieniu był czas wykonania danej płyty nagrobnej. Nieliczne dokumenty, które przetrwały dają o tym pewne wyobrażenie. I tak w przypadku prostych, reliefowych płyt nagrobnych produkcja wynosiła około pół roku, a większych pomników nagrobnych około dwóch lat [6].

W latach trzydziestych XVI w., pod koniec aktywnego okresu działania warsztatu Vischera, zaczęły pojawiać się pomniki mosiężne pochodzące z innych odlewni. Hans Vischer z Norymbergii stanął w obliczu poważnej konkurencji. Pankraz Labenwolf

(1492-1563), o którym mówi się, że rzemiosła uczył się w warsztacie Vischera (choć nie ma na to dowodów) został mistrzem w 1519 roku i wkrótce potem stanął na czele warsztatu specjalizującego się w fontannach i pomnikach nagrobnych, który po jego śmierć przejął syn Georg Labenwolf (ok. 1530/1533-1585). Od połowy XVI wieku można ją uważać za najważniejszą odlewnię w Norymberdze [6].

Supremacja warsztatu Vischera nie skończyła się nagle. Jest to raczej proces, który trwał przez dłuższy okres czasu. Nie należy tutaj lekceważyć wpływu reformacji. Skutki objęły zarówno obrzęd pochówku, jak i tworzenie pomników nagrobnych. Przede wszystkim wysoka szlachta, która była ważnym klientem dla warsztatu Vischera, od lat trzydziestych XVI wieku w dużej mierze zaprzestała zamawiania pomników nagrobnych [6].

2.2. Najważniejsze dzieła odlewni Vischerów

Pierwsze udokumentowane dzieło warsztatu Vischera pochodzi z 1457 roku i jest to chrzcielnica kościoła miejskiego w Wittenberdze, która została wykonana na zlecenie niemieckiej dynastii Wettynów. To wysokiej jakości dzieło, będące w znacznym stopniu przedmiotem eksportu, potwierdza bliskie relacje odlewni z saksońską rodziną królewską. Trwało to ponad siedemdziesiąt lat i zaowocowało co najmniej piętnastoma zamówieniami [6].

Najbardziej znanym dziełem warsztatu Vischerów jest grób Św. Sebalda, który znajduje się w kościele św. Sebalda w Norymberdze. Dzieło to ma formę zbliżoną do gotyckiego nagrobka tumbowo-baldachimowego. Charakteryzuje go bogata dekoracja architektoniczno-rzeźbiarska. Na tumbie umieszczono połączony, skrzyniowy relikwiarz patrona tej świątyni, został zrealizowany etapami i w mocno zmienionej względem projektu formie w latach 1507-1512 i 1514-1519. Ta gotycka jeszcze, architektoniczno-rzeźbiarska struktura będąca jednym z najbardziej znanych dzieł Vischerów, jest bogata w detale, a szczególnie w dekorację figuralną [6-8].

Pomysł wybudowania sanktuarium, w którym można by przechowywać relikwie św. Sebalda, istniał już od dawna, o czym świadczy istnienie wczesnego modelu Vischera. Brakowało jednak funduszy i dopiero w 1506 r., gdy w kościele doszło do rabunku, utworzono Towarzystwo Patrycjusza i najważniejszych osobistości w mieście, aby w końcu rozpocząć realizację długo opóźnionego planu. W 1507 roku udało się zebrać część pieniędzy i Piotr Vischer Starszy rozpoczął dawno oczekiwaną realizację.

Pracował wraz z pięcioma synami przez dwanaście lat, chociaż ich pracę często przerywał brak funduszy, jednak ostatecznie w 1519 roku udało się ukończyć jedno z najbardziej znanych dzieł odlewni Vischerów. Kiedy Peter Vischer otrzymał zlecenie wykonania tego wielkiego pomnika miejskiego świętego, zasady, według których miał on zostać wykonany, były następujące: sarkofag należy, według starego projektu, postawić na podstawie ozdobionej płaskorzeźbami ilustrującymi cuda Świętego; trumny powinny strzec postacie apostołów, a nad nią powinien wznosić się baldachim z wyniosłych, gotyckich sterczyn. Pierwotny projekt dotyczył świątyni, która miała mieć ponad czterdzieści stóp wysokości. Zmiana projektu na tę pojedynczą, oddzielną kaplicę zawierającą sarkofag była niewątpliwie spowodowana podróżą Petera Vischera Młodszego i przykładami włoskich grobowców, które podziwiał podczas swojej podróży do Włoch. W każdej części zauważamy, jak gotycki szkielet został zmodyfikowany lub ozdobiony wszelkiego rodzaju dekoracjami w stylu renesansowym. Zachowały się gotyckie filary i pilastry, ale te są bogato zdobione. Kopuły również zastąpiły postrzępione gotyckie pinakle, lecz mimo to w szczegółach ich konstrukcji wyraźnie wykorzystano oryginalny projekt gotycki i połączono z nowymi modelami renesansowymi, nadając architektoniczny charakter mieszaniny stylów: gotyckiego i renesansowego. Postacie zwierząt i dzieci znalezione w oryginale zostały zachowane, ale jednak częściowo zmienione. Wykonane są w pełnym duchu renesansu, nawiązując do mitologii. Każda najdrobniejsza figura charakteryzuje się także mistrzowskim uchwyceniem anatomii, proporcji i perspektywy, wyraźnie rozpoznajemy tutaj nawiązanie do rysunków Leonarda da Vinci. Postacie czterech bohaterów i lutnisty pochodzą ze szkoły Leonarda. Jeśli chodzi o styl płaskorzeźb przedstawiających cuda to dostrzegamy tutaj rękę Piotra Vischera Starszego, który był pod mocnym wpływem Adama Kraffta i jego szkoły. Z kolei „Cud sopli” jest prawdopodobnie dziełem Petera Vischera Młodszego, który wzorował się tutaj na innych swoich dziełach. Pod każdym względem zauważalny jest postęp, jaki warsztat Vischerów dokonał od czasu powstania tego wczesnego arcydzieła. Apostołowie tutaj, w przeciwieństwie do tych z pierwotnego projektu i w przeciwieństwie do tych na grobie arcybiskupa Ernsta, nie stoją, wpatrując się prosto przed siebie w spokoju i bezruchu, ale pomiędzy niektórymi parami nawiązała się wręcz pewna relacja. Związek ten nie został wprawdzie ustalony z matematyczną precyzją, ale za pomocą sztuki, która potrafi wywołać efekt natury. Zrywając z tradycjami Wita Stwosza i Adama Kraffta, artyści ze słynnej odlewni

w znaczący sposób wyprzedzili je, a w większości przypadków nawet wykroczyli poza twórczość słynnego Albrechta Dürera. [6-8].

Do innych ważnych dzieł warsztatu Vischerów na obszarze niemieckojęzycznym zalicza się nagrobki: arcybiskupa Ernesta Saksońskiego w katedrze w Magdeburgu, z 1495 r.; elektora saskiego Fryderyka Mądrego w kościele Zamkowym w Wittemberdze, z 1527 r.; elektora brandenburskiego Johanna Cicero, który pierwotnie przeznaczony był dla kościoła klasztornego w Lehnin a obecnie znajduje się w krypcie katedry ewangelickiej w Berlinie, z lat 1524-1530; kratę do Kaplicy Fuggerów przy kościele p.w. Św. Anny w Augsburgu, z 1512 r., oraz zapewne figury króla Artura i Teodoryka w nagrobku cesarza Maksymiliana I w kościele dworskim w Innsbrucku, z lat ok. 1512-1513 [8].

Balustrada ratuszowa była ostatnim i jednym z największych dzieł, które powstało wspólnym wysiłkiem rodziny Vischerów. Daremne są próby podziału w tym dziele na ojca i synów [7].

Dzieła z warsztatu Vischerów chętnie zamawiano również w innych krajach europejskich. Wiele z nich znajduje się w Polsce i w Czechach. W pierwszej kolejności zlecenia na nie pojawiły się z Wielkopolski, następnie ze Śląska, jednak w największej ilości znajdziemy je w Małopolsce [9].

Wśród zachowanych dzieł na terytorium dzisiejszej Polski dominują płyty nagrobne. W ich wspomnianych i obfitych zasobach, znajdziemy wiele cennych płyt m.in.: płyta wojewody kaliskiego i poznańskiego Andrzeja Szamotulskiego (zm. 1511) w kościele św. Stanisława w Szamotułach, płyta biskupa wrocławskiego Jana IV Rotha (zm. 1506) w katedrze we Wrocławiu (sygnowana przez Petera Starszego i datowana na 1496). Większość jednak znajduje się w Krakowie. Były to zarówno zlecenia królewskie, wysokich dostojników związanych z dworem na Wawelu, jak i patrycjatu miejskiego. W katedrze na Wawelu znajdują się: płyta wojewody krakowskiego Piotra Kmity (zm. 1505), płyta Pawła Szydłowieckiego (zm. 1506), płyta Stanisława Borka (zm. 1556) oraz okazały nagrobek kardynała Fryderyka Jagiellończyka (zm. 1503), z ok. 1510 r. W kościele Mariackim są to: nagrobek Emmerama Salomona (zm. 1504), płyta Mikołaja Salomona (zm. 1509), płyta Piotra Salomona (zm. 1516), nagrobek Zofii Bonerowej (zm. 1532), nagrobek Seweryna Bonera (zm. 1549). Szczególną uwagę zwraca epitafium Filipa Kallimacha (zm. 1496) w kościele Dominikanów w Krakowie, ukazujące tego wybitnego włoskiego humanistę przy pracy jako sekretarza królewskiego [6-9].

Do najwybitniejszych przykładów dzieł Vischerów w Polsce niezwiązanych bezpośrednio ze sztuką sepulkralną należy krata i świeczniki dla Kaplicy Zygmuntońskiej przy katedrze krakowskiej. Powstały w latach 1532-1534 w warsztacie Hansa Vischera [8-9].

2.3. Krótka charakterystyka odlewów pochodzących z warsztatu Vischerów oraz samej odlewni

Do zabytków nagrobnych warsztatu Vischerów zalicza się nagrobki podłogowe i ściennie, groby tumbowe i stołowe oraz epitafia, czyli pomniki związane z rzeczywistym grobem lub pamięcią o zmarłych. Płyty nagrobne są zwykle wmontowane w posadzkę kościoła bezpośrednio nad grobem lub montowane na płycie kamiennej w poziomie gruntu, przy czym przeważają prace reliefowe nad rytowanymi. Umieszczenie pionowe jest rzadkie. Drugą grupę pomników nagrobnych stanowią epitafia. Są to pomniki z tablicami pisemnymi, mocowane do ściany lub filaru i służące wyłącznie upamiętnieniu zmarłych. Epitafia nie są przywiązane do miejsca pochówku jak nagrobki i można je wznosić także w innych miejscach. Od ściennych płyt nagrobnych odróżnia je temat obrazu. W sensie historycznym epitafia powinny być kojarzone z dziełem sztuki o charakterze religijnym lub alegorycznym. Termin epitańium wywodzący się z języka greckiego (można go dosłownie przetłumaczyć jako „grób” lub „należący do pochówku”), odnosił się w średniowieczu do czystego epitańium, a wraz z początkami humanizmu do całego pomnika. Ważnym elementem pomników i zarazem elementem łączącym poszczególne typy grobowców jest inskrypcja. Tylko za ich pośrednictwem można precyzyjnie zidentyfikować zmarłego i tym samym zachować pamięć o nim. Prawie wszystkie inskrypcje zawierają wiadomość o śmierci z jej datą, epitetem, tytułem, imieniem, statusem i życzeniem błogosławieństwa. Do tej treści ograniczają się zwłaszcza duchowni. Epitafia wyższej szlachty i wysokiego duchowieństwa wykraczają poza tę ujednoliconą formę. Większość napisów jest pisana po łacinie. Dotyczy to na ogół przedstawicieli duchowieństwa. Część płyt znajdujących się w Niemczech ma napisy w języku niemieckim i dotyczy to przede wszystkim kobiet. Większość pomników zaprojektowano do umieszczenia na poziomie gruntu. Podłogowe płyty nagrobne wyznaczają zazwyczaj miejsce pochówku. W większości przypadków rozmiar płyty odpowiada długości trumny wynoszącej około dwóch metrów. W zasadzie do pochówku

udostępnione jest całe wnętrze kościoła, chociaż rodziny szlacheckie często posiadają własne, prywatne miejsca spoczynku. Wettynowie korzystali na przykład z kaplicy książęcej w katedrze w Miśni, która została zbudowana jako miejsce pochówku. Istnieje dokładny plan miejsc pochówku dla nawy tego kościoła, który dobrze dokumentuje ścisłą hierarchię panującą wśród duchowieństwa. Większość biskupów pochowano przed lektorium i jak najbliżej ołtarza krzyżowego, podczas gdy pozostałych duchownych i świeckich chowano dalej na zachód lub w nawach bocznych. Najwyraźniej środkowa oś nawy była pożądana i zarezerwowana przede wszystkim dla wyższego duchowieństwa. Jednak rekonstrukcja pierwotnego miejsca pochówki nie zawsze jest możliwa. Zwłaszcza płyty nagrobne podłogowe były na przestrzeni wieków kilkakrotnie przenoszone w inne miejsca. Chociaż umożliwiło to ochronę wielu zabytków przed dalszym zniszczeniem, to niestety pierwotny kontekst został utracony. Dziś większość płyt nagrobnych prezentowana jest w muzeach lub na ścianach kościołów. Niektóre grobowce ściennie ze względu na swoją tematykę są zbliżone do epitafiów. Należą donich dwa duże pomniki biskupa Zygmunta von Lindenau w Merseburgu oraz niemieckiego mistrza zakonu krzyżackiego Waltera von Cronberga w Bad Mergentheim. Obydwa dzieła, odlane przez Hansa Vischera około 1538 i 1539 roku i bardzo podobne w swojej koncepcji, przedstawiają postacie naturalnej wielkości przed wysokim krucyfiksem. Inskrypcje w kształcie linii przekazują wiadomość o śmierci, datę śmierci, epitet, tytuł, imię i status [6-7].

Wśród wyrobów odlewanych z warsztatu Vischera znajduje się ponad dziewięćdziesiąt obiektów z pełnometrażowymi portretami, z których wszystkie przedstawiają żyjących jeszcze ludzi. Szczególnie „godni” ludzie, tacy jak biskupi i książęta, czasami stoją na lwie; część z nich ma – wbrew motywowi stojącemu – poduszkę pod głową. Większość epitafiów została zaprojektowana prawdopodobnie przez pracowników warsztatu Vischera, a nie przez artystów zewnętrznych. Analiza typograficzna i ikonograficzna przeprowadzona przez historyków sztuki, wskazuje jasno, że warsztat Vischerów zajmował się przede wszystkim realizacją życzeń i koncepcji klienta. W przeciwieństwie do małych rzeźb o charakterze prywatnym, takich jak medale, tablice i dzieła kameralne, które dawały możliwość swobodnego rozwoju artystycznego, gatunek pomnika nagrobного raczej nie nadawał się do indywidualnej pracy twórczej. Pomniki te są raczej powiązane z tradycjami, które pozostawiają niewiele miejsca na eksperymenty artystyczne [6-7].

Analiza nagrobków ujawnia pewne preferencje różnych grup klientów, pomimo ich zróżnicowanego wyglądu i możliwości umiejscowienia. Świadczy to o tym, że przedstawiciele poszczególnych stanów otrzymywali pomniki dokładnie odpowiadające ich statusowi. Klientami są kanonicy, biskupi i szlachta. Uderzająca jest duża liczba pomników odlewanych w Polsce. Największa grupa mosiężnych nagrobków w warsztacie Vischerów powstała dla członków saskiego rodu książęcego. Z trzynastu pomników powstałych na przestrzeni siedemdziesięciu lat, siedem znajduje się na cmentarzu Wettynów w Miśni. Zdecydowanie najmniejszą grupę stanowią nagrobki z warsztatu Vischera dla stanu trzeciego. Powodem jest z pewnością wysoki koszt mosiądzu, na który mogli sobie pozwolić jedynie zamożni obywatele [6].

Wiele rycin tamtejszych malarzy, rzeźbiarzy i rysowników służyło jako modele w warsztacie Vischera. Do najczęściej stosowanych należą ryciny Mistrza E.S., Albrechta Dürera, Lucasa Cranacha Starszego, Kulmbacha, Adama Kraffta, Wita Stwosza czy mniej znanych takich jak „Mistrz Madonny Norymberskiej”, „Mistrz Figury Ernsta Magdeburga”, „Mistrz Ołtarza Zwickau”. W warsztacie wielokrotnie wykorzystywano miedzioryty autorstwa Mistrza E.S. Przykładem może tutaj być nagrobek Małgorzaty Austriackiej, na którym widać wyraźnie ściśle powiązania z miedziorytem „Madonna na wężu”. Zaadaptowano poszczególne motywy i elementy projektu i połączono je w nową kompozycję. Przykłady dowodzą, że ryciny Mistrza E.S. służyły jako modele w warsztacie Vischera, zwłaszcza w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XIV wieku. Jednak o wiele ważniejszy jest wpływ Albrechta Dürera, który dostarczał zabytków, czyli rysunków do poszczególnych pomników, a których ryciny służyły warsztatowi jako rezerwuar form. Rezultatem jest adaptacja form Dürera, którą można zaobserwować na początku XVI wieku i która zaowocowała powstaniem pomników nagrobnych niezwykle wysokiej jakości. W odróżnieniu od figuratywnych płyt nagrobnych większa swoboda panowała w projektowaniu epitafiów z przedstawieniami scenicznymi. W tym miejscu szczególnie wskazane było odwołanie się do rycin Dürera, które stanowiły jednocześnie ważny wzór ikonograficzny. Wpływ Dürera na twórczość odlewni Vischerów jest ewidentny. W przypadku pomników odlewanych w warsztacie, formy Dürera widoczne są przede wszystkim w projektowaniu postaci ludzkiej, czyli temacie, który intensywnie zajmował Dürera przez cały okres jego twórczości. Liczne pomniki nagrobne z warsztatu norymberskiego ukazują podstawowe rozumienie postaci ludzkiej, które nie byłoby możliwe bez dokonań i prac przygotowawczych Albrechta Dürera. W jego twórczości graficznej

i teoretycznej leżą korzenie kontrapostu, motywów stojących i ruchu, a także ukształtowania twarzy wielu postaci na pomnikach nagrobnych. Podczas, gdy wpływ zarówno Mistrza E.S. jak i Albrechta Dürera na warsztat Vischerów jest szeroko znany i podkreślany to związek z Hansem von Kulmbach pozostaje praktycznie niezauważony. Ten znany uczeń Albrechta Dürera musi być autorem projektu płaskorzeźby przedstawiającej Maryję do krakowskiego nagrobka kardynała Fryderyka Jagiellończyka z 1510 r. w katedrze na Wawelu. Jeżeli chodzi o pozostałe elementy tego słynnego nagrobka to również można znaleźć podobieństwa do różnych dzieł Hansa von Kulmbach. I tak, pejzażowa kompozycja wykazuje podobieństwa do drzeworytu „Pokłon Trzech Króli”, powstałego przed 1511 rokiem i przypisywanego Kulmbachowi. Istnieje tutaj bezpośrednie powiązanie pomiędzy intronizowanymi postaciami Marii. Również przedstawienie obszernej poduszki na siedzisko Marii nawiązuje do tej na projekcie witraża „Maria z Dzieciątkiem” przechowywanym w Muzeum Sztuki w Bazylei. Z kolei postać św. Stanisława wykazuje podobieństwo do anioła zwiastowania na rysunku w Budapeszcie; szczególnie pod względem motywu krzyku, proporcji ciała czy elementów ubioru. Hans von Kulmbach musi także być autorem projektu obu płaskorzeźb bocznych. Rysunek do witraża datowanego przez Friedricha Winklera między 1510 a 1515 rokiem w Drezdeńskim Gabinecie Miedziorytów ukazuje anioła trzymającego herb z również dużymi skrzydłami, o podobnych rysach twarzy i identycznej szacie z odsuniętymi daleko do tyłu rękami płaszcza. Porównania te pozwalają przypuszczać, że Kulmbach był głównie autorem modeli w przypadku krakowskich nagrobków [6-8].

Kolejnym autorem, którego dzieła były inspiracją do wielu nagrobków był Lucas Cranach Starszy. Do najbardziej znanych należy nagrobek Fryderyka III Mądryego w Wittenberdze. W tym przypadku mamy nawiązanie do drzeworytu przedstawiającego (a zarazem mającego ten sam tytuł) „Św. Krzysztofa”. Podobną fizjonomię cechuje drzeworyt „Św. Bartłomieja” pochodzący z serii przedstawień apostołów. Kolejnym znanym artystą, którego dzieła stanowiły modele do odlewów z warsztatu Vischerów, był Lucas Cranach Starszy. To właśnie on jest autorem projektu do nagrobka Fryderyka Mądryego w Wittenberdze. Należy również wspomnieć o współpracy pracowni Vischerów z Adamem Kraffttem [6-8].

Istotna z racji powiązań z Krakowem jest współpraca słynnej norymberskiej odlewni z Witem Stwoszem, który jest nie tylko autorem słynnego ołtarza, ale również zaprojektował nagrobek Filipa Buonaccorsiego zwanego Kallimachem. Centralna płyta przedstawia sekretarza królewskiego siedzącego przy biurku w pokoju uczonego. Można

zależć wiele analogii między mosiężnym nagrobkiem, a ołtarzem w kościele Mariackim. Wiele wskazuje na to, że to sam Kallimach wybrał tego słynnego rzeźbiarza na autora swojego nagrobka, gdyż podarował on w 1493 roku nagrobek biskupa Piotra z Bnina projektu właśnie Wita Stwosza do Katedry Wrocławskiej [6-8].

Ostatnim rzeźbiarzem, o którym często wspominało się jako o „modelarzu” warsztatu Vischera jest „Mistrz Madonny Norymberskiej”. Mimo licznej grupy artystów, którzy wspomagali projektowo słynną odlewnię, należy wspomnieć, że wiele elementów architektonicznych zostało zaprojektowanych przez samych pracowników warsztatu Vischerów [6-8].

2.4. Krótka charakterystyka poszczególnych członków rodziny Vischerów

Hermann Vischer Starszy

(ok. 1425/1430, pochowany 13 stycznia 1488)

Wraz z uzyskaniem w 1453 roku obywatelstwa norymberskiego i wpisaniem na listę mistrzów kowali, Hermann Vischer mógł założyć swój własny warsztat. Z obowiązku opłaty można wywnioskować, że Hermann nie pochodził z Norymbergii, w przeciwnym razie automatycznie otrzymałby obywatelstwo. Wysuwane są różne teorie na temat jego pochodzenia, które koncentrują się na obszarze Saksonii – Turynii i Holandii. Ta pierwsza powstała w oparciu o najwcześniejsze sygnowane dzieło Hermanna, a więc wittenberską chrzcielnicę z 1457 roku, jak również o liczne późniejsze pomniki nagrobne z warsztatu Vischera w Miśni, Wittenberdze czy Erfurcie wynikające z jego związków z tym regionem. Z kolei holenderskie pochodzenie ma się wywodzić z jednej strony z tradycji odlewania mosiądzu w Dinand czy Aachen, a z drugiej z samej nazwy „Vischer”, która była tam szeroko rozpowszechniona. Jednak obydwie hipotetyczne związki z wyżej wymienionymi regionami, pozostają niejasne, gdyż w Norymberdze istniała już długa tradycja odlewania metali od początku XV wieku. Dokładny rok urodzenia Hermanna również nie jest udokumentowany. Biorąc pod uwagę zasady i przepisy panujące w tamtym okresie określające warunki jakie dany rzemieślnik musiał spełnić przed przystąpieniem do egzaminu mistrzowskiego, przypuszcza się, że Hermann Vischer urodził się między 1425 a 1430 rokiem. Hermann Vischer był dwukrotnie żonaty. Z pierwszą żoną Felicitas miał jedną córkę Martę i jednego syna Piotra. Wiemy na pewno, że Hermann Vischer starszy był pierwszym

kierownikiem warsztatu i jest autorem nie tylko słynnej wittenberskiej chrzcielnicy, ale również ponad dwudziestu płaskorzeźbionych pomników nagrobnych. Był doskonałym technologiem, choć jako artysta nie odznaczał się wybitnymi zdolnościami. Pogrzeb Hermanna odbył się 13 stycznia 1488 roku, a jego pierworodny syn – Piotr Vischer Starszy przejął warsztat [6-7].

Niestety, mimo licznych źródeł dotyczących słynnej odlewni Vischerów, o samym Hermannie Vischerze i jego poczynaniach wiemy bardzo mało. Niewiele przetrwało również z jego twórczości. Niestety nie zachowały się żadne dokumenty dotyczące pracy Hermanna jako kowala i kierownika warsztatu odlewniczego [6-7].

Piotr Vischer Starszy

(ok. 1455, pochowany 7 stycznia 1529)

Kojarzony przez lata jako „wielki odlewnik brązu”, którego dzieła ucieleśniają całkowite przejście od stylu gotyckiego do renesansowego w Niemczech.

Na kilka lat przed śmiercią ojca, prawdopodobnie w 1485 roku, poślubił Małgorzatę, córkę Hansa Grossa. Z tego związku było trzech synów, ostatni znany jako „Hans der Giesser”. W 1493 roku Piotr ponownie wziął ślub, tym razem żoną była Dorothea von Gericht. Kolejną, trzecią żoną była również Małgorzata. W międzyczasie pracował, podobnie jak jego ojciec, w odlewni miejskiej w Białej Wieży i mieszkał w odziedziczonym domu „Am Sande”. Jednak w 1505 roku przeniósł się do domu za klasztorem św. Katarzyny, który przypadł mu w spadku. Rok później on i Małgorzata podpisali dokument prawny stwierdzający, że kupili kolejny dom. Część tego domu zburzyli i połączyli z sąsiednim, który również nabyli. W ten sposób utworzyli własną, dużą odlewnię i cieszyli się posiadaniem własnego domu mieszkalnego obok. Dom ten nadal stoi przy ulicy zwanej obecnie Peter Vischerstrasse. Z tego małżeństwa przyszli na świat dwaj inni synowie, Jakub i Paweł. Piotr Vischer Starszy prawie nie opuszczał Norymberii, a jeśli już to na krótko. Dlatego jest wręcz fenomenem, jak tak prosty rzemieślnik osiągnął tak wysoki poziom artystyczny. Jednak przez całe życie rozwijał i przyswajał nowe idee oraz najnowsze odkrycia sztuki włoskiej i wreszcie odrobił najnowszą lekcję renesansu z takim sukcesem, że z jego warsztatu wychodziły najznakomitsze dzieła niemieckiego rzemiosła. Jednym z pierwszych dzieł jego życia, w którym po raz pierwszy ujawniła się jego indywidualność jest grób arcybiskupa Ernsta

w katedrze w Magdeburgu. Jest bowiem pierwszym z arcydzieł Petera Vischera i stanowi najważniejszą ilustrację wczesnych wpływów, pod którymi pracował, a zarazem zapowiedzią kolejnego, jakim jest grób św. Sebalda w kościele w Norymberdze. Kierował warsztatem przez dobre czterdzieści lat [6-7].

Hermann Vischer Młodszy

(urodzony przed 1487, zmarł 1 stycznia 1517)

Od Johanna Neudörffera, autora monografii poświęconej niemieckim artystom wydanej w 1547 roku, dowiadujemy się, że Hermann jest najstarszym synem słynnego Petera Vischera Starszego. Znane są dwa medale portretowe z lat 1507 i 1511, wykonane przez Piotra Młodszeo przedstawiającego jego brata jako młodzieńca z kręconymi włosami. Napis na medalu z autoportretem Petera Vischera Młodszeo podaje rok jego urodzenia 1487 i stąd wnioskujemy, że Hermann musiał urodzić się wcześniej. Neudörffer pisze również, że Hermann był podobny do ojca, jeśli chodzi o odlewanie czy przygotowanie projektu artystycznego. Zresztą „udzielenie” mu własnej odlewni świadczy o docenieniu jego pracy. W 1515 roku udał się na roczną podróż do Włoch, której efektem są liczne rysunki przedstawiające architekturę włoską w większości z epoki włoskiego renesansu. Przechowywany w Luwrze pakiet jego rysunków ewidentnie o tym świadczy. To właśnie z Włoch przywiózł ze sobą wiele materiałów artystycznych, które tam naszkicował i które w dużym stopniu przypadły do gustu jego ojcu i braciom. Sam Hermann zmarł wkrótce po powrocie, w roku 1516. Pewnej nocy na St. Gilgen-strasse przejechały go sanie, gdy wracał do swojego domu. Powstałe w podróży do Włoch rysunki i szkice stały się inspiracją dla jego braci. Rezultaty tej pracy można prześledzić w niektórych figurach na grobie św. Sebalda, a później w całkowitej akceptacji odrodzenia antyku, co wyraża się w słynnej balustradzie Ratusza w Norymberdze [6-7].

Piotr Vischer Młodszy

(urodzony 1487, zmarł czerwiec 1528)

Na wspomnianym już medalu z jego autoportretem, przedstawiony jest z profilu po prawej stronie jako młodzieniec z kręconymi włosami i beretem o wyrazistym i pewnym siebie spojrzeniu. Młody Peter Vischer zaznał w życiu wiele cierpienia. Żałoba ojca, strata żony brata, a później także samego brata Hermanna, z pewnością poruszyły jego serce i miały wpływ na jego twórczość. Jego zamiłowanie do poezji, było upodobaniem, które dzielił z Dürerem i Holbeinem młodszym. Ilustrują to dodatkowo dwa kałamarze, które wyszły z jego ręki, oraz, w mniejszym stopniu, dwie plakietki przedstawiające Orfeusza i Eurydykę. Jednak do jego największych dzieł i najbardziej znanych należą: grób księcia elektoratu Fryderyka Mądrego w Schlosskirche w Wittenberdze, który został ukończony w 1527 roku oraz Madonna Norymberska. Znany jest również z produkcji medali portretowych oraz rozpowszechnionych we Włoszech tablic portretowych. Jednak udział jego zarówno w projektowaniu jak i w wykonaniu pomników nagrobnych czy grobie Sebalda jest bezsporny, choć jego dokładny wkład jest trudny do określenia. Jest autorem wielu zachowanych rysunków będących projektami do różnych odlewów. Obaj bracia, Hermann i Piotr wywodzą się z późnogotyckiej rodziny rzemieślników, jednak przypisane im dzieła powstały już pod wpływem sztuki włoskiego renesansu. Formy architektoniczne, takie jak pilastry, okrągłe łuki, nisze muszlowe czy ozdoby takie jak groteska i kandelabry wyróżniają ich wśród innych rzemieślników tamtego okresu [6-7].

Hans Vischer

(urodzony po 1488, zmarł 8 września 1550)

Niestety nie mamy zbyt wiele informacji dotyczących Hansa Vischera. Wiadomo, że był żonaty z Kunigundą Schweyker, z którą miał syna Jerzego. Wiemy, że przejął warsztat w 1530 roku. Hans był w większym stopniu biegłym rzemieślnikiem, niż artystą. Tam, gdzie kierował się gustem i zamysłami ojca i brata, tworzył dzieła godne podziwu. Jest autorem wielu sygnowanych pomników nagrobnych, jednak do części z nich autorami projektów byli wspomniani wcześniej znani rysownicy i malarze. Jednak

nagrobek heraldyczny Jerzego von Bibra w Bambergu odlany w latach 1536/1537, prawdopodobnie powstał w całości według jego projektu. Oprócz wielu pomników nagrobnych, wykonał kratę do Kaplicy Zygmuntowskiej na Wawelu w latach 1532 – 1534 oraz dwa sygnowane świeczniki. Wykonał również ukończoną 1535 roku kratę do kaplicy grobowej biskupa Piotra Tomickiego, która została zrabowana przez Szwedów w 1657 roku. W przypadku pomników figuratywnych, Hans Vischer wykorzystywał czasami modele zachowane w warsztacie. Hans samodzielnie projektował głównie elementy heraldyczne i zdobnicze pomników nagrobnych [6-7, 9].

Paulus (Paweł) Vischer

(urodzony po 1490, zmarł w 1531)

Kiedy Peter Vischer zmarł w 1529 roku, pozostawił założoną przez siebie odlewnię w Norymberdze swojemu najmłodszemu synowi Pawłowi. Jak wiemy z nielicznych źródeł, Paweł wykazywał już oznaki chęci opuszczenia rodzinnego miasta. Produkcja odlewów artystycznych w tym czasie w Norymberdze nie była już kwitującym przemysłem. Dlatego Paweł szybko wykorzystał okazję i w tym samym roku sprzedał spadek swojemu bratu Hansowi opuszczając Norymbergę na zawsze. Osiadł w Moguncji i tam nabył prawa mieszczańskie, zmarł tam w 1531 roku. Hans pozostał w Norymberdze, aby kontynuować interesy ojca i wykonać kilka jego początkowych zleceń. Znany jest odtąd jako Hans der Giesser – Hans Założyciel. Nie jest jasne dlaczego starszy brat nie odziedziczył wcześniej warsztatu [6-7].

3. Dawne technologie odlewnicze

Odlewnictwo należy równocześnie do jednej z pierwszych i najstarszych technologii przeróbki metali. Jest również pierwszą technologią pozwalającą otrzymać ze stanu ciekłego gotowe wyroby użytkowe i zdobnicze. Najstarsze odlewy odkryte i wydobyte przez archeologów to właśnie odlewy artystyczne takie jak: biżuteria, posążki, naczynia kultowe czy ozdobne przedmioty do użytku tylko od święta. Odlewy artystyczne powstawały w różnym czasie i na wielu obszarach geograficznych. Wykonuje się je również współcześnie. Do odlewów artystycznych zaliczany zarówno monumentalny pomnik jak i niewielką statuetkę. Odlewy artystyczne to również tablice nagrobne, plakietki, medale pamiątkowe, precjoza religijne czy nawet patery na owoce. Są to przedmioty o bardzo zróżnicowanej wadze, od kilkunastu gramów do kilkunastu ton. Materiałem najwcześniej używanym na wyroby artystyczne były: miedź, złoto i srebro, a więc metale o stosunkowo wysokiej temperaturze topnienia, które znajduwane w postaci samorodków nie wymagały specyficznych zabiegów metalurgicznych w celu otrzymania jakościowo dobrego wyrobu. Dopiero później nauczono się wytapiać cynę i poprzez połączenie jej z miedzią stworzyć pierwszy stop zwany brązem. Odlewnictwo artystyczne i użytkowe przedmiotów odlanych z brązu rozwinęło się już na przełomie trzeciego i drugiego tysiąclecia p.n.e. na terenach dawnej Francji, w Grecji, na wyspach Cypr i Rodos, a w Polsce w drugim tysiącleciu p.n.e. [2, 5, 10]. Do najstarszych technologii odlewniczych należały: odlewanie z wykorzystaniem metody traconego wosku (zwaną dziś metodą wytapianych modeli), odlewanie do form kamiennych czy technika formowania w mułku z modelu naturalnego lub odlewniczego [1].

Technologia formy to nierozdzielna część wykonania odlewu. W ciągu minionych wieków, aż do dzisiaj, człowiek dąży do udoskonalenia technologii w celu uzyskania coraz lepszych jakościowo i bardziej skomplikowanych odlewów [2].

3.1 Modele

W celu wykonania odlewu w formie, konieczne było wykonanie modelu planowanego odlewu. Materiał, z którego wykonywano model musiał być z jednej strony trwały podczas obróbki, a z drugiej strony na tyle elastyczny, aby bez trudności ręcznie lub przy pomocy prostych narzędzi, można było uzyskać oczekiwany zgodnie z projektem kształt. W XVI wieku do wykonania modelu stosowano różne materiały takie jak: gips, drewno,

siarkę oraz niektóre metale jak brąz czy ołów. Jednak modele z metalu wykonywano tylko w przypadku małych przedmiotów o prostym kształcie [1].

Należy rozróżnić dwa rodzaje modelu: „model naturalny” i „model odlewniczy”. Jeśli chodzi o model naturalny to jest on identycznej wielkości i ma identyczny kształt jak przedmiot, który ma zostać odlany. Jednak w tym przypadku odlew wykaże pewne odstępstwa od modelu na skutek skurczu, który występuje w momencie krzepnięcia i stygnięcia metalu w formie. Natomiast w przypadku modelu odlewniczego mogą wystąpić pewne różnice w wymiarach między modelem, a odlewany przedmiotem. Jest to związane z uwzględnieniem skurczu odlewniczego, a dodatkowo mogą pojawić się pewne uzupełnienia technologiczne jak na przykład wnęki do umocowania rdzeni w formie. Tak więc różnice, które występują między modelem, a odlewany przedmiotem wynikają z faktu, iż uwzględniają oczekiwany skurcz odlewniczy i dzięki temu powstały odlew ma takie wymiary jakie zakładano. W dzisiejszych czasach wykonuje się zazwyczaj formy z modelu odlewniczego, jednak w dawnych czasach wykorzystywano również (zwłaszcza w przypadku odlewów artystycznych) modele naturalne [1, 3].

Ważnym wynalazkiem odlewników okazała się metoda wykonania modelu z materiału łatwo topliwego, co dało początek nowej technice formowania opracowanej szczególnie dla potrzeb odlewnictwa artystycznego. Jest to najstarsza technologia odlewania precyzyjnego, a zarazem jedna z najstarszych metod używanych w odlewnictwie artystycznym. Przypuszcza się, że metodę tę wynaleziono około trzech tysięcy lat p.n.e. w Mezopotamii. Powstały model był zwykle mieszaniną wosku pszczelego i łoju, tłuszczu wieprzowego lub baraniego itp., ponieważ sam wosk był zbyt kruchy. W momencie, gdy na wspomnianym modelu wykonano formę z gliny, podgrzewano ją tak, aby model wypłynął z formy przez odpowiedni otwór w formie. Stąd wzięła się nazwa tej techniki jako metoda wytapianych modeli czy „metoda traconego wosku”. Metoda ta pozwalała na wykonanie formy przedmiotu niepodzielnego, którego nie można formować w skrzynkach formierskich. Wadą modelu woskowego było jego jednorazowe użycie i do wykonania każdej formy trzeba było zrobić nowy model. Można było jednak wykorzystać fakt, iż materiał wykonywanego modelu łatwo się topił i wykonać formę z drewna czy gipsu w celu wielokrotnego wykorzystania i odlewania dowolnej ilości modeli z wosku. Innym modelem, był tzw. „model fałszywy”. Zastępował on zarówno model naturalny, jak i odlewniczy, i wykonywano go zazwyczaj z masy formierskiej.

Model fałszywy można było wykonać na dwa sposoby: pierwszy sposób polegał na wykonaniu w rozbieranej formie gipsowej (z modelu naturalnego) „kopii modelu naturalnego”. Aby to osiągnąć trzeba było wokół modelu naturalnego, wykonanego przez rzeźbiarza w materiale takim jak gips czy glina, odlać części formy zwane potocznie „cegiełkami” (sztuczkami) z płynnej masy gipsowej. Po zastygnięciu masy, poszczególne części demontowano, wyciągając naturalny model z jej wnętrza. Następnie wspomnianą formę składano i w jej wnętrzu wykonywano „model fałszywy” z wosku lub gliny będący kopią modelu naturalnego. Po wykonaniu na modelu „fałszywym” formy rozkładanej, usuwano go i w ten sposób powstawała w formie wnęka dla metalu. Model „fałszywy” mógł zostać użyty jednorazowo. Jednak plusem było to, iż pozwalał na zachowanie modelu naturalnego, który mógł posłużyć jako wzór w przypadku naprawy czy wykończenia modelu „fałszywego” lub formy. Można było w razie potrzeby wykonać model „fałszywy” na nowo. Model „fałszywy” stosowany był w przypadku odlewania przedmiotów o kształcie „niepodzielnym”. Drugim sposobem było wykonanie modelu „fałszywego” za pomocą tak zwanego wzornika, czyli narzędzia pozwalającego odtworzyć ów profil przedmiotu. Technika ta miała szczególnie zastosowanie w przypadku przedmiotów o kształcie figury obrotowej (czyli uzyskanie przedmiotu poprzez obrót pewnego profilu wokół osi), takich jak na przykład dzwony czy lufy armatnie. Przy tym sposobie odlewania można było zrezygnować z tworzenia modelu naturalnego i wykonać go bezpośrednio przy pomocy wspomnianego już wzornika. Tak więc tworzone „model fałszywy” z masy formierskiej. Wprawdzie model ten mógł być użyty jednorazowo, jednak mając do dyspozycji wzornik, można było wykonać dowolną liczbę „fałszywych” modeli, a dokładnie tyle ile potrzeba było odlewów [1, 3-5].

3.2 Masa formierska

Wybór materiału, który dobierano w celu wykonania masy formierskiej był uzależniony od kilku czynników. Głównym było pytanie, czy dana forma ma być jednorazowa, czy ma służyć do wykonania kilku odlewów. Kolejnym ważnym czynnikiem była technika formowania oraz wielkość i kształt odlewu. W przypadku form jednorazowych, masa formierska musiała być plastyczna, aby łatwo można było formować w niej skomplikowane wnęki. Musiała być również drobnoziarnista, aby powierzchnia powstałego odlewu była gładka. Kolejnym warunkiem była jej przepuszczalność dla

gazów jakie powstają w formie oraz odporność na działanie strugi ciekłego metalu o bardzo wysokiej temperaturze. Ostatni warunek szczególnie musiały spełniać formy wielokrotnego użytku, dlatego często były wykonywane z wypalanej gliny, kamienia, brązu lub stali. Jednak ograniczało to znacznie formowanie kształtu odlewu i dlatego w odlewnictwie artystycznym formy trwałe były rzadko stosowane na korzyść form jednorazowych, a używano do ich wykonania masy formierskiej z piasku lub gliny wprowadzając do niej różne dodatki, dzięki którym można było sprostać wymaganiom odnośnie wyżej wymienionych cech [1, 3-5].

3.3. Dawne formowanie odlewów

3.3.1 Formowanie z modelu naturalnego lub odlewniczego w skrzynkach formierskich, w masie piaskowej lub w glinie

Najprostszym sposobem wykonywania form odlewniczych była technika formowania z modelu naturalnego lub odlewniczego. Jednak można ją było zastosować tylko do obiektów mających kształt podzielną, a więc płasko – wypukły lub dwustronnie wypukły. Można ją również było zastosować do przedmiotów niewiejszej wielkości określanych mianem nieskończenie podzielnych. Dodatkowo, w skrzynkach formierskich można było sporządzać formy dla przedmiotów o kształcie płasko – i wypukło – zakłęsłych, jednak tylko przy małej liczbie miejsc o powierzchni zakłęsłej. W przypadku tego rodzaju form odlewniczych niezastąpiony był model naturalny lub odlewniczy [1, 4].

Przy tworzeniu odlewów w skrzynkach formierskich stosowano kilka metod wykonywania form:

- 1) formowanie w masie sporządzanej z piasku chudego (czyli takiego, który zawiera mało gliny), na wilgotno,
- 2) formowanie w glinie, na wilgotno,
- 3) formowanie w glinie na sucho.

Formowanie w masie sporządzanej z piasku chudego, na wilgotno

W tej technice mieszano piasek świeży (20 – 40%), dobrze wysuszony, zmielony i dokładnie przesiany przez sito, a na końcu zwilżony z piaskiem „przpalonym”, czyli masą formierską, wcześniej wykorzystywaną do tworzenia form (60 – 80%). Tego

rodzaju technikę formowania wykorzystywano do odlewania prostych form płasko – wypukłych i dwustronnie wypukłych o niewielkich kształtach [1, 4].

Formowanie w glinie, na wilgotno

Technika ta niewiele różniła się od poprzedniej, jednak dodatek świeżego piasku był tu znacznie większy i wynosił ponad 40%, a w związku z tym masa ta zawierała więcej gliny i przez to była bardziej wytrzymała od wspomnianej powyżej. Wnękę formy pokrywano mieszaniną tłustej gliny i pyłu węglowego w stosunku 1:3. Po odcisnięciu i wyciągnięciu modelu, formę pokrywano sadzą palącej się terpentyny czy świecy łojowej. Metodę tę wykorzystywano również przy formowaniu prostych form płasko – wypukłych i dwustronnie wypukłych, ale o większych wymiarach niż w przypadku formowania w masie sporządzanej z piasku chudego na wilgotno [1, 4].

Formowanie w glinie na sucho

W przypadku tej techniki masa formierska składała się z tłustego piasku świeżego (65 – 75%) i „przepalonego” (25 – 35%). Po wykonaniu formy w tej technice podlegała ona wysuszeniu nad ogniem, a w celu uzyskania gładkiej powierzchni odlewane go przedmiotu czerniono poprzez okopcenie płomieniem. Formowanie w glinie na sucho wykorzystywano przy odlewaniu zarówno małych jak i dużych form, ale o skomplikowanym kształcie [1, 4].

3.3.2. Formowanie z modelu wytapianego w glinie

Formowanie z modelu naturalnego w glinie

Formowanie z woskowego modelu wytapianego w glinie było przez długi czas jedyną metodą formowania przedmiotów o tzw. „niepodzielnym” kształcie, do których zaliczamy odlewy artystyczne, figury, naczynia ozdobne czy płaskorzeźby. Nawet w momencie wynalezienia techniki formowania z glinianego modelu „fałszywego”, metoda z modelu naturalnego znajdowała nadal szerokie zastosowanie ze względu na możliwość uzyskania najdrobniejszych szczegółów odlewu artystycznego. Jest wiele metod wykonania modelu woskowego opisanych przez dawnych odlewników. Pierwszy z opisów pochodzi z XII wieku od znanego mnicha Teofila, a cztery wieki później swoje doświadczenia w odlewaniu tą metodą opisują Vannoccio Biringuccio i Benvenuto Cellini. Było kilka sposobów zastosowania tej metody w dawnych wiekach.

Dość często stosowaną i opisaną przez Celliniego była technika formowania pełnego modelu dzieła artystycznego w masie formierskiej. Pierwszym krokiem było wykonanie glinianego modelu, z którego powierzchni zdejmowano warstwę o grubości odlewu i nakładano w to miejsce masę woskową. Do wykonania zewnętrznej części formy Cellini stosował masę formierską składającą się z następujących składników: popiołu z rogów baranich, gipsu i trypla (łupek krzemienisty o dużej zawartości drobnych skamieniałości), do których dodawał zgorzelinę żelazną. Kolejnym krokiem było wymieszanie tych składników a następnie zwilżenie masy wodą i przesianie jej przez sito. Na samym końcu dodawał nawóz koński czy bydlęcy. W ten sposób przygotowana masa była nakładana warstwami pędzlem ze świńskiej szczeciny na woskowy model, aż do osiągnięcia grubości noża. Każdą warstwę trzeba było dokładnie osuszyć przed wykonaniem kolejnej. Kolejne warstwy powłoki nie wymagały już tak kunsztownego przygotowania. Dalsze warstwy powłoki tworzyła masa wykonana z gliny ani za chudej ani za tłustej. Glinę najpierw suszył i przesiewał, a następnie dodawał do niej strzępy płótna. Kolejnym krokiem było dodanie wody, aby masa osiągnęła konsystencję ciasta i tak uzyskana masę ugniatał uderzeniami żelaznego pręta. Tak uzyskaną masę trzymał kilka miesięcy i nakładał na powierzchnie modelu warstwami, susząc każdą z nich dokładnie [1, 4].

Powyższy sposób opisany przez Celliniego został udoskonalony przez niektórych artystów. Dodali oni szpile z danego stopu, które były wbijane na powierzchni modelu zrobionego z danej masy formierskiej. Były one lokalizowane dość gęsto. Następnie usuwano będącą między tymi szpilami masę, a jej ilość determinowała grubość odlewanej przedmiotu. Dzięki umieszczonym szpilom łatwiej było oszacować grubość warstwy, którą usuwano i wlewano w powstałą przestrzeń wosk tworzący model. Dodatkową ich zaletą było utrzymanie rdzenia w formie. Analogicznie jak w przypadku innych technik formowania na modelu woskowym i w tym przypadku trzeba było pamiętać o woskowych modelach kanałów, którymi płynął do formy ciekły metal i które miały również funkcję odpowietrzającą. Również w tym przypadku wzmacniano całą formę za pomocą prętów metalowych. Kolejnym krokiem było wytopienie wosku i wreszcie wypalenie formy. Końcowym etapem wykończenia formy było jej umieszczenie w dole odlewniczym wykopanym obok pieca odlewniczego, który to piec znajdował się na powierzchni ziemi. Następnie wkładano formę wraz z misami na wytapiany wosk do takiego dołu i dookoła jej rozpalano ogień. Skutkiem tego było wypłynięcie wosku przeznaczonymi do tego kanałami. Jednak nie gaszono

ognia, a utrzymywano go (choć był już mniejszy) w celu wysuszenia powierzchni nasasyconych woskiem. Po wykonaniu powyższych czynności następował etap wypalania formy. W tym celu naokoło formy układano cegły w odległości trzech palców i rozpalano ogień używając do tego celu miękkiego drewna typu olszyna, sosna lub buk. Gęstsze drewno typu dąb nie było stosowane, gdyż mogłoby wywołać nadtopienie formy. Gdy już forma była gotowa, usuwano resztki paleniska i zasypywano dół częściowo ubitą ziemią zmieszaną z równą ilością piasku. Ta mieszanina otaczała formę warstwą o grubości 14,6 cm, pozostałą przestrzeń w dole odlewniczym wypełniała ziemia. Ziemię ubijano drewnianymi drągami. W ten sposób powstała forma była gotowa do zalania ciekłym metalem [1, 4].

Formowanie z modelu „falszywego” w glinie

Największą wadą formowania z modelu naturalnego w glinie była konieczność powtórzenia całej procedury tworzenia odlewu w momencie uszkodzenia formy czy zniszczenia odlewu. Dlatego ważnym wydarzeniem dla odlewnictwa artystycznego było opracowanie nowej metody odlewania polegającej na stworzeniu modelu wtórnego nazywanego „falszywym” i wykorzystania go do tworzenia formy odlewu. Kolejną zaletą tej metody było zachowanie oryginalnego modelu wykonanego przez artystę i można było go wykorzystać przy ewentualnej naprawie formy czy odlewu. Stworzenie „bliźniaczego” modelu woskowego było również konieczne w przypadku, gdy oryginalny model został wykonany z innego materiału niż wosk - na przykład z metalu, kamienia czy terakoty. W przypadku rzeźb niewielkich rozmiarów, stworzenie modelu „falszywego” było dość proste. Na model naturalny z gliny nakładano masę gipsową, a powstała w niej przestrzeń odwzorowywała zewnętrzny kształt modelu pierwotnego. Wykonana w gipsie i nakładana w częściach tzw. „forma matka” możliwa była do rozłożenia w celu wyjęcia modelu pierwotnego. Po wyjęciu modelu pierwotnego, składano formę – matkę i wlewano do niej wosk. Powstały w niej model był właśnie modelem „falszywym”. Niestety w przypadku odlewów większych rozmiarów, wykonanie modelu sprawiało więcej trudności [1, 4].

Pierwszym krokiem przy wykonaniu gipsowej formy – matki dla dużych rozmiarów rzeźb, było pokrycie glinianego modelu cienkimi blaszkami cynowymi (stare źródła podają również, że blaszki były wykonywane ze złota lub srebra). Jednak zanim blaszki zostały zamocowane na modelu, jego powierzchnię smarowano gorącą mieszaniną wosku

z terpentyną. Zadaniem blaszek cynowych była ochrona naturalnego modelu przed działaniem wilgotnego gipsu, którego używano do wykonania formy – matki. Następnie całą powierzchnię modelu dzielono na części w taki sposób, aby każda część („cegiełka”) zawierała powierzchnię wypukłą. Forma – matka składała się właśnie z takich gipsowych „cegiełek”. Aby łatwo można je było wyjąć z formy, w każdej z „cegiełek” był uchwyt z drutu w kształcie pierścienia i wystawał on na zewnątrz. Dodatkowo uchwyty były oblepiane masą w celu uniknięcia zalania ich gipsem w czasie tworzenia drugiej powłoki gipsowej. Ta dodatkowa powłoka gipsowa była obwiązywana grubym sznurem i ściśnięta drewnianymi klinami. W ten sposób następowało zastyganie masy gipsowej. Po rozebraniu dodatkowej powłoki, czyszczono uchwyty „cegiełek” z gliny i umieszczano je ponownie w powłoce przytwierdzając kawałkami drewna. Kolejnym krokiem było wysmarowanie słoniną wewnętrznych przestrzeni gipsowych „cegiełek” i wyłożenie ich woskowymi lub glinianymi kafelkami o kształcie kwadratów i wielkości dłoni i grubości noża. Tak więc forma – matka była wyłożona tymi właśnie kafelkami. Wspomniane płytki nie pełniły roli modelu, a były jedynie pomocą przy formowaniu rdzenia. Tworzono go na konstrukcji żelaznej z masy formierskiej składającej się z gliny i sierści, którą to masę nakładano warstwowo odczekawszy aż każda poprzednia wyschnie. Należało pamiętać o odpowiednim natężeniu ognia, aby woskowy model nie uległ nadtopieniu. W momencie, gdy rdzeń był gotowy, rozsuwano poszczególne „cegiełki” formy – matki w celu jego odsłonięcia. Następnie zostawał obwiązany sznurem i był suszony nad ogniem. Wtedy dopiero następowało wykonanie woskowego modelu „fałszywego”. Wyjmowano również kafelki woskowe i na wysuszonym już rdzeniu układano ponownie poszczególne „cegiełki” formy. Kolejnym krokiem było wlanie z góry przez specjalny otwór roztopiony i odpowiednio przygotowany wosk. Wypełniał on przestrzeń między rdzeniem, a częściami formy – matki. Gdy wosk zastygł, rozbierano poszczególne części formy – matki i odsłaniano woskowy model. Dopiero wtedy doczepiano do modelu, modele kanałów doprowadzających metal. Następnie na wspomnianym modelu, tworzono formę zewnętrzną z masy o identycznym składzie co wykonany wcześniej rdzeń. Końcowym etapem było wytopienie modelu woskowego i wypalenie formy [1].

3.3.3. Płaskorzeźby i płyty ozdobne – proces formowania

Ta forma odlewów artystycznych stała się bardzo popularna, a wręcz dominująca w XVII wieku. Powstały też różne techniki ich formowania. Jednym z możliwych sposobów tworzenia tego rodzaju płyt odlewanych było ich formowanie na podstawie drewnianego modelu w skrzynkach formierskich w masie formierskiej lub glinie, jednak ta metoda nie umożliwiała dokładnego odtworzenia szczegółów powierzchni. Metoda odlewania płaskorzeźb została dokładnie opisana przez Biringuccio. Pierwszym krokiem było wykonanie przez rzeźbiarza modelu płaskorzeźby. Wykonywał go zazwyczaj z gliny lub innej masy plastycznej takich jak na przykład specjalny gips modelarski czy wosk. Możliwe była również zamiana danego dzieła z wypukłego na wklęsłe lub odwrotnie i w tym celu zalewano oryginalny model specjalnym gipsem modelarskim w celu uzyskania modelu – negatywu, wcześniej smarując pierwotny model tłuszczem, aby zapobiec ewentualnemu związaniu obydwu mas. Jeśli natomiast model oryginalny wykonany był z miękkiego materiału, model – negatyw można było wykonać z wosku lub cyny. Jeśli natomiast wykonany był twardego materiału, jego model – negatyw można było wykonać z płyty ołowianej za pomocą młotka lub prasy. W sytuacji, gdy model był zrobiony z brązu, marmuru lub drewna; należało wykonać formę – matkę, aby utworzyć w niej model woskowy wtórny. W tym celu pokrywano model oryginalny słoniną lub oliwą i na nim tworzone glinianą formę – matkę. Jeśli na danej powierzchni były zakłębłości, wtedy stosowano technikę ruchomych części formy. Jeśli tych zakłębłości było niewiele to można było użyć plastycznego materiału jakim był czysty klej zmieszany ze strzępami skóry lub pergaminu, ponieważ wtedy udawało się wyciągnąć model odginając czy naciągając częściowo formę – matkę. W tym przypadku wspomniany oryginalny model woskowy czy też gliniany również smarowano oliwą czy słoniną i umieszczano w drewnianym lub glinianym naczyniu zalewając klejem. W momencie, gdy klej stężał, wyjmowano model. Następnie odlewano wtórny model woskowy w formie. Jednak wcześniej należało wnękę formy – matki posmarować tłuszczem. Gdy wosk zastygł, można było rozebrać formę – matkę i wyciągnąć model woskowy wtórny. Wykonanie formy odlewu dla płaskorzeźby było czynnością dość trudną i pracochłonną, szczególnie wtedy gdy jej powierzchnia zawierała liczne drobne szczegóły typu kwiaty, liście czy medaliony. Modele takich elementów musiano wykonywać osobno i łączyć z całą płytą modelu za pomocą szpilek [1, 4].

3.3.4. Formowanie dzwonów i chrzcielnic

Chrzcielnice i dzwony ze względu na podobny kształt odlewano w tych samych warsztatach ludwisarskich i formowano według tych samych zasad.

Podstawy projektowania dzwonów

W przypadku dzwonów i chrzcielnic, które mają kształt figury obrotowej, a więc należą do tzw. figur „doskonale podzielnych” można było użyć do ich formowania wzornik, który umożliwiał stworzenie modelu „fałszywego”, bez konieczności wykonywania modelu naturalnego.

Stosowano dwie metody formowania:

- 1) formowanie z zastosowaniem wzornika stałego i ruchomej formy (stosowane głównie dla luf armatnich a wcześniej też dla dzwonów),
- 2) formowanie z zastosowaniem wzornika ruchomego i stałej formy (stosowane dla dzwonów).

Technika formowania dzwonów była od czasów średniowiecza systematycznie udoskonalana o czym świadczą liczne dokumenty i rękopisy. W średniowieczu był używany model woskowy, a wzornik był używany jedynie do formowania w pozycji poziomej rdzenia, na którym układano model woskowy i wykonywano formę zewnętrzną. W XVI wieku dzwony były formowane nadal w pozycji poziomej, ale wzornik służył już zarówno do wykonania rdzenia jak i modelu „fałszywego” z gliny, który zastąpił droższy model woskowy. W Odrodzeniu pojawia się nowa technika formowania dzwonów w pozycji pionowej z użyciem tych samych wzorników i modelu „fałszywego” co wcześniej. W XVII wieku metoda ta jest już dominującą. W celu wykonania odlewu dzwonu konieczne było wykonanie wzornika, który odtwarzał profil zewnętrzny rdzenia, a więc wewnętrzną część dzwonu oraz profil zewnętrzny modelu „fałszywego”, a więc samego dzwonu. W XVIII wieku pojawił się jeszcze trzeci profil określający powierzchnię między obydwoma warstwami rdzenia. Przy odlewaniu dzwonów ważna była nie tylko ich wytrzymałość, ale również bardzo ważna była zależność między parametrami dzwonu, a jego dźwiękiem. Głównym parametrem mającym wpływ na projekt odlewu dzwonu, była jego grubość w miejscu, w którym uderzało serce dzwonu (grubość wieńca). Na jej podstawie ustalano masę dzwonu i całą jego budowę [1, 5].

Formowanie dzwonów w pionie z wykorzystaniem metody wytapianych modeli

Pierwsze źródła opisujące techniki odlewania dzwonów pochodzą już z X - XII wieku. Z tego właśnie okresu pochodzi wspomniany już rękopis mnicha Teofila, który między innymi opisuje właśnie metodę odlewania dzwonów. Wykorzystywała ona częściowo metodę odlewania naczyń z wykorzystaniem woskowego modelu. Wykorzystano tu jednak fakt, że dzwon jest figurą obrotową i prawdopodobnie po raz pierwszy w Europie użyto wzornika. Ze wspomnianego rękopisu wynika, iż wzornik był używany tylko do kształtowania rdzenia. Nie ma żadnej wzmianki o użyciu wzornika do tworzenia modelu woskowego [1].

Pierwszym krokiem było wykonanie rdzenia. Służył do tego drąg, który z jednej strony miał kwadratowy przekrój, aby można było nałożyć na niego korbę i łatwo nim obracać. Drąg ten umieszczano na dwóch stojakach. Następnie warstwami nakładano na niego glinę, dokładnie susząc każdą nałożoną warstwę. W momencie, gdy odpowiednia warstwa gliny pokrywała drąg, przystępowano do profilowania rdzenia wzornikiem poprzez obracanie go. W ten sposób odtwarzano wewnętrzny kształt dzwonu. Kolejnym krokiem było wykonanie modelu dzwonu, który tworzone fragmentami. W tym celu układano warstwę łożu między dwoma drewnianymi deseczkami, a jej grubość była równa grubości ścianki odlewanej dzwonu. Do wyrównywania warstw służył drewniany młotek. Poszczególne części łączono poprzez nadtopienie łożu a używano do tego rozgrzanego żelaznego pręta. W łożu tym były projektowane również poszczególne ornamenty, które miały powstać na bocznej ścianie dzwonu. Gdy model był gotowy, przystępowano do zrobienia płaszcza dzwonu, a więc jego zewnętrznej formy. Jednak na początku pokrywano model cienką warstwą gliny w celu ochrony modelu przed jakimkolwiek uszkodzeniem przy dalszej pracy. Wyjmowano drewniany drąg i w powstałej przestrzeni umieszczano wieszak na serce dzwonu. Następnie kształtowano z łożu koronę, wlew oraz kanały służące do odpowietrzenia. Po wykonaniu tych czynności, model był gotowy i dopiero wtedy pokrywano go trzykrotnie warstwą gliny i wzmacniano żelaznymi obręczami. Po zamocowaniu obręczy, dokładano jeszcze dwie warstwy gliny. W ten sposób powstawał płaszcz dzwonu. Tak więc i rdzeń i płaszcz dzwonu formowano w ułożeniu poziomym. Kolejnym etapem było wysuszenie formy i wytopienie łożu, który tworzył model. Aby to zrealizować kopano dół, na dnie którego umieszczano palenisko składające się z kamieni i gliny. Aby równo umieścić formę posługiwano się palikami, które wbijano w dole. Usuwano je w momencie dokładnego

ułożenia formy. Następnie wykonywano otwory w dolnej części formy i rozpalano ognisko. Roztopiony łój zaczynał wypływać przez te właśnie otwory tworząc pustą przestrzeń dla metalu. Po całkowitym wypłynięciu łożu, zatykano otwory i suszono formę przez całą dobę. Ostatnim etapem było usunięcie kamieni i resztek ognia oraz zasypanie dołu ziemią. Cała forma musiała być zakryta. W ten sposób usztywniona forma była gotowa do zalania ciekłym metalem [1, 4].

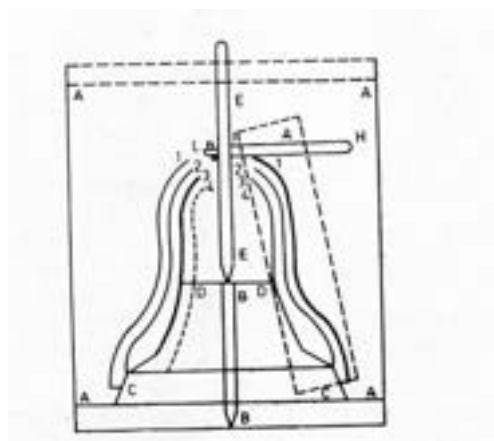
Formowanie dzwonów w poziomie przy użyciu glinianego modelu „fałszywego”

Technika formowania dzwonów cały czas była udoskonalana o czym świadczy rękopis Biringuccia. Nastąpił znaczny postęp w formowaniu dzwonów od czasów mnicha Teofila. Z czasem model woskowy zastąpiono modelem glinianym ”fałszywym”, a wzornik był używany do kształtowania zarówno rdzenia jak i części zewnętrznej modelu. Jednak sama technika wykonania rdzenia nie uległa zmianie. Był on nadal wykonywany na długim dębowym drągu, który podpierały dwa stojaki. Zewnętrzna płaszczyzna rdzenia powstawała przy użyciu wzornika, który zazwyczaj był zrobiony z drewna orzechowego (twardego). We wzorniku był wycięty profil dzwonu zgodnie z narysowanym projektem. Wzornik ustawiany był na stojakach, a więc jego położenie było dokładnie określone. Do ukształtowania zewnętrznej warstwy rdzenia używano bardzo delikatnej gliny a po jej wygładzeniu, posypywano ją popiołem. Na tak powstały rdzeń, nakładano glinę warstwami. Gdy rdzeń był gotowy, nakładano na niego glinę warstwami i formowano ją wzornikiem wykonanym z metalu, ponieważ niezbędna tu była już większa dokładność. Ustawiano go w tej samej lokalizacji co poprzedni wzornik, który kształtował profil rdzenia. W trakcie formowania wzornikiem modelu „fałszywego” powstawały również wałki i żłobienia pomiędzy czapką, a szyją dzwonu. Wygładzano również powierzchnię szyi dzwonu, którą zdobiły zazwyczaj napisy i liczne ornamenty. Powierzchnia modelu była nasycana łożem zmieszany z olejem. Kolejnym krokiem było przyczepienie na powierzchni woskowych modeli napisów, ornamentów i innych zdobień odlewanego dzwonu. W kolejnym etapie wykonywano zewnętrzną część formy (płaszcz). Na oczyszczoną powierzchnię modelu „fałszywego” kładziono wilgotną masę, która była mieszaniną pokruszonej gliny, zendry i popiołu z rogów młodych baranów. Masę nakładano warstwami i w sumie były 4 lub 5 warstw. Każdą warstwę suszono na wietrze lub na słońcu. Ostatnią warstwę stanowiła glina

formierska, którą już nakładano ręcznie a do jej obwiązania służyły nici konopne. Powstałą w ten sposób formę suszono nad ogniskiem i obwiązywano drutem żelaznym. Na końcu zakładano pręty żelazne wzmacniające formę. Ostatnim krokiem było zaznaczenie podstawy rdzenia z formą zewnętrzną a robiono to dwoma lub trzema nacięciami. Dzięki temu później można było obie części ustawić w identycznej lokalizacji [1, 4, 5].

Formowanie dzwonów pionowo z glinianego modelu „fałszywego”

Już w XV w., a więc w czasach Biringuccia pojawiła się nowa technika wykonywania form do odlewania dzwonów a było to formowanie w pozycji pionowej (Rys. 3.1).

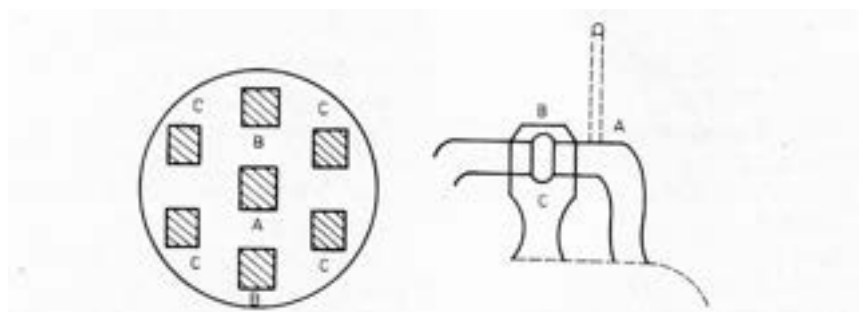


Rys. 3.1. Schematyczne przedstawienie wykonania formy dzwonu na pionowo, wzornikiem [1]

W przypadku technologii formowania dzwonu w pozycji pionowej pierwszą czynnością było przygotowanie dołu AAAA (Rys.3.1), który był o pół stopy, jak podają źródła, głębszy od wysokości całej formy. Musiał on być na tyle duży, aby rzemieślnik mógł swobodnie pracować wokół. Następnie w środku dołu wbijano gruby pał BB i kładziono na nim żelazną nakładkę w poprzek lub krzyżak DD. W środku nakładki znajdował się otwór, w którym lokalizowano końcówkę cyrkla, czyli wzornika EE. Wokoło ramienia cyrkla EE obracał się wzornik zaopatrzony w deskę A, w której za każdym razem wycinano profil jaki miał zostać odwzorowany na wykonywanej formie (linia 4 – 4 kropkowana, po lewej stronie rysunku 3.1). Za pomocą drewnianych ćwieków, do poprzeczki H przymocowywano deskę z profilem. Na końcu poprzeczki H znajdował się czop przechodzący przez otwór I w ramieniu EE. Był przymocowany klinem L. Tworzenie formy rozpoczynano od budowy wewnętrznej

części rdzenia, którą tworzyły cegły związane za pomocą gliny. Podstawa rdzenia CC miała wysokość w granicach 13,5 – 16,2 cm. Istotnym punktem był warunek, aby cegły nie układały się jedna za drugą, ponieważ w ten sposób ciekły metal mógłby się częściowo wydostać na zewnątrz. Cały ten etap był kontrolowany za pomocą wzornika, w którym znajdował się wycięty profil 4-4, i który obracano. Pomiedzy wzornikiem a wznoszoną płaszczyzną cegieł tworzone wąską przestrzeń, maksymalnie 1 linii, którą wypełniano gliną z nawozem końskim. Rdzeń ceglany budowano w dwóch etapach. W pierwszym etapie stawiano cegły do wysokości DD i dopiero wtedy zamurowywano żelazną poprzeczkę DD. W drugim etapie układano cegły aż do poziomu 3-3. Naokoło pała BB powstawał otwór, w którym rozpalano ogień, i w którym suszono później rdzeń. Na powstałą konstrukcję nakładano warstwę masy formierskiej i wyrównywano wzornikiem według linii 4-4, która odpowiadała wewnętrznej powierzchni rdzenia. W ten sposób tworzone wewnętrzną część rdzenia, którą należało wysuszyć w kolejnym etapie. W tym celu wykorzystując otwór 3-3 wrzucano węgiel drzewny i rozpalano ognisko powodujące spalenie się drąga BB. Jednak w wyniku tej czynności, pozostawała znajdująca się między cegłami żelazna poprzeczka DD wraz z otworem, który generował położenie ramienia wzornika EE. Zastosowanie drąga BB powodowało ochronę ramienia cyrkla EE przed deformacją w czasie suszenia rdzenia. Nie zastosowanie wspomnianego drąga BB wymuszałoby konieczność wydłużenia cyrkla EE, tak aby było do końca podstawy CC. Jednak wówczas proces suszenia rdzenia i związana z tym wysoka temperatura mogłaby spowodować deformację ramienia cyrkla a co za tym idzie niedokładne odwzorowanie powierzchni dzwonu i zniekształcenie jego tonu. Proces suszenia wewnętrznej części rdzenia było uzależnione od wielkości dzwonu i zazwyczaj trwało pół dnia, a czasem nawet cały dzień. Kolejnym etapem było nakładanie kolejnych warstw masy formierskiej, pamiętając o wysuszeniu poprzedniej przy nakładaniu kolejnej. Właściwą grubość zewnętrznej powłoki rdzenia otrzymywano stosując wzornik, w którym wycinano następny profil 3-3. Rdzeń był gotowy a jego powierzchnię smarowano zwilżonym popiołem. Następnym, ważnym procesem było tworzenie „fałszywego” modelu dzwonu. Powstawał w desce wzornika następny profil 2-2, który odpowiadał zewnętrznej powierzchni dzwonu. Budulcem tworzącym „fałszywy” model dzwonu była mieszanina gliny z wełną owczą, którą oblepiano rdzeń wyrównując powierzchnie wzornikiem. W przypadku dzwonów zdobionych jakimikolwiek napisami czy ornamentami; był to moment, w którym umieszczano modele tych elementów. Modele tych elementów odlewano z wosku w formach

gipsowych (wykonanych z wzoru drewnianego lub blaszanego). W celu przymocowania wspomnianych ozdób na powierzchni „fałszywego” modelu, smarowano jego powierzchnię stopionym woskiem lub terpentyną za pomocą pędzla. Ostatnią cienką warstwę stanowiła mieszanina talku i wosku i jej zadaniem było umożliwianie łatwego oddzielenia „fałszywego” modelu dzwonu od zewnętrznej części formy, czyli płaszcza. Potrzebny był więc znowu wzornik, który stanowił profil 1-1 i odpowiadał zewnętrznym wymiarom płaszcza. Płaszcz musiał być jednak dłuższy niż model, a więc musiał zachodzić na podstawę rdzenia CC na długość 10,8 – 13,5 cm. Miało to chronić przed ewentualnym przedostaniem się ciekłego metalu. W przypadku płaszcza masę formierską stanowiła rozdrobniona i przesiana glina zmieszana z wełną owczą. Tą gęstą papką rozrobioną przy użyciu wody, polewano „fałszywy” model do uzyskania 2 linii grubości równiej 4,5 mm. Warstwę tę suszono bez użycia ognia na wolnym powietrzu w granicach 12 – 15 godzin. Wtedy nakładano kolejną już grubsza warstwę i dopiero wtedy rozpalano ogień we wnętrzu rdzenia w celu stopienia woskowych modeli. Po tym procesie, nakładano kolejne warstwy masy formierskiej, której kolejnym składnikiem były włókna konopi, których zadaniem było jeszcze lepsze związanie powstałej masy [1]. Ostatnią częścią dzwonu była korona dzwonu. Poszczególne elementy korony to trzpień (klucz B) i sześć uch A zaprezentowanych na rysunku nr 3.2.



Rys. 3.2. Ukształtowanie korony dzwonu: ramie – trzpień oraz górna część formy z otworami na trzpień [1]

Trzpień w stosunku do uch był grubszy i miał w górnej części rozszerzenie z otworem C. Modele zarówno trzpienia jak i uch wykonywano z gliny i suszono a następnie robiono ich formy. W celu łatwiejszego wyjęcia modelu ucha z wyschniętej formy, wciskano go w model tylko do połowy. Aby złożyć formy na sześć uch, należało uformować dwanaście takich połówek. Jednak forma gliniana ograniczała znacząco możliwości dokładnego wykonania korony dzwonu. Znacznie łatwiej byłoby odlać z modelu woskowego, jednak koszt formy miał tutaj decydujące znaczenie [1].

Kolejnym elementem, który należało przygotować z gliny, był krążek, który miał za zadanie zamknąć górną część rdzenia (otwór między 3-3 i 4-4). Dodatkowo umieszczano w formie pierścień żelazny, który umożliwiał zawieszenie serca dzwonu. Brakującą część modelu „fałszywego” również uzupełniano glinianym krążkiem (otwór między 3-3 i 2-2). Również trzeci krążek, który zamykał przestrzeń w płaszczu (otwór między 2-2 i 1-1) wykonywano w ten sam sposób. W ostatnim krążku znajdowały się otwory, które stanowiły przedłużenie wnęk na trzpień i ucho korony. Tymi właśnie otworami wpływał brąz do wnęki formy. Na ostatni krążek nakładano formę korony dzwonu, równocześnie łącząc ją za pomocą gliny z płaszczem. Po wykonaniu tych wszystkich czynności, cała forma dzwonu była gotowa i można było wreszcie odsłonić płaszcz i wyjąć z niej cały „fałszywy” model, który był usytuowany na rdzeniu. W tym celu dookoła zewnętrznej formy dzwonu układano drewniane i żelazne pręty, które łączono obręczami, a na dole umieszczano haki. Haki te, zaczepione o dolną część płaszcza dzwonu, umożliwiały uniesienie go do góry za pomocą kołowrotka. Wydobyty w ten sposób „fałszywy” model rozbijano, dokładnie usuwając wszystkie kawałki. W podobny sposób pozbywano się krążka wypełniającego otwór między liniami 2-2 i 3-3 (Rys. 3.1). Należało również zabezpieczyć rdzeń przed penetracją ciekłego metalu w masę rdzenia. W tym celu polewano go delikatnie piwem a następnie posypywano go popiołem i suszono. Zdjęty płaszcz był czerniony dymiącą smołą co miało zapewnić gładką powierzchnię odlanego dzwonu. Następnie ponownie umieszczano go na rdzeniu. Metal wlewano w pustą przestrzeń, która powstała między obu częściami formy. Należało zamknąć obydwie formy dzwonu od góry i w tym celu umieszczano na nich formę korony z dorobionymi kanałami odpowietrzającymi. Oblepiano ją gliną, tak aby dokładnie połączyła się z płaszczem dzwonu za pomocą ogniska rozpalonego naokoło. Dzięki temu ulegała dokładnemu wysuszeniu. Ostatnim etapem wykonania odlewu dzwonu, było zasypanie ziemią dołu znajdującego się wokół opisanej powyżej formy i dokładne jej ubicie [1].

4. Miedź i jej stopy

4.1. Miedź jako najstarszy metal

Miedź jest pierwiastkiem chemicznym zaliczanym w układzie okresowym do grupy metali przejściowych. Pierwotna jej nazwa pochodzi od Cypru, miejsca gdzie już w starożytności wydobywano miedź nazywaną początkowo “metalem cypryjskim”. Dopiero później wykształciła się łacińska nazwa cuprum. Wykopaliska archeologiczne wskazują, że pierwsze metale w dziejach ludzkości pojawiły się już w młodszej epoce kamienia, czyli w epoce neolitu. Pierwsze metale odkryte przez ludzi to te, które występują w przyrodzie w stanie rodzimym: złoto, srebro, miedź. Należy jednak wspomnieć, że miedź rodzima jest rzadko spotykana. Zdobyta później umiejętność wytapiania miedzi z rud znacznie przyspieszyła rozwój wielu cywilizacji. Dawne sposoby wytopu metali poznano dzięki wykopaliskom archeologicznym i przekazom pisanym. Wytapiając polimetaliczne rudy miedzi w pierwszych piecach o prostej konstrukcji otrzymywano dodatkowo cynę i ołów. Miedź jest materiałem o niskiej twardości i wymaga po odlaniu dodatkowo przeróbki plastycznej. Tym można wytłumaczyć fakt, że znaleziska archeologiczne najstarszych wyrobów częściej mają formę ozdób, niż narzędzi czy broni. Czysta miedź już w starożytności znalazła zastosowanie jako środek płatniczy. Rzymianie jeszcze przed wybijaniem pierwszych miedzianych monet używali sztabek miedzi jako środka płatniczego. Czysta miedź dzięki swoim specyficznym własnościom takim jak: odporność na korozję, duża plastyczność, możliwość obróbki zarówno plastycznej jak i skrawaniem, bardzo dobre przewodnictwo cieplne i mały opór dla prądu elektrycznego, nieprzerwanie znajduje zastosowanie do czasów współczesnych. Wyraźnym przełomem w rozwoju cywilizacji i techniki było uzyskanie pierwszych stopów miedzi. Rudy miedzi i cyny występują w przyrodzie często wspólnie, dlatego przypuszcza się, że odkrycie brązu, jako że jest stopem tych dwóch metali, nastąpiło przypadkowo i prawdopodobnie w kilku różnych miejscach w zbliżonym do siebie okresie. Wynalezienie brązu to kolejny ważny skok w dziejach rozwoju techniki i cywilizacji. Jak wielkie miało to znaczenie może świadczyć fakt, że od nazwy stopu określamy całą epokę historyczną jako “epokę brązu”. Epoka brązu rozpoczęła się na Bliskim Wschodzie ponad 3000 r. p.n.e. Jednak nowsze odkrycia w Tajlandii wskazują, że technologia brązu była znana na Dalekim Wschodzie już

w 4500 r. p.n.e. Epoka brązu zakończyła się około 1200 r. p.n.e. i nastąpiła po niej epoka żelaza. Najwcześniej brązu zaczęły używać ludy zamieszkujące tereny Bliskiego Wschodu, Egiptu i wyspy antycznej Grecji, a później (około roku 2800 przed naszą erą) tereny dzisiejszych Niemiec i zachodniej Polski. Stosunkowo szybkie rozpowszechnienie technik otrzymywania brązu bardzo wpłynęło na rozwój nowych technologii. Brąz, jako materiał znacznie twardszy od miedzi, zastąpił narzędzia zarówno te wykonywane z miedzi, jak i narzędzia krzemienne czy wykonywane z kości. Brąz na całą epokę stał się podstawowym surowcem do wyrobu przedmiotów ozdobnych, narzędzi i broni [11, 12].

4.2. Miedź na terenach obecnej Polski

Na terenach obecnej Polski metale i ich stopy pojawiły się już w epoce neolitu w czwartym tysiącleciu przed naszą erą. Z tego wczesnego okresu pochodzą pierwsze znaleziska ze śladami świadczącymi o przetapianiu i odlewaniu miedzi, fragmenty tygli glinianych, ułamki dysz czy inne wyroby miedziane [12].

Najstarsze znalezione przedmioty wykonano z miedzi o wysokiej, 99 procentowej czystości z niewielkimi dodatkami antymonu, żelaza, ołowiu i srebra. Pierwsze przedmioty z brązu, które znaleziono w wykopaliskach w okolicy Krakowa, to importy z terenów zachodnich z lat 1800 do 1600 przed naszą erą. Dopiero nawiązanie kontaktów z ludami z Zakarpacia skutkowało nabyciem umiejętności wytwarzania brązu i było to w okresie około 1300 lat przed naszą erą [12, 16].

Skokiem w rozwoju metalurgii było osiedlenie się Celtów na terenach obecnej Małopolski na przełomie czwartego i trzeciego stulecia przed naszą erą. Celtowie posiadali dobrze rozwiniętą umiejętność hutnictwa metali kolorowych i żelaza. Odkrycia archeologiczne świadczą o umiejętności produkcji miedzi oraz o znajomości sztuki odlewania metali nieżelaznych takich jak brąz, srebro i złoto. Do tych procesów wykorzystywali importowany surowiec. W pierwszych wiekach naszej ery (okres od pierwszego do czwartego wieku) teren Małopolski znalazł się pod wyraźnym wpływem imperium rzymskiego. Świadczą o tym liczne znaleziska monet Cesarstwa Rzymskiego, a nawet elementów ekwipunku rzymskich legionistów. Okres średniowiecza był okresem rozwoju metalurgii i odlewnictwa. Małopolska, okolice Krakowa jak i sam Kraków to miejsca, gdzie znaleziono dużo materialnych dowodów na wysoką pozycję tej dziedziny

wytwórczości. Rozwojowi metalurgii sprzyjała bliskość miejsc gdzie wydobywano surowce niezbędne dla hutnictwa i odlewnictwa. Przez Małopolskę przebiegały szlaki handlowe i to również było istotnym czynnikiem rozwoju. Przez Kraków przebiegał szlak handlowy, którym transportowano surowce miedzi w formie plastrów. Kraków posiadał prawo składowania, co stawiało go w uprzywilejowanej pozycji w handlu miedzią. Docelowe miejsca transportu miedzi to porty Bałtyku, skąd dalej drogą morską transportowano ją do Antwerpii - najważniejszego miasta będącego głównym ośrodkiem sprzedaży, i dalej do miast zachodniej części Europy. Król Kazimierz dał miastu prawo do wykorzystania miejskich wag do ważenia składowanych w Krakowie surowców, czyli miedzi i ołowiu. Najstarsza waga miejska zwana jest Wielką Wagą, tak jak urząd przy którym funkcjonowała. Usytuowana była w Rynku Głównym, w pobliżu kościoła świętego Wojciecha [12, 17].

Liczne znaleziska archeologiczne, jak również piśmiennictwo z tego okresu świadczą, że w bezpośrednim pobliżu Wielkiej Wagi usytuowane były topnie miedzi i srebra. Srebro pozyskiwane było z rud ołowiu i miedzi. O ile źródła pisane dotyczące Wielkiej Wagi zawierają informacje o przetapianiu srebra, to znalezione materiały archeologiczne świadczą o istnieniu metalurgii miedzi. Zasoby rud miedzi znajdujące się w dwóch głównych zagłębiach, tak zwanym Tatrzańskim oraz na terenie Gór Świętokrzyskich, dawały produkcję niewystarczającą by pokryć rosnący popyt na miedź. Większość miedzi pochodziła z importu z terenów obecnej Słowacji. Przywożona była w tak znacznych ilościach, że duża jej część przeznaczona była dla innych europejskich krajów [12, 19].

Handel miedzią przyniósł znaczne zyski i przyczynił się do rozwoju Krakowa. Import zapewniał dostateczną ilość surowca, by umożliwić szybki rozwój warsztatów wykorzystujących miedź w swojej działalności. Miedź znajdowała zastosowanie w różnych dziedzinach. W budownictwie wykorzystywano blachy miedziane jako pokrycie dachów kościołów i ważniejszych obiektów. Powstawały warsztaty i pracownie odlewnicze wykorzystujące miedź i brąz do wyrobów o różnym przeznaczeniu, ale głównie były to elementy stroju jak biżuteria i ozdoby. Dla odbiorców kościelnych wykonywano przedmioty służące obrzędowi religijnemu jak świeczniki, kielichy, monstrancje. Głównym sposobem nadawania żadanego kształtu wyrobom z miedzi i brązu było odlewnictwo. Można przypuszczać, że już w XIII wieku działał w Krakowie zakład odlewniczy. W tym czasie w Katedrze Wawelskiej już zainstalowane

były dzwony. A średniowieczny Kraków z licznymi kościołami musiał posiadać zapewne dużą liczbę dzwonów. Szczególny rozwój rzemiosła metalurgicznego nastąpił w XV i XVI wieku. Wzrosła liczba cechów związanych z tym rodzajem działalności. W Krakowie działały coraz liczniejsze zakłady odlewnicze a owocem ich pracy był szereg dzwonów znanych obecnie pod nazwami „Kardynał”, „Urban”, „Półzygmunt”. Największym i najbardziej znanym jest dzwon ufundowany przez króla Zygmunta Starego dla katedry na Wawelu i nazwany od imienia króla dzwonem Zygmunta. Odlanie dzwonu zlecono znanemu ludwisarzowi Hansowi Behemowi pochodzącemu z Norymbergii, który od 1518 roku działał w Krakowie, a swoje największe dzieło - dzwon Zygmunta wykonał w 1520 roku. W tym czasie w Krakowie działali inni znani mistrzowie odlewnictwa między innymi: Jan Freudenthal czy Oswald Baldner [12].

4.3. Miedź i jej podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz technologiczne

Miedź to metal o liczbie atomowej 29 i charakterystycznym czerwonym zabarwieniu. Jednak już niewielki dodatek innego pierwiastka powoduje zmianę koloru na inny. Jej masa atomowa wynosi 63,5463. W związkach chemicznych jest jedno- lub dwuwartościowa. Miedź krystalizuje się w układzie regularnym o sieci ściennie centrowanej Al i nie wykazuje odmian alotropowych. Temperatura topnienia miedzi wynosi 1084,88°C, podczas gdy wrzenia ok. 2595°C. Gęstość miedzi wynosi 8,93 g/cm³ w temperaturze 20°C. Wytrzymałość miedzi na rozciąganie wynosi $R_m = 200 \div 250$ MPa, granica plastyczności $R_e = 35$ MPa, twardość 45 HBW, natomiast wydłużenie $A = 30 \div 35\%$. Dzięki temu, że odznacza się dobrą plastycznością, można ją obrabiać na zimno i na gorąco. Obróbka plastyczna na zimno zwiększa wytrzymałość miedzi do 400÷450 MPa, twardość do 120 HBW, przy równoczesnym zmniejszeniu wydłużenia do 1÷2%. Czysta miedź, zaraz po srebrze, charakteryzuje się najlepszą przewodnością elektryczną, sięgającą do 59,77 MS/m oraz dużą przewodnością cieplną – 398 W/(m·K). Kolejną ważną cechą miedzi bez dodatków stopowych jest jej dobra odporność na korozję [11, 13, 15, 18].

4.4. Historyczne metody otrzymywania miedzi

Jednym z pierwszych metod topienia miedzi było zastosowanie do tego celu tygli ulepionych z gliny lessowej, która w swoim składzie zawierała duże ilości krzemionki i ułatwiała powstawanie płynnego żużla. Tygle okładano węglem drzewnym, którym również zakrywano górną część tygla. Dążono do osiągnięcia jak najwyższej temperatury i w tym celu stosowano specjalne dysze. Kolejną metodą było tworzenie dołów hutniczych o okrągłym przekroju z niskimi szybami i odstojnikami. Doły te wyścielano gliną. Odstojniki służyły jako miejsce, w którym rozdzielano składniki, i do którego spływał stopiony wsad. Jednak metoda ta miała pewne ograniczenia, ponieważ mogła być stosowana tylko w przypadku bogatych rud siarczkowych. W przypadku rud uboższych, stosowano bardziej zaawansowane metody. Pierwszym krokiem było ich prażenie na drewnianych stosach i topienie do tzw. kamienia. Kolejnym było jego prażenie do chwili pozbycia się siarki, po czym powstałe po prażeniu tlenki, ponownie topiono. Do tego momentu proces miał charakter redukcyjny, ponieważ żelazo przechodziło do żużla, a tlenki miedzi redukowały się do miedzi metalicznej. W otrzymanym żużlu, zawartość Cu to jedynie 2,5%, co świadczy o zaawansowanym charakterze ówczesnego procesu topienia. Ostatnim krokiem była rafinacja miedzi poprzez usunięcie z niej ołowiu i innych metalicznych zanieczyszczeń. Wraz z postępem technologicznym i pojawieniem się pierwszych pieców szybowych, z rud otrzymywano nie tylko miedź, ale również srebro i złoto. Pierwsze piece szybowe pojawiły się w średniowiecznych hutach i z ich pomocą topiono nie tylko miedź, ale również jej koncentraty. Istniały również piece służące do odciągania ołowiu od srebra i oczyszczania metali. W przypadku rud o większej zawartości srebra, już na początku całego procesu wprowadzano ołów w celu połączenia się z nim spływającego z pieca srebra. To właśnie chęć odzyskania srebra, była powodem wieloetapowości całego procesu topienia miedzi w średniowieczu. Rudy miedzi topiono w piecach szybowych z udziałem zazwyczaj krzemionki jako topnika. W otrzymanym kamieniu „surowym”, zawartość miedzi była w przedziale 10÷60%, a wartość ta zależała od składu rudy i stopnia wyprażenia. W kolejnym etapie otrzymywano kamień „miedziowy”, a ostatecznie „czarną miedź”, która jednak wymagała dalszego oczyszczania [12].

4.5. Miedź stopowa

Współcześnie miedź i jej stopy dzieli się na dziewięć podstawowych grup [11]:

- 1) miedź, która zawiera minimum 99,3% Cu,
- 2) stopy o wysokiej zawartości miedzi, które zawierają do 5% pierwiastków stopowych,
- 3) stopy miedzi z cynkiem (mosiądze), które zawierają do 40% Zn,
- 4) stopy miedzi z cyną (brązy fosforowe), które zawierają do 10% Sn i 0,2% P,
- 5) stopy miedzi z aluminium (brązy aluminiowe), które zawierają do 10% Al,
- 6) stopy miedzi z krzemem (brązy krzemowe), które zawierają do 3% Si,
- 7) stopy miedzi z niklem, które zawierają do 30% Ni,
- 8) stopy miedzi z cynkiem i niklem, które zawierają do 27% Zn i 18% Ni,
- 9) stopy specjalne, które zawierają pierwiastki stopowe w celu poprawienia określonej właściwości lub cechy (na przykład obrabialności).

Stopy miedzi mogą być dwuskładnikowe i wieloskładnikowe, w zależności od tego czy oprócz głównego dodatku stopowego zawierają jeszcze inne pierwiastki stopowe [13].

Stopy miedzi można jeszcze podzielić w następujący sposób [13, 14]:

- stopy metalurgiczne (zaprawy), które mogą służyć do przygotowania innych stopów oraz jako dodatki technologiczne (rafinatory, modyfikatory, odtleniacze),
- stopy do przeróbki plastycznej mające bardziej złożony skład chemiczny i ograniczoną zawartość domieszek,
- stopy odlewnicze mające podobny skład, ale zazwyczaj większą dopuszczalną zawartość domieszek i z tego względu często wytwarzane z udziałem złomu.

Miedź stopowa ma zmienne właściwości użytkowe zależnie od proporcji zastosowanych dodatków stopowych. Miedź stopową można zdefiniować jako dwuskładnikowy stop z berylem, żelazem, chromem lub tytanem (rzadkość). Rzadziej spotyka się miedź stopową z dodatkiem arsenu – As, cyny – Sn, kadmu – Cd, magnezu – Mg, srebra - Ag, telluru – Te czy cyrkonu - Zr. Zawartość tych składników nie przekracza 1,5%. W związku z coraz większym zapotrzebowaniem na miedź stopową w takich gałęziach gospodarki jak elektronika, elektroenergetyka trwają intensywne badania nad otrzymaniem stopu, który zachowa wysoki poziom przewodnictwa elektrycznego mając jednocześnie wysokie własności mechaniczne [12].

Poniżej podano krótką charakterystykę wpływu dodatków najczęściej dodawanych do miedzi stopowej na jej właściwości.

Miedź berylowa

Dodatek berylu - Be do miedzi powoduje zmniejszenie temperatury perytektycznej do 870°C i obniża do tej wysokości temperatury likwidus i solidus. Zawartość berylu w używanej w technice miedzi berylowej wynosi 1,8-2,0%. Wraz ze wzrostem zawartości berylu, wzrasta wytrzymałość mechaniczna na rozciąganie – R_m , twardość – HB, lecz obniża się wydłużenie A_5 . Szczególne właściwości stopu miedzi i berylu powodują, że znalazł on zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Miedź berylowa ma stosunkowo dużą wytrzymałość, sprężystość, zachowuje wysoką przewodność zarówno cieplną jak i elektryczną. Ponadto prócz wymienionych cech posiada odporność na powstawanie iskier. Ta cecha powoduje, że stop ten używany jest do produkcji wyrobów stosowanych w środowiskach zagrożonych wybuchem jak kopalnie, platformy wiertnicze i gazowe, rafinerie ropy. Jest cały szereg wyrobów przy produkcji, których miedź berylowa dzięki tym właściwościom znalazła zastosowanie. Do wyrobów tych należą styki elektryczne, sprężyny kontaktów, styki baterii oraz narzędzia ręczne nieiskrzące. Sprężyny wykonane z miedzi berylowej zachowują stałą siłę sprężystości nawet w podwyższonych temperaturach. Wadą jest wysoki koszt tych wyrobów oraz wysoka toksyczność pyłów i oparów zarówno berylu jak i jego związków. Prace przy wytapianiu i obróbce wyrobów zawierających beryl powinny być wykonywane na stanowiskach gwarantujących natychmiastowe usuwanie szkodliwych substancji [12].

Miedź chromowa

Chrom jest dodatkiem do miedzi, który podobnie jakby beryl ma poprawić jej właściwości mechaniczne, nie tracąc jednocześnie w znacznym stopniu dobrego przewodnictwa cieplnego i elektrycznego. Odlewanie miedzi chromowej jest procesem dość trudnym. Szczególne problemy stwarza już etap przygotowania ciekłego metalu. Wynika to z dużej różnicy temperatury topnienia (miedź 1084,6 °C, chrom 1857 °C) oraz z dość dużej różnicy masy właściwej (miedź 8,94 g/cm³, chrom 7,24 g/cm³). Inną cechą, która utrudnia wykonywanie odlewów z tego stopu jest różne powinowactwo do tlenu. Miedź jest mało aktywna w stosunku do tlenu i słabo z nim reaguje, chrom natomiast tworzy z tlenem szereg tlenków między innymi Cr₂O₃. Tlenek ten jest rozpuszczalny w kąpeli miedź-chrom, więc zakłóca ciągłość struktury przez co obniżane są zarówno

wytrzymałość jak i przewodnictwo cieplne elektryczne. Inną cechą miedzi chromowej to powstawanie dość dużej ilości zgaru metalurgicznego, co jest wynikiem wysokiego powinowactwa chromu do tlenu i konsekwencją może być zmiana składu stopu. Powstawanie zgaru może powodować straty dochodzące nawet do 40% masy. Miedź chromową charakteryzuje dobra lejność, lepsza od lejności czystej miedzi. Aby osiągnąć wymagane właściwości odlewu z miedzi chromowej należy poddać go obróbce cieplnej. Na ten proces składają się etapy przesycania i starzenia. Proces przesycania prowadzimy w pobliżu linii solidus. Starzenie przeprowadzamy, aby wytrącić chrom z roztworu zwiększając tym zabiegiem wytrzymałość stopu. Przeprowadzane eksperymenty wyłoniły najodpowiedniejszą zawartość chromu, która mieści się w granicach 0,7-1,1% Cr i zapewnia najlepsze właściwości. Miedź chromową cechuje duża wrażliwość na dokładny przebieg całego procesu technologicznego czyli przygotowanie wsadu, topienie i odlewanie oraz obróbkę cieplną [12, 20].

Miedź żelazowa

To stop miedzi z niewielką domieszką żelaza, który daje jako materiał użytkowy dobre perspektywy szerokiego wykorzystania. Rozpuszczalność żelaza w miedzi wynosi 4,1%. Użytkowym materiałem wykorzystywanym do produkcji elementów sprężystych dla różnych urządzeń oraz obudów aparatury telekomunikacyjnej i elektronicznej jest stop o zawartości 2,6% żelaza. Ponadto cechuje go dobra przewodność cieplna i elektryczna [12].

Miedź tytanowa

Przemiany fazowe zachodzące w trakcie obróbki cieplnej w mikrostrukturze stopu pozwalają uzyskać szereg nowych materiałów mogących dzięki swym cechom zastąpić miedź berylową, która technologicznie jest trudnym stopem ze względu na toksyczność berylu. Stosując odpowiednią obróbkę cieplną możemy osiągnąć dobre właściwości stopu miedź-tytan. Przykładowo starzenie przesyconego stopu o symbolu CuTi4 w temperaturze 450°C przez 7 godzin dało zwiększenie twardości od 125 HV (twardość Vickersa) do 250 HV - czyli dwukrotny wzrost. A starzenie w temperaturze 500°C daje wzrost twardości do 250 HV już po 2 godzinach. Zastosowanie jeszcze wyższej temperatury starzenia 600°C daje jeszcze lepszy efekt. Stop osiąga twardość 280 HV już po 10 minutach [12].

Właściwości miedzi tytanowej w dużym stopniu zależą od obecności zanieczyszczeń. W sytuacji, gdy obecny jest tlen, powstaje twarda i krucha faza tlenkowa. Bardzo często rozwiązaniem jest zastosowanie specjalnych technologii, czego przykładem może być odlewanie wlewków przeznaczonych do przeróbki plastycznej. Stopy Cu-Ti o dużej czystości są wytapiane w piecach elektronowych, z atmosferą gazów ochronnych lub próżniowo. Stopy z układu Cu-Ti są istotne dla odlewnictwa, ponieważ mogą być użyte w postaci zapraw do korekty składu oraz przy przeprowadzaniu zabiegów modyfikacji stopów odlewniczych. Szczególne zastosowanie znajdują tutaj stopy zawierające CuTi10 oraz stopy wieloskładnikowe. Po przeprowadzeniu wielu badań, można stwierdzić, że mikrostruktura charakteryzuje się klasyczną dendrytyczną budową krystalitów roztworu stałego α tytanu w miedzi oraz pojawieniem się wydzieleni eutektyki w przestrzeniach międzidendrytycznych. Głównym czynnikiem decydującym o pożyteczności danego stopu jest stopień dyspersji faz i udział zanieczyszczeń niemetalicznych [12].

Miedź cyrkonowa

Posiada doskonałą przewodność elektryczną i cieplną oraz wysoką wytrzymałość mechaniczną w podwyższonej temperaturze. Wykorzystywana jest do produkcji elementów sterowniczych, wirujących elementów urządzeń elektrycznych oraz na przewody elektryczne i termiczne wymagające podwyższonej wytrzymałości. Zaprawy (inaczej tzw. stop wstępny z miedzi i cyrkonu) znalazły zastosowanie jako dodatek modyfikujący dla brązów i mosiądzów. Stopy z układu Cu-Zr są dobrym tworzywem w procesie uszlachetniania brązów i mosiądzów w związku z tym, że cyrkon znajdujący się w zaprawie tworzy aktywne zarodki krystalizacji [12].

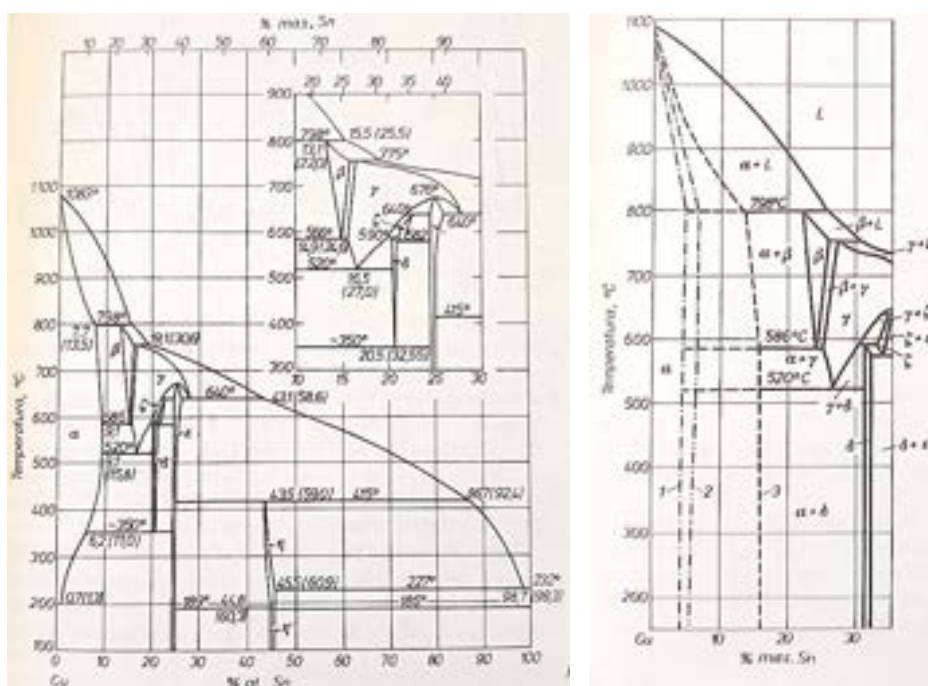
4.6. Brązy

Pod najbardziej tradycyjną nazwą „brąz” rozumiemy materiał znany już od czasów starożytnych i używany do czasów współczesnych jako stop miedzi i cyny. Jest to stop najdłużej używany przez człowieka bo już od czasów prehistorycznych. Definicja brązu w odniesieniu do czasów nam współczesnych może oznaczać stop miedzi z zupełnie innymi dodatkami niż klasyczna cyna. Takim dodatkami może być żelazo, aluminium, beryl czy krzem. Zawartość tych dodatków jest wyraźnie wyższa niż w omawianych wcześniej rodzajach miedzi stopowej. Zależnie od rodzaju dodatku do głównego składnika jakim jest miedź, nazwa stopu składa się z rzeczownika brąz oraz przymiotnika

określającego dodatki jak na przykład brąz berylowy, krzemowy, aluminiowy itp. W większości przypadków prócz wymienionych głównych składników stopu znajdziemy w jego składzie dodatki innych pierwiastków, których obecność w różny sposób wpływa na jego właściwości [15, 21].

Brązy cynowe

Brązy cynowe będące stopem miedzi i cyny, a więc metali o znacznie różnej temperaturze topnienia (miedź 1085°C, cyna 232°C) pokazują przy krzepnięciu silną tendencję do segregacji. Struktura stopu bywa tak niejednorodna, że różnice zawartości cyny w ziarnie mogą dochodzić do 20%÷23%. Jeśli chodzi o eutektoidalną fazę ϵ (Rys. 4.1) to praktycznie nie pojawia się w odlewach, a w jej miejscu występuje również eutektoidalna faza δ . Faza δ pojawia się w stopach Cu-Sn przy składzie procentowym Sn w ilości co najmniej 4% [14].



a)

b)

Rys. 4.1. Układ Cu-Sn [14]: a) równowagowy, b) metastabilny; 1 – odlew kokilowy, 2 – odlew z formy piaskowej, 3 – szczególnie wolne chłodzenie

Rozkład cyny w dendrycie zależy w dużym stopniu od szybkości chłodzenia odlewu. Wraz ze zwiększaniem szybkości chłodzenia następuje zmniejszenie stopnia segregacji. Wraz ze wzrostem zawartości cyny obserwujemy obniżenie przewodności elektrycznej oraz cieplnej, a zarazem polepszenie pewnych własności technologicznych jak mniejszy

skurcz odlewniczy, lepsza lejność i co ważne większa odporność na rozpuszczanie wodoru [12, 14].

Zależnie od przeznaczenia brązy cynowe dzielimy na dwie grupy. Pierwszą stanowią brązy odlewnicze, a drugą brązy przeznaczone do przeróbki plastycznej. Brązy odlewnicze znajdują dużo powszechniejsze (częstsze) zastosowanie. Według polskich norm, w tej grupie znajduje się stop dwuskładnikowy miedzi i cyny oznaczony symbolem CuSn10 (CC480K wg PN-EN 1982:2002). Stop ten charakteryzuje: dobra lejność i skrawalność, odporność na duże obciążenia statyczne i dynamiczne jak również duża wytrzymałość na korozję, ścieranie i temperaturę do 280°C [14]. Brąz ten cechują dobre właściwości mechaniczne, a ponieważ struktura zawiera twarde eutektoid nadaje się szczególnie na mocno obciążone łożyska maszyn i urządzeń mechanicznych (dobre właściwości ślizgowe). Stop ten odporny jest również na działanie większości kwasów [12, 14].

Wpływ cyny i innych pierwiastków w brązach cynowych

Pozostałe brązy z grupy brązów odlewniczych to brązy wieloskładnikowe zawierające w swym składzie domieszki innych pierwiastków. Niektóre brązy cynowe mają dodatek cynku, a więc metalu dużo bardziej dostępnego i tańszego niż cyna. Dodatki stopowe zmieniają w pewnym stopniu właściwości brązów. Jednym z nich jest cyna, która zasadniczo wpływa na właściwości brązu. Powoduje wzrost jego wytrzymałości R_m i plastyczności A , w przypadku, gdy jej ilość nie przekracza 8% w danym stopie. Powyżej tej wartości następuje gwałtowny spadek wydłużenia A_5 , a powyżej 25% zawartości cyny, spada dodatkowo wytrzymałość. Wraz ze zwiększeniem ilości cyny w stopie, właściwości technologiczne ulegają poprawie. Zwiększa się lejność, a przede wszystkim odporność na korozję, maleje skurcz, a rozpuszczalność wodoru jest mniejsza. Cyna w znacznym stopniu wpływa również na zdolność stopów Cu-Sn do przeróbki plastycznej. Wprowadzenie cyny do miedzi w stopach odlanych do form piaskowych powoduje [12, 74]:

- zwiększenie twardości z 40 do 90 HBW,
- zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie z 180 MPa do 300 MPa;
- zmniejszenie wydłużenia z 30% do 8% (przy zawartości 12% cyny).

Wprowadzenie cyny do miedzi w ilości do 4% w stopach odlanych do form metalowych nie powoduje większych zmian wydłużenia, a powyżej 4% skutkuje zmniejszeniem wydłużenia z 50% do 5%. W przypadku wytrzymałości na rozciąganie zwiększa się ono aż czterokrotnie, z 100 MPa do 400 MPa w przypadku zawartości do 10% cyny w stopie. Twardość natomiast zwiększa się wraz z zawartością cyny w stopie [74].

Jeśli chodzi o ołów to jego stężenie do 1,5% tylko nieznacznie wpływa na właściwości wytrzymałościowe obiektów odlanych z brązów cynowych. Jednak przy jego wyższej zawartości w stopie, właściwości mechaniczne ulegają zmianie, a mianowicie zmniejsza się wytrzymałość na rozciąganie R_m , jak również twardość HBW i wydłużenie A_5 , a zwiększa się intensywność utleniania stopów. Z kolei dodatek w granicach 3-5% poprawia lejność brązu [74].

W przypadku cynku jako dodatku stopowego do brązów cynowych dwuskładnikowych i wieloskładnikowych polepszeniu ulegają właściwości odlewnicze stopu takie jak: lejność (zwiększa się), temperatura krystalizacji (obniża się), intensywność utleniania się brązów cynowych (zmniejsza się) [74].

Z kolei w przypadku ołowiu i antymonu należy podkreślić, że mają one wpływ na zwiększenie segregacji ołowiu w stopach miedź-ołów i miedź-cyna-ołów oraz utwardzają te stopy. Zwłaszcza antymon wpływa na strukturę brązów cynowych [74].

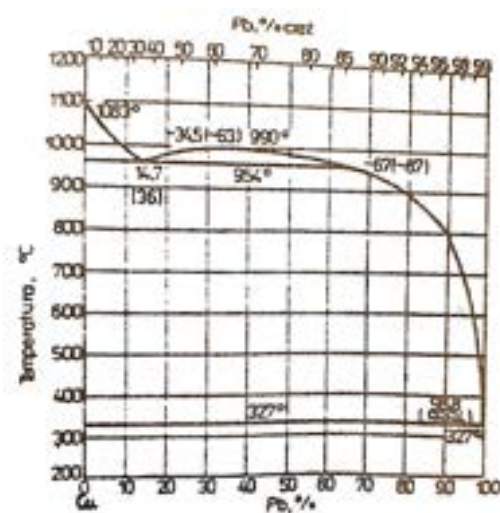
Nikiel jako dodatek stopowy podwyższa temperaturę topnienia oraz zwiększa aktywność stopu na zanieczyszczenia gazowe. Ma wpływ na polepszenie właściwości wytrzymałościowych brązów cynowych (wytrzymałość na rozciąganie i mikrotwardość) [74].

Stopy, w których zawartość Sn wynosi około 20% wykorzystuje się do odlewania dzwonów. Biorąc pod uwagę ich srebrzysty kolor i dobre właściwości polerskie nazywane są potocznie „brązami lustrzanymi” [14].

Brązy ołowiowe

Wśród brązów ołowiowych będących stopami Cu-Pb wyróżniamy brązy ołowiowe proste (podwójne), zawierające w swym składzie inne dodatki stopowe w granicach 2÷3% oraz brązy ołowiowe wieloskładnikowe z zawartością Pb nawet do 45% [14].

Układ Cu-Pb jest bardzo nietypowym układem równowagi, ponieważ w dużym zakresie temperatury pojawiają się dwie warstwy ciekłe. Dodatkowo w szerokim zakresie składu chemicznego występuje monotektyka (Rys. 4.2). Z rysunku wynika, że stopy Cu-Pb tworzą mieszaninę prawie czystych składników i dzieje się to w stanie stałym. Stop ten jest również przykładem stopu o mocno zaznaczonej segregacji strefowej. Słaba rozpuszczalność składników stopowych w stanie ciekłym i prawie brak rozpuszczalności w stanie stałym oraz duża różnica pomiędzy masami składników stopowych sprawiają, że ołów przybiera bardzo niekorzystne rozłożenie w strukturze wlewków czy odlewów. Zjawisko to jest szczególnie zauważalne w przypadku powolnego chłodzenia stopów [12].



Rys. 4.2. Układ równowagi cieplnej miedź – ołów [12]

Lejność tych stopów określa się jako bardzo dobrą, skrawalność podobnie, a zastosowanie znajdują w produkcji łożysk i części maszyn pracujących przy dużych przeciążeniach i szybkościach. Brązy ołowiowe odlewa się formach metalowych, formy piaskowe są dopuszczalne, ale nie zalecane. Warunki krzepnięcia w formach piaskowych wpływają na zwiększoną segregację składników. Występują duże skupiska wydzielen ołowiu w środkowych i dolnych częściach odlewu co jest zjawiskiem niekorzystnym [12, 14, 15].

Brązy aluminiowe

Brązy aluminiowe to stopy miedzi, gdzie głównym dodatkiem stopowym jest miedź. Brązy aluminiowe można podzielić na dwie grupy: na proste (stopy Cu-Al.) oraz złożone

(zawierają osobno lub łącznie takie dodatki stopowe jak Fe, Mn, Ni). W układzie Cu-Al. W miarę obniżania temperatury, zwiększa się zakres rozpuszczalności Al w Cu [14].

Dodatek aluminium rzędu 10% zmienia kolor miedzi na zbliżony do żółtego. Dodatek aluminium obniża przewodność cieplną i elektryczną, która maleje ze wzrostem jego zawartości. Zmniejsza również masę właściwą stopu. Istotnym wpływem aluminium jest zmniejszanie podatności na rozpuszczanie wodoru. Brązy aluminiowe zarówno te zaliczane do grupy brązów odlewniczych, jak i te z grupy brązów przeznaczonych do przeróbki plastycznej, są stopami wieloskładnikowymi. Oprócz głównego dodatku jakim jest aluminium, w składzie brązów aluminiowych znajdziemy żelazo w ilości najczęściej około 4%. Inne składniki to mangan w ilości od 2 do 3% i nikiel stosowany w brązach technicznych razem z dodatkiem żelaza. Żelazo powoduje zahamowanie przemiany eutektoidalnej i w efekcie uzyskujemy drobnoziarnistą strukturę stopu [12].

Dodatek manganu pozwala uzyskać stop, który możemy obrabiać cieplnie poprawiając w ten sposób jego strukturę i przez to jego własności mechaniczne. Mangan bardzo zmniejsza przewodność elektryczną. Stopy o składzie Cu, Al, Mn znalazły zastosowanie tam gdzie mała przewodność elektryczna, a więc duży opór są pożądane. Z tego stopu wykonywane są elementy oporowe dla przemysłu elektrotechnicznego. Dodatek manganu wynosi na ogół około 3%. W stopach specjalnych przeznaczonych na przykład do produkcji narzędzi nieiskrzących zawartość manganu jest dużo większa i wynosi od 6 do 16%. Brązy aluminiowe mogą być ulepszone cieplnie czyli hartowane i odpuszczane. Hartowanie powodujące utwardzenie stopu przeprowadza się w temperaturze około 950°C, a odpuszczanie to proces przeprowadzony w temperaturze od 400 do 600°C i trwa od 2 do 3 godzin. Odpuszczanie powoduje lekki spadek twardości lecz znacznie poprawia plastyczność brązu [12].

Analizując rodzaje składników obecnych w brązach zauważyć można, że zdecydowana większość tych stopów zawiera w swoim składzie nikiel. Zawartość niklu zależy od rodzaju brązu wynosi od 1 do 2%. Jedynie w kilku przypadkach jest większa i wynosi 7,5%. Wpływ niklu na właściwości brązu jest bardzo korzystna, poprawia bowiem wszystkie właściwości brązu, zwiększa odporność mechaniczną na zużycie w wysokich temperaturach oraz poprawia znacznie odporność na korozję. Brązy z podwyższoną zawartością niklu znalazły zastosowanie w przemyśle ciężkim produkującym turbiny,

części silników spalinowych, części silników lotniczych i innych elementów pracujących przy dużych obciążeniach i w podwyższonych temperaturach [12].

Brązy aluminiowe, stopy w których aluminium zastąpiło deficytową cynę, jednocześnie zachowując większość pozytywnych cech, znalazły szerokie zastosowanie w gospodarce. Jednak wykonanie odlewów jest trudniejsze niż w przy odlewaniu innych stopów miedzi. Przez te trudności rozumiemy duży skurcz stopów, zjawisko warstwowego krzepnięcia. Chcąc uzyskać odlewy z brązów aluminiowych posiadających ścisłą strukturę wewnętrzną i mających zachowane dobre właściwości fizyczne należy przestrzegać ściśle wysokich wymagań co do czystości wsadu i ograniczyć do minimum możliwość kontaktu metali z atmosferą, w której może być obecna para wodna, siarkowodór czy węglowodory [12].

4.7. Mosiądze

Mosiądz to stop, którego głównymi składnikami są miedź i cynk. Mosiądz nie dał wprawdzie nazwy całej epoce historycznej jak brąz, od nazwy którego pochodzi „epoka brązu”, lecz również odegrał znaczącą rolę w rozwoju kultury materialnej. Według źródeł historycznych wyroby z mosiądzu wykonywano w Indiach już w okresie wczesnej epoki żelaza. W IX wieku n.e. w Indiach opanowano technikę destylacji cynku. W Europie podstawowy składnik mosiądzu, czyli cynk otrzymywano w procesach metalurgicznych dopiero od połowy XVIII wieku. Rodzimy cynk występuje bardzo rzadko. Na świecie znamy tylko kilka jego lokalizacji, natomiast związki cynku powszechnie występują w różnych punktach kuli ziemskiej. Rudy cynku występują najczęściej łącznie z rudami ołowiu, rzadziej z rudami srebra, miedzi czy antymonu. Rozwój metalurgii i rzemiosła związanego z wykonywaniem przedmiotów z mosiądzu nie był jednostajny. Trudno jest na podstawie wstępnych źródeł ustalić czas i miejsce pierwszych prób pozyskiwania mosiądzu i wytwarzania z niego użytkowych przedmiotów. Uważa się, że na terenie Europy do rozwoju tej twórczości przyczynili się Celtowie [22, 23].

Mosiądze to stopy Cu, których głównym składnikiem stopowym jest cynk. Różnorodne i cenne właściwości, niski koszt oraz łatwy sposób wytwarzania sprawiają, że mosiądze stanowiły i nadal stanowią bardzo dużą i popularną grupę stopów Cu. Układ równowagi Cu-Zn charakteryzuje wiele perytektyk i przemian w stanie stałym. Mosiądze odlewnicze mogą być jednofazowe lub dwufazowe, a wszelkie dodatki fazowe mogą powodować

powstawanie dalszych faz. Procentowa zawartość cynku, powoduje różną barwę mosiądzów od złotawo – żółtej (10% Zn), przez jasnoczerwoną (20% Zn), zielonkawo – żółtą (28 – 33%), czerwono – żółtą (50% Zn) aż do różowo – białej (53% Zn) [14].

Niestety mosiądze są wrażliwe na korozję elektrochemiczną, a szczególnie narażone na nią są stopy dwufazowe. Korozja elektrochemiczna powoduje tzw. „odcynkowanie” powodujące powstanie porowatej i gąbczastej struktury Cu. Najbardziej narażone na „odcynkowanie” są stopy o zawartości ponad 15% Zn, a utleniające otoczenie dodatkowo potęguje ten proces. Tak więc odporność korozyjna mosiądzów podobna jest do miedzi [14].

Mosiądze zwykłe

Stopy miedzi i cynku bez żadnych dodatkowych składników nazywane są mosiądzami zwykłymi lub dwuskładnikowymi. Stanowią one najliczniejszą grupę mosiądzów stosowanych powszechnie w technice wytwarzania. W układzie równowagi Cu-Zn w zakresie stosowanym w praktyce wyróżniamy cztery fazy. Faza α zawiera do 30% cynku, charakteryzuje się dużą plastycznością i wykorzystywana jest między innymi w przemyśle zbrojeniowym, gdzie w produkcji łusek amunicji wykorzystuje się jej zdolność do głębokiego tłoczenia. Ta sama cecha wykorzystywana jest przy wytwarzaniu muzycznych instrumentów dętych. Plastyczność mosiądzu, ze względu na obecność fazy α , początkowo rośnie wraz ze wzrostem zawartości cynku, jednak po przekroczeniu granicy 30% gwałtownie obniża się. W grupie mosiądzów zwykłych są również takie, które zawierają niewielką ilość dodatkowych składników, ale nie zmieniają one faz układu równowagi Cu-Zn [12, 14].

Mosiądze ołowiowe

Mosiądze ołowiowe to dość liczna grupa stopów sytuowana zaraz po mosiądzach zwykłych. Stopy te zawierają dodatek ołowiu w ilości nieprzekraczającej 3%. Dodatek ołowiu w mosiądzach o strukturze α nie powoduje powstawania nowych faz. Nawet niewielki dodatek ołowiu rzędu 0,2% przy krzepnięciu stopu wydziela się na granicach ziaren. Dodatek ołowiu zwiększa sztywność mosiądzu przez co ograniczona jest możliwość obróbki plastycznej, lecz znacznie wzrasta możliwość obróbki skrawaniem. Przy zawartości ołowiu rzędu od 2 do 3% skrawalność mosiądzu jest na tyle wysoka, że jest wykorzystywany do obróbki skrawaniem na automatach [12, 14].

Dodatek ołowiu znacznie zwiększa właściwości ślizgowe mosiądzu co pozwala wykorzystać tę cechę w produkcji łożysk ślizgowych i eliminować droższy brąz. Mosiądze ołowiowe doskonale nadają się do produkcji armatury lecz w związku z tendencją do eliminacji ołowiu z uwagi na jego negatywny wpływ na zdrowie prowadzone są badania nad uzyskaniem mosiądzów armaturowych nie zawierających w swoim składzie ołowiu. W miejsce ołowiu próbuje się wprowadzić inne składniki na przykład bizmut i uzyskuje się bardzo dobre wyniki tych doświadczeń. Domieszka bizmutu jako zamiennika ołowiu powoduje niewielkie obniżenie odporności na korozję, ale zamiana ołowiu na bizmut w mosiądzach, z których wykonuje się armatury sieci wodociągowej daje wymierne korzyści ekologiczne [12].

Mosiądze specjalne

Istotną grupą mosiądzów są tak zwane mosiądze specjalne, które oprócz zasadniczych składników czyli miedzi i cynku zawierają w swoim składzie takie pierwiastki jak żelazo, aluminium, mangan, krzem i inne. Wymienione dodatki mogą występować w mosiądzach pojedynczo lub kilka razem. Stosowanie ich ma na celu poprawę określonych właściwości stopu. Dodatek aluminium wyraźnie zwiększa odporność mosiądzu na korozję, poprawia wytrzymałość mechaniczną, lecz pogarsza właściwości plastyczne. Zawartość aluminium w mosiądzach aluminiowych nie przekracza 3% i zazwyczaj występuje z niewielkim dodatkiem żelaza. Mosiądze aluminiowe dzięki znacznej odporności na korozję i podwyższonej wytrzymałości mechanicznej znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle okrętowym, maszynowym i lotniczym [12, 14].

W grupie mosiądzów klasyfikowanych jako mosiądze odlewnicze większość stanowią mosiądze manganowe o zawartości manganu w granicach 2 do 4%. Mangan ma korzystny wpływ na strukturę stopów. Mangan znacznie silniej rozpuszcza się w fazie α niż w fazie β . Dodatek manganu przesunął zakres występowania faz α i β w stronę mniejszych zawartości miedzi. Powoduje to wzrost odporności na korozję różnego rodzaju jak ta pod wpływem atmosfery czy chemikaliów, wody morskiej, pary wodnej i innych czynników. Wprowadzając niewielki dodatek aluminium (do 1%) znacznie poprawiamy wymienione wyżej cechy a szczególnie odporność na działanie wody morskiej. Lejność mosiądzu manganowego z dodatkiem aluminium jest bardzo dobra więc stop ten nadaje się na odlewanie elementów, od których wymagana jest szczególna odporność i trwałość jak na przykład śruby napędowe jednostek morskich. Często

dotądkiem stosowanym w mosiądzu manganowym jest żelazo, którego zawartość wynosi od 0,5 do 1,5%, ale w pewnych rodzajach mosiądzu może dochodzić do 3%. Zawartość w mosiądzu dodatków aluminium i żelaza powoduje tworzenie się faz międzymetalicznych, które wydzielają się w regularnych kształtach. Zjawisko to jest korzystne dla właściwości stopu, podwyższa jego wytrzymałość mechaniczną i sprzyja powstawaniu struktury drobnoziarnistej [12].

Mosiądze niskomiedziowe

Stopy miedzi i cynku o wyraźnie zaniżonej zawartości miedzi do poziomu poniżej 50% nazywane są mosiądzami niskomiedziowymi. Dostępne aktualnie na rynku mosiądze niskomiedziowe to efekt intensywnych doświadczeń prowadzonych szczególnie w latach 50tych ubiegłego wieku. Wówczas wdrożono do produkcji i zastosowano do wykonywania wielu części maszyn i urządzeń. Motywacją tych prac badawczych była koncepcja zastąpienia brązów cynowo-cynkowo-ołowiowych nowymi stopami o małej zawartości miedzi lecz o właściwościach nie gorszych niż wspomniane brązy. Przy tak niskiej zawartości miedzi w stopie miedź-cynk wydziela się faza γ lecz analiza wyników badań wykazała, że powstanie tej fazy nie zmienia gwałtownie właściwości stopów. Zmiany przebiegają powoli wraz ze zwiększeniem się stężenia tej fazy w strukturze stopu. Nawet niewielki dodatek manganu rzędu około 0,5% w istotny sposób wpływa na główne właściwości mosiądzów niskomiedziowych. Następuje wyraźny wzrost wytrzymałości na rozciąganie, przyrost wydłużenia i twardości. Dodatki wyższe niż 2% nie wpływają na wymienione cechy tak mocno, pomniejszają właściwości plastyczne lecz zwiększają odporność na korozję i ścieranie w podwyższonych temperaturach [12].

Dodanie ołowiu do mosiądzu niskomiedziowego ułatwia jego obróbkę skrawaniem i poprawia jego własności ślizgowe. W stosowanych mosiądzach niskomiedziowych jego dodatek wynosi około 3%. Nieznaczny dodatek żelaza stosuje się by rozdrobnić strukturę stopu. Niewielkie ilości aluminium i krzemu dodaje się celem odtlenienia mosiądzu niskomiedziowego a zastosowanie tego zabiegu poprawia lejność i wytrzymałość. Godne uwagi wyniki daje wprowadzenie do mosiądzów niskomiedziowych niklu. Zawartość niklu w stopie rzędu 2 do 5% z dodatkiem innych składników jak mangan, ołów, żelazo w odpowiednich proporcjach skutkuje otrzymaniem mosiądzu niskomiedziowego o właściwościach pozwalających zastosować go tam gdzie konieczne są takie cechy wytrzymałościowe by mógł pracować w ciężkich warunkach. W polskiej normie PN-EN

1982:2002 ujęty jest stop o oznaczeniu CuZn43Mn4Pb3Fe (MM47). Jak wynika z oznaczenia prócz oczywistych składników miedzi i cynku zawiera 4% manganu, 3% ołowiu oraz żelaza poniżej 1%. Nie zawiera natomiast dodatku niklu. Brak niklu w krajowych mosiędzach niskomiedziowych tłumaczy względy ekonomiczne. Mimo braku niklu w swoim składzie, duża stosunkowa zawartość manganu powoduje, że jak pokazały badania porównawcze, mosiądz MM47 z powodzeniem może zastąpić brąz CuSn10, dorównując mu takimi cechami jak dobre właściwości ślizgowe i wysokie wartości wytrzymałości mechanicznej [12].

Mosiądze krzemowe

Krzem dodany do stopu miedzi i cynku powoduje, że faza α i β przesuwają się w stronę większej zawartości miedzi. Dodatek krzemu nawet w niewielkich ilościach rzędu od 0,5 do 1% wyraźnie zmienia takie cechy stopu jak lejność, odporność na korozję, skrawalność i możliwość spawania. Krzem przenikając do sieci krystalicznej mosiądzu o strukturze α powoduje wzrost plastyczności na gorąco umożliwiając obróbkę wyrobów mosiądzu przez kucie i prasowanie [12].

Zawartość krzemu w mosiądzu wpływa na działanie innych składników stopu. Mała zawartość krzemu powoduje, że nawet duże dodatki cynku nie wpływają istotnie na zmiany wytrzymałości na rozciąganie i twardość. Większa zawartość krzemu powoduje, że niewielki nawet wzrost dodatku cynku skutkuje wyraźnym wzrostem wytrzymałości i twardości. Mosiądze krzemowe zaliczane są do grupy mosiędzów odlewniczych. Istotną zaletą krzemowych mosiędzów odlewniczych jest ich mała skłonność do segregacji i porowatości niezależnie od sposobu chłodzenia odlewów i warunków krzepnięcia [12, 14].

4.8. Skład chemiczny stopów używanych do tworzenia dawnych odlewów artystycznych

W celu uzyskania doskonałego odlewu artystycznego dawni odlewnicy musieli opracować stop składający się z kilku metali, ponieważ czyste metale nie nadają się do wykonania takiego odlewu. Wynika to z faktu, iż nie posiadają one odpowiedniej płynności, która umożliwiałaby dokładne odwzorowanie szczegółów odlewu. W skutek setek lat doświadczeń, dawnym odlewnikom udało się ustalić odpowiedni skład stopów

metali, który umożliwiał stworzenie oczekiwanego odlewu. Pierwszym stopem wynalezionym prawdopodobnie przez Sumerów w Mezopotamii (około 3200 lat p.n.e.) był brąz. Odkrycie to jak również ustalenie dokładnego składu stopu nie było łatwe, ponieważ wytapiana w tym czasie miedź zawierała domieszki i to w różnych ilościach. Tak więc trudno było ustalić skład stopu, jeśli surowiec stosowany do jego wykonania sam był stopem, a nie czystym metalem. Pomimo tego dawni odlewnicy wiedzieli, że do uzyskania metalu o danych właściwościach, konieczne jest zmieszanie poszczególnych składników stopu w odpowiednich proporcjach. Wedle dostępnych źródeł i rękopisów, już starożytni odlewnicy wiedzieli na przykład, że brąz może być kowalny (ciągliwy) czy umieli również określić skład stopów do danego odlewu. Do odlewania posągów i tablic stosowano zazwyczaj jako podają receptury w „Historii naturalnej” brąz cynowo – ołowiowy. Natomiast w starożytności bardzo popularny był brąz koryncki, a więc stop miedzi, złota i srebra. Dość duży rozwój wiedzy na temat stopów i ich właściwości nastąpił w okresie Odrodzenia a następnie w XVIII wieku [1].

Obok brązu wśród najstarszych stopów miedzi wkrótce pojawił się mosiądz. Proces produkcji mosiądzu z biegiem czasu ewoluował. W okresie istnienia Republiki Rzymskiej mosiądze zawierały zaledwie kilka procent cynku. W późniejszym okresie można zaobserwować zmiany w składzie mosiądzu, a zawartość cynku jest coraz wyższa. Wartość mosiądzu w czasach Cesarstwa Rzymskiego była bardzo wysoka. W pierwszych latach naszej ery cena mosiądzu około ośmiokrotnie przewyższała cenę zwykłej miedzi. Upadek Rzymu, wojny, przemieszczanie się całych ludów, spowodowały upadek miast i w konsekwencji kryzys rzemiosła. Przełomem, który podniósł rzemiosło z upadku był okres przeistaczania się systemu plemiennego społeczeństwa w system państwa. Powstały nowe opactwa, klasztory i kościoły, a konsekwencją było duże zapotrzebowanie na przedmioty liturgiczne i elementy upiększające miejsca kultu religijnego. Powstają centra produkcji mosiądzu, a ich skupienie to teren Saksonii. Podkreślić należy, że dostępne źródła wiedzy świadczą o tym, że składniki stopu były dobierane w sposób celowy i świadomy zależnie od przeznaczenia wytwarzanego mosiądzu [22, 23].

Skład pierwiastkowy dawnych odlewów artystycznych by bardzo różny. Zawierały różną ilość cyny, niektóre 1 – 2% a inne 8 – 10%. Podobnie było z cynkiem, w przypadku niektórych odlewów artystycznych zawartość ta wynosiła nawet 15%, a tego przykładem może być chrzcielnica św. Bartłomieja z Liège. Z kolei odlewy

artystyczne pochodzące z Chin i Japonii wykazują dużą zawartość ołowiu, co z kolei jest prawdopodobnie spowodowane względami ekonomicznymi. Z dostępnych źródeł wynika, że odlewy płaskorzeźb i płyt ozdobnych wykonywano z mosiądzu ze znacznym dodatkiem cyny i tańszego ołowiu [1].

W przypadku dzwonów skład chemiczny stosowanego brązu musiał być ściśle określony, ponieważ od odpowiednich proporcji zastosowanych stopów metali zależała nie tylko wytrzymałość odlewu, ale równie ważna była jakość wydawanego przez dzwon dźwięku. Brąz do odlewania dzwonów był znany już w czasach dynastii Chou w Chinach, a więc między 1100 a 221 rokiem p.n.e. Był to brąz cynowy, gdzie zawartość cyny stanowiła 15%. Taki stop stosowano nie tylko w Chinach i Japonii, ale również w Europie. Według niektórych źródeł zawartość cyny sięgała od 20% (do odlewania dużych dzwonów) do 33,3% (do odlewania małych dzwonków). Jak podają źródła zdarzało się, że niektórzy ludwisarze dodawali cynk jako dodatek, a ściślej mówiąc mosiądz, który zawierał ten pierwiastek. Było to spowodowane wysoką ceną nie tylko cyny, ale również miedzi [1].

5. Korozja i konserwacja metali

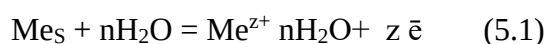
Proces korozji metali jest zjawiskiem niszczenia tego materiału pod wpływem działania czynników zewnętrznych. Zgodnie z definicją, proces korozji może dotyczyć również innych materiałów takich jak na przykład beton, ceramika, szkło czy tworzywa sztuczne. W wyniku korozji, między materiałem a otaczającym go środowiskiem dochodzi do reakcji chemicznej lub elektrochemicznej w wyniku czego materiał traci swoje pierwotne właściwości. W ten sposób powstają produkty zaistniałych reakcji. Termin środowisko zazwyczaj odnosi się do atmosfery lub roztworu, z którym dany materiał się styka. W literaturze znajdujemy wiele podziałów i klasyfikacji zjawiska korozji z uwzględnieniem typu zniszczeń, środowiska, użytego materiału a przede wszystkim samego mechanizmu korozji [24-26].

Charakterystyczną cechą metali jest ich wysokie przewodnictwo elektryczne, stąd też dotyka je najczęściej korozja elektrochemiczna [25].

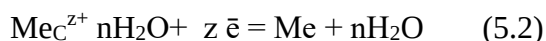
Ogólnie wiadomo, że procesy korozji są destrukcyjne i mają wpływ nie tylko na środowisko, ale również wpływają na zdrowie i życie ludzi. Według raportu NACE International (National Association of Corrosion Engineers) z 2016 roku, globalny koszt korozji został obliczony na 2,5 bln USD, co odpowiada 3,4% światowego PKB (2013). Szacuje się, że stosując dostępne praktyki kontroli korozji, można uzyskać oszczędności od 15 do 35% kosztów korozji; tj. od 375 do 875 miliardów USD rocznie w skali globalnej [27].

5.1 Podstawy korozji

Granice, przy której stykają się dwie fazy (np. metal/woda, metal/atmosfera, metal/metal) przekraczają z różną prędkością znajdujące się tam cząstki obdarzone ładunkiem elektrycznym (aniony, kationy czy elektrony). Przyczynia się to do powstania potencjału, który przyspiesza cząsteczki poruszające się wolno i hamuje cząsteczki poruszające się szybko. Potencjał ten stanowi wielkość niemierzalną. W przypadku, gdy jedną z faz stanowi elektrolit w ruchu jonów na granicy dwóch faz biorą udział cząsteczki elektrolitu. W sytuacji, gdy fragment metalu jest zanurzony w elektrolicie zawierającym jego jony to zaczną one się przemieszczać w obu kierunkach a w metalu pozostanie jakiś nadmiar elektronów:



Równocześnie kationy z elektrolitu zostają zaabsorbowane na powierzchni metalu pobierając elektrony i ulegając redukcji a następnie wbudowują się w sieć krystaliczną:



Elektrony, które biorą udział w obu reakcjach nie przekraczają granicy faz a ich ładunek nie jest już równoważony przez ładunek kationów w sieci krystalicznej metalu. Tak więc na granicy faz między metalem a elektrolitem powstaje różnica potencjałów. Po upływie czasu na granicy faz ustala się równowaga [37].

Zależność między stanem równowagi a potencjałem elektrody (metal) opisuje w sposób ilościowy równanie Nernsta (5.3):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} + \ln \frac{[\text{Me}^{z+}]}{[\text{Me}]} \quad (5.3)$$

gdzie:

E^0 – normalny potencjał równowagowy

R – stała gazowa

T – temperatura [K]

z – wartościowość jonu

F – stała Faradaya

[Me] – aktywność stężeniowa metalu w materiale elektrody

$[\text{Me}^{z+}]$ – aktywność stężeniowa jonów metalu

Dla czystych metali [Me] jest zazwyczaj wielkością stałą, natomiast dla stopów jest to wielkość, którą wylicza się ze składu chemicznego. Uwzględniając, że $\ln$ z wartości stałej jest wielkością stałą, to po włączeniu tej stałej do wartości E^0 i uwzględnieniu współczynników występujących przed logarytmem, wzór Nernsta przyjmuje postać (5.4):

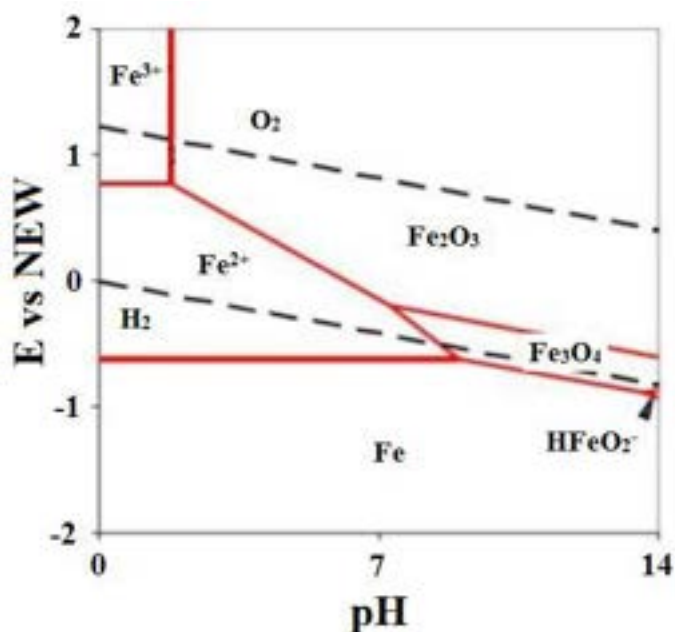
$$E = E_{\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln [\text{Me}^{z+}] \quad (5.4)$$

gdzie: E_{Me}^0 – potencjał normalny, charakterystyczny dla każdej reakcji elektrodowej, wyznaczany empirycznie [32]. Wykorzystując powyższy wzór, obliczono skalę potencjałów normalnych, nazywana również szeregiem napięciowym metali. Dzięki informacjom zawartym w szeregu można określić prawdopodobieństwo zajścia reakcji utleniania metalu (korozji). Metale o wyższych wartościach potencjału są bardziej szlachetne i trudniej ulegają korozji. Z kolei metale o niższym potencjale są aktywne

chemicznie, gdyż łatwo się utleniają i trudniej redukują. Metale, które są aktywne chemicznie, łatwo się roztwarzają w kwasach i wypierają z nich wodór. Z kolei metale, które są mało aktywne chemicznie, roztwarzają się tylko w kwasach będących utleniaczami, ale nie wypierają przy tym wodoru. Szereg napięciowy metali został obliczony dla warunków idealnych, a więc dla czystej powierzchni elektrod i dla roztworu jonów materiału korodującego jako elektrolitu. Stan wyidealizowany występuje niezmiernie rzadko, tak więc skłonność metali do korozji szacuje się na podstawie szeregów galwanicznych, które zostały opracowane dla konkretnych roztworów. Przyczyną różnic w szeregach galwanicznych jest między innymi predyspozycja niektórych metali do pokrywania się tlenkami. Rezultatem tego jest tak zwany proces pasywacji. W wyniku tego procesu elektroda zmienia swój charakter z metalicznego na tlenkowy. Konsekwencją tego procesu jest odmienne zachowanie niektórych metali w niektórych środowiskach. Stają się bardziej szlachetne w odniesieniu do ich szeregu napięciowego. W wyniku zjawiska pasywności na powierzchni metalu tworzy się cienka, zwarta warstwa tlenków, które silnie przylega do warstwy metalu a skutkiem tego jest ochrona metalu przed dalszym procesem utleniania. Wykorzystując zjawisko pasywacji można stosować metale w różnych agresywnych środowiskach. Szybkość korozji związana jest również ze zjawiskiem polaryzacji, a więc zmniejszenie potencjału między elektrodami. Szybkość korozji jest odwrotnie proporcjonalna do zjawiska polaryzacji. Polaryzacja związana jest między innymi z podwójną warstwą elektrochemiczną [32, 37].

Wykresy Pourbaix

Diagramy Pourbaix zostały opracowane już w 1940 w ramach pracy doktorskiej Marcela Pourbaix. Już wtedy okazały się bardzo pomocne i zyskały uznanie w środowisku naukowym. Pozwalają teoretycznie prognozować kierunek i rodzaj reakcji elektrochemicznej, która zachodzi między metalem, a otaczającym go środowiskiem. Wykresy Pourbaix obliczono wykorzystując zależności termodynamiczne zakładając równocześnie, że badany metal jest w kontakcie z roztworem wodnym pozbawionym związków kompleksotwórczych [24, 37, 40]. Wykres Pourbaix dla żelaza, który przedstawia zależność potencjału elektrody (względem normalnej NEW lub standardowej SEW elektrody wodorowej) od wartości pH środowiska przedstawiono na Rys. 5.1.



Rys. 5.1. Wykres Pourbaix dla żelaza, który przedstawia zależność potencjału elektrody (względem normalnej NEW lub standardowej SEW elektrody wodorowej) od wartości pH środowiska [28]

5. 2. Korozja chemiczna

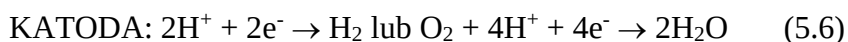
Korozja chemiczna jest zjawiskiem, w czasie którego dochodzi do reakcji pomiędzy metalem a czynnikiem wywołującym korozję. Czynnikiem ten znajduje się zazwyczaj w suchym gazie lub cieczy nieprzewodzącej ładunku elektrycznego. Charakterystyczną cechą korozji chemicznej jest fakt, iż podczas reakcji nie dochodzi do wymiany elektronów pomiędzy reagentami. Nie ma przepływu ładunków. Przykładem takiego zjawiska może być reakcja żelaza z tlenem w warunkach wysokich temperatur [28-29, 32]. Do środowisk wywołujących korozję chemiczną metali zalicza się: gorące gazy spalinowe, ropę naftową i jej pochodne, stopioną siarkę, szereg substancji organicznych oraz suche gazy takie jak: H_2S , H_2 , CO , CO_2 , Cl_2 , NH_3 [32]. Żelazo jest składnikiem stali węglowych, które powszechnie są stosowane w przemyśle. W wyniku oddziaływania tlenu atmosferycznego ze stalą, powstaje warstwa tlenku tego metalu. Powstała warstewka ma budowę krystaliczną a jej rolą jest ochrona metalu przed dalszą reakcją z czynnikiem agresywnym [28-29].

5. 3. Korozja elektrochemiczna

Korozja elektrochemiczna jest zjawiskiem, podczas którego następuje przepływ ładunków tj. elektronów w ciele stałym i jonów w roztworze elektrolitu. Korozja elektrochemiczna zachodzi pod pewnymi warunkami. Jednym z nich jest obecność w ogniwie korozyjnym nie tylko czynnika utleniającego, który oddaje elektrony, ale również niezbędny jest czynnik redukujący, który może te elektrony przyjąć. Zazwyczaj czynnikiem korodującym jest metal, który ulega utlenieniu a czynnikiem redukującym są zazwyczaj jony wodorowe z roztworu, tlen z powietrza lub też inny metal, który ma wyższy potencjał elektrochemiczny niż metal, który ulega roztwarzaniu. Ognisko korozyjne powstaje w momencie zetknięcia się stali czy metalu z roztworem elektrolitu. Metal o potencjale elektrochemicznym niższym niż potencjał elektrody wodorowej i tlenowej, pełni w tym przypadku rolę anody [28-31, 33-36].

Reakcje opisujące zjawisko korozji elektrochemicznej żelaza w roztworach (5.5 – 5.8):

a) Kwaśnym:



b) Zasadowym:



Szybkość procesu korozji elektrochemicznej zależy od wielu czynników. Do głównych z nich zaliczamy: rodzaj i skład elektrolitu, jego stężenie, sposób kontaktu z metalem, a także rodzaj i czystość roztwarzanego metalu [28-30].

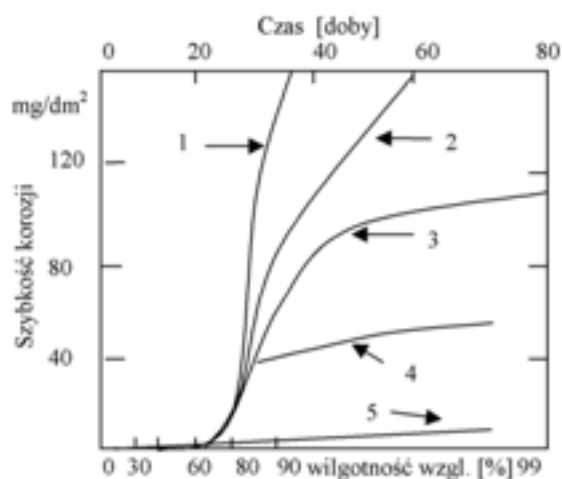
5. 4. Korozja atmosferyczna

Korozja jest złożonym procesem, w czasie którego zachodzą różne mechanizmy. W zależności od przyjętych kryteriów można wyróżnić różne typy korozji. Podstawowym kryterium jest środowisko korozyjne. Do głównych rodzajów korozji w zależności od środowiska, w którym zachodzi wymienić należy: korozję atmosferyczną, korozję wodną i korozję ziemną [37]. W niniejszej pracy zostanie omówiona tylko korozja atmosferyczna ze względu na fakt, iż właśnie ona dotyczy metalowych obiektów zabytkowych będące tematem tej rozprawy.

Korozja atmosferyczna jest najczęściej występującym mechanizmem niszczenia różnego rodzaju materiałów. W zależności od rodzaju atmosfery możemy wyróżnić korozję w atmosferze suchej, korozję w atmosferze wilgotnej i korozję w atmosferze mokrej. Na szybkość korozji atmosferycznej ma wpływ wiele czynników, do których należą: wilgotność powietrza, skład chemiczny atmosfery, czas pokrycia powierzchni metalu warstwą wody (elektrolitu), temperatura czy stan zachowania powierzchni metalu. W atmosferze suchej występuje głównie korozja chemiczna ze względu na fakt, iż w środowisku suchym na powierzchni metalu nie występuje przepływ prądu elektrycznego. W środowisku tym korozja przebiega bardzo powoli, a powstająca warstewka tlenków ma wręcz charakter ochronny. Jeśli chodzi o wyroby z metalu to korozja chemiczna nie stanowi większego zagrożenia dla wyrobów metalowych. W atmosferze wilgotnej zachodzi głównie korozja elektrochemiczna z depolaryzacją tlenową. Natomiast w atmosferze mokrej występuje para wodna, która ulega kondensacji i tworzy warstewkę wody na powierzchni materiału. Mechanizm korozji w atmosferze mokrej jest wtedy podobny do korozji materiału znajdującego się w elektrolicie. Ten rodzaj korozji atmosferycznej wywołuje największe szkody. To, z jaką atmosferą mamy do czynienia zależy od klimatu, który jest zależny od długości i szerokości geograficznej. Na kuli ziemskiej występują następujące strefy klimatyczne: umiarkowana (temperatura waha się od $+40^{\circ}\text{C}$ do około -40°C i występuje średnia ilość opadów), polarna (temperatura waha się od -70°C do $+6^{\circ}\text{C}$ i występuje bardzo mało opadów), tropikalna wilgotna (dużej wilgotność względna i temperatura przekraczająca $+40^{\circ}\text{C}$), tropikalna sucha (niska wilgotność i temperatura przekraczająca $+40^{\circ}\text{C}$). W każdej z tych stref klimatycznych korozja zachodzi mniej lub bardziej intensywnie. Dodatkowo na jej przebieg wpływ ma panujący na danym obszarze mikroklimat oraz działalność człowieka. W obszarach podbiegunowych oraz pustynnych, a więc na

terenach gdzie jest dość czysta atmosfera i opady występują rzadko, korozja praktycznie nie występuje. Ogromny wpływ na intensywność korozji mają zanieczyszczenia występujące w powietrzu. Jednym z nich są zanieczyszczenia rozpuszczone w wodzie jak na przykład kwaśne deszcze, które działają jak ogromny zbiornik elektrolitów [32, 37].

Zjawisko korozji nasila się szczególnie w powietrzu zanieczyszczonym gazami spalinowymi a zwłaszcza dwutlenkiem siarki wywodzącym się z paliw kopalnych i występującym szczególnie na obszarach miejskich i przemysłowych. Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na intensywność korozji są cząstki stałe, do których zaliczamy między innymi sadzę, pył węglowy, piasek czy kurz. Cząstki te osiadając na metalu powodują mechaniczne niszczenie warstwy ochronnej metalu oraz są kondensatorem wilgoci. Również w przypadku destrukcyjnego działania wspomnianych cząstek stałych, rodzaj i charakter środowiska (atmosfera miejska, wiejska, tropikalna czy morska) ma tutaj znaczenie (Rys. 5. 2) [25, 32, 37].



Rys. 5.2. Szybkość korozji stali w funkcji wilgotności względnej powietrza i czasu ekspozycji w atmosferze o różnym składzie zanieczyszczenia: 1 – cząstki sadzy + 0,01% SO₂, 2 – cząstki siarczanu amonu + 0,01% SO₂, 3 – 0,01% SO₂, 4 – cząstki siarczanu amonu bez SO₂, 5 – powietrze czyste [32]

5. 5. Rodzaje korozji na zabytkach

Biorąc pod uwagę mechanizm korozji oraz jej cechy zewnętrzne, wśród wielu rodzajów korozji występujących na obiektach zabytkowych do najbardziej typowych i najczęściej spotykanych zaliczamy [37]:

- korozję ogólną (równomierną) - charakteryzuje się równomiernym ubytkiem materiału w warstwie wierzchniej na skutek reakcji składników tworzywa metalicznego z agresywnymi składnikami środowiska. Dotyczy szczególnie materiałów o niskiej odporności na korozję. Występuje na całej powierzchni materiału korodującego [24, 32].
- korozję wżerową (pitting) – powstaje jako wynik lokalnego oddziaływania środowiska czego skutkiem są lokalne ubytki (wżery) [37]. Wżery w przeciwieństwie do szczelin, tworzą się samoistnie [24].
- korozję stężeniową – powstaje w wyniku różnicy składu chemicznego elektrolitu będącego w kontakcie z metalem [37].
- korozję szczelinową – powstaje w małych szczelinach na powierzchni metalu, do których dostęp tlenu jest utrudniony [24].
- korozję międzykrystaliczną – jej działanie jest niewidoczne; występuje w materiałach o budowie krystalicznej, w stopach, w których na granicy ziaren mamy inny skład chemiczny niż w reszcie osnowy [32, 37].
- korozję selektywną – korozja ta dotyczy odlewów wykonanych ze stopów metali. Polega na rozpuszczaniu anodowemu aktywniejszego składnika stopu lub fazy bogatszej w jeden ze składników [37].
- korozję naprężeniową oraz zmęczeniową korozja naprężeniowa powstaje na skutek działania dwóch różnych czynników mechanicznych, czyli różnego rodzaju naprężeń oraz działania agresywnego środowiska korozyjnego. Z kolei korozja zmęczeniowa występuje w sytuacji, gdy dany materiał poddawany jest różnym naprężeniom w środowisku korozyjnym [24].
- korozję mikrobiologiczną – korozję tę powodują mikroorganizmy często znajdujące się na powierzchni danego metalu, które tworzą na powierzchni warstwę zwaną biofilmem [24].

5. 6. Ochrona metali przed korozją

Wszystkie działania, które zostają podjęte w celu zatrzymania czy zminimalizowania efektów korozji możemy uznać jako ochronę danego obiektu przed korozją. Ochrona antykorozyjna powierzchni metalowych opiera się głównie na zastosowaniu różnego rodzaju modyfikacji korodującej powierzchni czy składników środowiska, w którym się rozwija. Modyfikacja podlega wówczas cały układ korozyjny lub jeden z jego elementów. Z elektrochemicznego punktu widzenia jednym z najpowszechniejszych sposobów ochrony metali przed korozją jest zastosowanie ochrony katodowej czy anodowej. Następuje wtedy zmiana potencjału elektrodowego na granicy metal – środowisko, która powoduje zahamowanie lub ograniczenie szybkości rozpuszczania metalu. W zależności od kierunku przesuwania potencjału metody ochrony elektrochemicznej wyróżniamy właśnie metody katodowe i anodowe. Przesunięcie potencjału w stronę katodową doprowadza do uzyskania stanu odporności metalu, a w stronę anodową – stanu pasywności. Ochrona metali przed korozją polega również na stosowaniu różnego rodzaju powłok metalicznych, niemetalicznych, które umieszcza się lub tworzy na powierzchni korodujących powierzchni. Powłoki te stosuje się jako ochrona czasowa lub trwała a ze względu na ich skład chemiczny dzielimy je na: organiczne (malarskie i z tworzyw sztucznych), niemetalowe i metalowe. Z kolei w przypadku modyfikacji środowiska korozyjnego (rozumianego jako roztwór elektrolitu), zastosowanie znajdują tak zwane inhibitory korozji [24, 32].

Inhibitory korozji to substancje, które dodawane w małych stężeniach do środowisk wilgotnych są w stanie spowolnić szybkość procesu korozji poprzez powstrzymanie procesu anodowego, katodowego lub obu równocześnie. W zależności od sposobu działania inhibitory dzielimy na anodowe, katodowe lub mieszane. Zadaniem inhibitora anodowego jest przesunięcie potencjału korozji w stronę dodatnią, inhibitora katodowego w stronę ujemną a mieszany czy anodowo – katodowy działa w obu kierunkach. Inhibitory anodowe to głównie aniony wędrujące do powierzchni anody. W zależności na ich sposób działania wyróżnia się inhibitory utleniające (pasywujące) i nieutleniające. Pasywatory (inhibitory pasywujące) przesuwają potencjał metalu w kierunku dodatnim, a tym samym powodują zmianę procesów anodowych reakcji rozpuszczania metalu. Inhibitory pasywujące są utleniającymi związkami nieorganicznymi. Działają w roztworach, w skład których wchodzi rozpuszczony tlen i w roztworach beztlenowych. Obniżają szybkość korozji silniej niż inhibitory organiczne.

Inhibitory katodowe to kationy osadzające się na katodzie w procesie chemicznym lub elektrochemicznym. Powstałe w ten sposób osady utrudniają redukcję tlenu na katodzie, powodując zmniejszenie powierzchni katodowej lub też podwyższają nadpotencjał wydzielania wodoru. Inhibitory mieszane to zazwyczaj dodatki związków organicznych, które hamują obie reakcje elektrodowe. Są to związki zawierające w swojej strukturze azot i siarkę [25, 30, 32, 38-39].

5. 7. Odporność materiałów na korozję

Materiały odporne na korozję to te, które można używać w agresywnych środowiskach bez dodatkowej ochrony. Odporność na korozję jest zależna od składu i struktury materiału oraz od środowiska, w którym dany obiekt się znajduje. Uważa się, że środowiska kwaśne są agresywne dla metali i ich stopów, choć niektóre aniony silnie hamują korozję. Występują również różnice w odporności metali i ich stopów na korozję ogólną a korozję lokalną. Rozpatrując teoretyczne podstawy procesu korozji elektrochemicznej sformułowano trzy podstawowe sposoby otrzymywania stopów odpornych na korozję:

- zwiększenie stabilności termodynamicznej stopu,
- hamowanie procesów katodowych,
- hamowanie procesów anodowych.

Podwyższenie stabilności termodynamicznej w odniesieniu do korozji elektrochemicznej uzyskuje się przez zmniejszenie różnicy potencjałów pomiędzy procesem katodowym i anodowym. Metoda ta ma jednak wąskie zastosowanie w praktyce. Wzrost stabilności termodynamicznej można osiągnąć przez domieszkowanie na przykład miedzi złotem, niklu miedzią i stali chromowych niklem. Hamowanie procesów katodowych (zwiększenia nadpotencjału wodoru) ma również ograniczone zastosowanie w praktyce. Znajduje zastosowanie do stopów w stanie aktywnym lub w przypadku, gdy trwałość warstwy pasywnej wzrasta w wyniku usuwania dodatków działających katodowo. Jednak najlepszym sposobem poprawy odporności korozyjnej tworzyw metalicznych jest hamowanie procesów anodowych, a więc uszlachetnianie stopów takimi dodatkami, które poprawiają pasywację lub podwyższają trwałość warstwy pasywnej. Przykładem takich pierwiastków są na przykład: chrom w stopach z żelazem, w stopach niklu i w stopach tytanu oraz molibden w stopach tytanu. Drugim sposobem jest modyfikowanie niewielkimi domieszkami pierwiastków, które powodują przesunięcie

gałęzi katodowej w obszar pomiędzy potencjałem pasywacji a pełnej pasywacji. Tu przykładem stosowanych pierwiastków są: tytan, niob i platynowce w stalach, platynowce w stopach tytanu, platynowce w stopach z chromem, platyna w stopie z niobem i w stopach niob-tantal [32].

5. 7. 1. Odporność miedzi i jej stopów na korozję

Miedź znajduje zastosowanie przede wszystkim w elektrotechnice i elektronice, natomiast stopy miedzi są materiałami głównie konstrukcyjnymi. Charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję w wielu środowiskach, ponieważ ma wystarczająco dobrą stabilność termodynamiczną (a nie dzięki pasywacji). Czysta miedź wykazuje odporność na korozję atmosferyczną, jeśli atmosfera nie zawiera związków siarki SO_2 . Odporność ta jest również wysoka w rozcieńczonych kwasach nieutleniających takich jak: H_2SO_4 , HCl , cytrynowym, w roztworach alkalicznych i w wielu kwasach organicznych, jeżeli tylko jest ograniczona dostępność tlenu. Właściwości stopów miedzi, między innymi odporność na korozję są zależne od składu chemicznego i struktury stopów. Podstawowym pierwiastkiem, który decyduje o ich dobrej odporności na korozję jest miedź, która swoją wysoką stabilność termodynamiczną przekazuje stopom [32].

5. 7. 2. Odporność mosiądzów na korozję

Mosiądze są dość odporne na korozję atmosferyczną, w szczególności mosiądze jednofazowe α (o zawartości do 39% Zn). W mosiądzach dwufazowych $\alpha+\beta$ (39÷47% Zn) korozji ulega faza β , ponieważ jest bardziej elektroujemna. Mosiądze ulegają zwykle korozji selektywnej i naprężeniowej [32].

Korozja selektywna mosiądzów zachodzi w środowiskach, w których występują jony chlorkowe a jedną z jej odmian jest odcynkowanie [32, 41]. W środowisku o dużej zawartości chlorków zachodzi odcynkowanie, gdyż w takim środowisku Cu i Zn przechodzą do roztworu, z którego Cu zostaje wytrącona w postaci gąbczastej. Czynniki, które decydują o odcynkowaniu oraz szybkości reakcji są: wysoka temperatura, mała szybkość przepływu wody, chlorki czy powstawanie osadów. Zjawisko to przebiega nierównomiernie. Wprawdzie przedmiot ulegający korozji

zachowuje swój kształt, ale jego struktura staje się gąbczasta co wiąże się ze spadkiem jego właściwości wytrzymałościowych [42].

Odcynkowanie zachodzi najmocniej w mosiądzach wysokocynkowych o strukturze $\alpha+\beta$ i β (47÷50% Zn). Cynk przedostaje się do roztworu i tworzy produkty korozji, natomiast na powierzchni stopu pozostaje miedź, gdzie tworzy gąbczastą strukturę zbudowaną z mikrokryształitów czystej miedzi. Odcynkowaniu mosiądźców przeciwdziała się przez dodanie mikro ilości arsenu (0,04÷0,08%) lub przez dodanie do mosiądzu siarki czy fosforu [32].

Korozja naprężeniowa mosiądźców jest skutkiem środowiska zawierającego amoniak, gdy w stopie pojawiają się naprężenia własne lub będące wynikiem obciążeniem w konstrukcji. Pękanie naprężeniowe pojawia się dopiero po pewnym czasie, dlatego też nazywane jest pękaniem sezonowym. Wraz ze wzrostem zawartości cynku w mosiądzu wzrasta prawdopodobieństwo korozji naprężeniowej, a pękanie zachodzi zazwyczaj międzykryształicznie. Aby zapobiec pękaniu korozyjnemu stosuje się wyżarzanie odprężające w temperaturze 250÷300°C. Innym sposobem zapobiegania jest obróbka powierzchniowa, która wprowadza naprężenia ściskające w warstwie wierzchniej. Można również zastosować ochronę katodową, protektorową lub warstwy anodowe (np. cynkowe). Już dodanie 0,5% krzemu czy 1% manganu powoduje znaczne obniżenie prawdopodobieństwa mosiądźców do korozyjnego pękania naprężeniowego [32].

5. 7. 3. Odporność brązów na korozję

Brązy cynowe, które zawierają cynę w ilości 8÷10%, są stopami jednofazowymi o wysokiej odporności na korozję w rozcieńczonych kwasach nieutleniających, np. w H_2SO_4 i w szeregu kwasów organicznych. Dodatki takie jak żelazo, antymon czy bizmut znacznie osłabiają ich odporność korozyjną [32].

Brązy aluminiowe, które w swoim składzie mają do 10% aluminium są zdecydowanie bardziej odporne na korozję w wielu środowiskach w porównaniu z brązami cynowymi. Przykładem takiego środowiska może być woda morska czy kwasy organiczne [32].

Brązy krzemowe, które mają około 13% krzemu w swoim składzie charakteryzują się dużą odpornością na korozję w kwasach. W związku z tym znajdują zastosowanie w przemyśle chemicznym do produkcji części aparatury do przetłaczania kwasów [32].

5. 8. Konserwacja i metody konserwacji zabytków metalowych

Konserwacja metalowych archeologicznych i historycznych artefaktów jest dużym wyzwaniem, niezależnie od tego, czy są to starożytne brązy, czy relikty naszej niedawnej przemysłowej przeszłości. Korozja i konserwacja metalowych artefaktów dziedzictwa kulturowego jest ważnym punktem odniesienia dla wszystkich osób zaangażowanych w archeologię i konserwację, w tym przedstawicieli administracji, muzeów, a także bardzo istotne jest podejmowanie badań z zakresu archeologii i nauki o korozji [26].

W przypadku zabytków metalowych odlanych z miedzi i jej stopów mamy do czynienia z licznymi procesami korozyjnymi, które zależą od natury metalu, a więc od składu chemicznego stopu, jego struktury i reakcji chemicznych ze środowiskiem, w którym znajduje się dany obiekt. Tak więc środowisko i obecność w nim soli i tlenu ma również ogromny wpływ na stan zachowania danego przedmiotu. Nie bez znaczenia jest również temperatura i wilgotność środowiska otaczającego dany obiekt zabytkowy. Tak więc w przypadku zabytków metalowych największe znaczenie na ich degradację ma korozja w środowisku ziemnym i atmosferycznym. W środowiskach ziemnych wilgotnych tworzą się liczne związki chlorkowe w produktach korozji, które są częstym problemem konserwatorskim. Dawniej sądzono, że tylko usunięcie wszystkich produktów korozji z powierzchni miedzi może zabezpieczyć obiekt przed dalszymi procesami degradacji i korozji. Jednak usunięcie całej patyny z przedmiotu zmienia pierwotny kształt obiektu zabytkowego i znacząco zmniejsza jego walory estetyczne. Oryginalna powierzchnia znajduje się pomiędzy warstwą tlenkową a powstałą na niej zewnętrzną warstwą węglanową. W chwili obecnej przeprowadzając prace konserwatorskie usiłuje się doprowadzić do związania fazy chlorkowej w trwałe związki w trwałe związki kompleksowe, które nie reagują z wodą [26, 43-44].

Z kolei korozja atmosferyczna stopów miedzi przebiega odmiennie niż korozja w środowiskach ziemnych. Pierwsze badania na ten temat pojawiły się już w 1930 roku i zostały przeprowadzone przez brytyjskiego naukowca Vermona, który badał patyny, które utworzyły się na miedzianych pokryciach dachowych. W badanych patynach stwierdził obecność zasadowych siarczanów miedzi. Analizy przeprowadzone w kolejnych latach tylko potwierdziły te ustalenia oraz dodatkowo odkryto powstawanie również faz tlenkowych (pierwsza faza patynacji brązów i blach miedzianych). Jeśli chodzi o konserwację zabytków metalowych poddanych działaniu środowiska

atmosferycznego to rozróżniamy dwa rodzaje konserwacji: konserwacje z usunięciem albo zachowaniem patyny. Konserwację z pozbyciem się wszystkich produktów korozji przeprowadza się w momencie, gdy przedmiot jest minimalnie skorodowany, powierzchnia zabytku była oryginalnie błyszcząca (w przypadku broni ma to zastosowanie) lub w przypadku, gdy pod warstwą patyny znajdują inne elementy jak zdobienia czy inskrypcje, które chce się uwidocznić po zabiegach konserwatorskich [26, 43].

Usunięcie zewnętrznych nawarstwień przeprowadza się następującymi metodami: chemiczną, elektrolityczną, mechaniczną lub w ostatnich latach dopracowaną i coraz szerzej stosowaną – laserową [43].

Usuwanie nawarstwień metodą chemiczną

W konserwacji do pozbycia się nawarstwień znajdują zastosowanie następujące środki chemiczne:

- alkaliczna sól Rochella (winian sodowo – potasowy), która umożliwia pozbycie się zielonych produktów korozji;
- alkaliczny glicerol, który również umożliwia usunięcie zielonych produktów korozji,
- kwaśne kąpiele: 10% kwas siarkowy, 15% kwa mrówkowy, czasami 15% kwas cytrynowy. Kwaśne kąpiele pozwalają na częściowe usunięcie kuprytu Cu_2O . Należy jednak wszystkie te zabiegi przeprowadzać w sposób wyważony, gdyż stosowanie przez dłuższy czas kwasu siarkowego na powierzchni metalu powoduje depozyt miedzi o barwie łososiowej. Jednak nie jest to proces, którego nie można zatrzymać. Należy wtedy konserwowany obiekt zanurzyć w kwasie siarkowym na 2 minuty a potem w 15% Na_2CO_3 bez przemywania między poszczególnymi zanurzeniami.

Opisana powyżej metoda chemiczna jest stosowana w konserwacji w przypadku obiektów zabytkowych o małych gabarytach [43].

Usuwanie nawarstwień metodą elektrolityczną

W metodzie tej konserwowany przedmiot metalowy pełni funkcję katody, natomiast anodą w tym przypadku jest zazwyczaj stal nierdzewna. Elektrolitem jest tutaj zwykle 5% NaOH lub Na₂CO₃. Stosowana gęstość prądu to zazwyczaj 1 – 2 A/dcm². Po skończonym procesie elektrolizy, konserwowany przedmiot należy dokładnie wypłukać, delikatnie przeczyszczyć a na końcu zabezpieczyć przed dalszą korozją.

Metoda elektrolityczna jak każda metoda ma swoje ograniczenia. Metoda elektrochemiczna z zastosowaniem 5% NaOH jako elektrolitu, nie powinna być stosowana w przypadku brązów wysokocynkowych czy brązów z podwyższoną zawartością ołowiu [43].

Usuwanie nawarstwień metodą mechaniczną

Metoda mechaniczna mająca na celu usunięcie zewnętrznych nawarstwień wykorzystuje odpowiednio spreparowane i odtuszczone łuski orzechów arachidowych. Łuski orzechów arachidowych mają różną twardość a co za tym idzie różną ścieralność. Stosując tą metodę w konserwacji możliwe jest pozbycie się cienkich, zewnętrznych warstewek zabrudzeń bez usuwania zielonej patyny. Aby osiągnąć wspomniany cel; należy odpowiednio dobrać: twardość łusek, ciśnienie sprężonego powietrza, kąt nachylenia dyszy i odległość od powierzchni zabytku.

Metoda ta została użyta z powodzeniem do odczyszczenia wielu pomników w Polsce i na świecie [43-44].

W przypadku małych artefaktów produkty korozji wtrąceniowej są usuwane za pomocą skalpeli, narzędzi stomatologicznych i dłut pneumatycznych [48].

Metoda laserowa

Metoda laserowa jest stosowana w ostatnich latach coraz częściej w konserwacji zabytków metalowych i kamiennych. Największą jej zaletą jest fakt, że można regulować za pomocą lasera grubość warstewki, którą chcemy usunąć z danego obiektu zabytkowego. Metoda ta znajduje również zastosowanie w przypadku czyszczenia złożonych powierzchni. Przykładem mogą tutaj być złożone drzwi (Porta del Paradiso)

baptysterium S. Giovanni we Florencji. Kolejnym przykładem mogą być kamienne rzeźby w Kaplicy Zygmuntowskiej z Katedry na Wawelu [43].

Konserwacja małych obiektów bez rdzenia metalicznego

W przypadku małych obiektów, w których pojawiły się fazy chlorkowe, można zastosować inhibitor korozji (benzotriazol) oraz stworzyć hydrofobową barierę zabezpieczającą przed hydrolizą, aby zabezpieczyć konserwowane przedmioty przed dalszą degradacją. Aby to osiągnąć stosuje się dość często mikrokryształiczne woski. Efektywność nałożonej warstwy zależy od jej grubości. Konserwatorzy muszą brać również pod uwagę walory estetyczne, a zbyt gruba warstwa wpływa na ogólny wygląd zakonserwowanych obiektów [43].

Konserwacja obiektów zabytkowych bez usuwania patyny

Metoda ta znajduje zastosowanie w przypadku konserwacji obiektów zabytkowych pokrytych szlachetną patyną, na których powierzchni pojawiają się niewielkie wykwyty korozyjne. W tym przypadku konserwacja polega na usunięciu powstałych zabrudzeń bez usuwania warstwy patyny oraz na zabezpieczeniu przedmiotu przed dalszymi procesami korozyjnymi. W tym celu używa się na przykład benzotriazolu jako inhibitora korozji miedzi a na końcu nakłada się zewnętrzną warstwę ochronną [43].

Zabezpieczenie obiektów zabytkowych po konserwacji

W zależności od środowiska w jakim dany obiekt będzie znajdował się po konserwacji stosuje się różnego rodzaju powłoki ochronne, aby zabezpieczyć przed dalszym niszczeniem obiektu. Zazwyczaj stosuje się powłoki ochronne lakierowe, najczęściej są to powłoki akrylowe z dodatkiem inhibitora korozji lub trochę rzadziej powłoki z wosków kryształicznych [43].

W przypadku obiektów archeologicznych małej wielkości jako warstwę ochronną stosuje się Paraloid B44 (2% roztwór w acetonie lub ksylenie). Kolejnym preparatem, który można użyć do tego celu jest lakier nitrocelulozowy (np. Ercalene). Niekiedy stosuje się

również impregnacje w roztopionym, mikrokrystalicznym wosku Cosmolloid 80 H [43, 46-47].

Jeśli chodzi o obiekty ekspozowane na zewnątrz to w ich przypadku stosuje się lakier akrylowy Incralak z dodatkiem benzotriazolu jako inhibitora korozji. W przypadku rzeźb używa się również mikrokrystalicznego wosku Besquare 195, który jest nakładany na gorąco na oczyszczoną i zabezpieczoną przed dalszą korozją powierzchnię metalową. Największą zaletą tej metody jest łatwość usunięcia nałożonej warstwy ochronnej [43, 45].

Zdarza się również, że niektóre muzea wraz ze współpracującymi z nimi laboratoriami czy ośrodkami badawczymi, tworzą własne powłoki ochronne jak to miało miejsce w przypadku British Museum [49].

Planując jakiegokolwiek zabiegi konserwatorskie należy pamiętać, że aby zastosowana powłoka ochronna była szczelna i nałożona na suchą i właściwie oczyszczoną powierzchnię metalu. Kolejnym ważnym aspektem jest możliwość usunięcia warstwy ochronnej, ponieważ na tym opiera się również dobrze i fachowo wykonana konserwacja [43].

Konserwacja zabytkowych obiektów metalowych jest bardzo długim, a zarazem komplikowanym procesem. Wymaga od konserwatora nie tylko ogromnej wiedzy z tego zakresu, ale również musi być poprzedzona wnikliwą analizą nie tylko pod względem historycznym czy konserwatorskim, ale również pod względem badawczym. Przeprowadzona analiza obiektu musi uwzględniać badania pierwiastkowe stopu (XRF), analizę efektów korozji, ocenę stanu zachowania wnętrza (badania rentgenowskie) i całego obiektu. Dlatego tak istotna jest współpraca między konserwatorami, a naukowcami zajmującymi się tym tematem [43-44].

5. 8. 1. Konserwacja odlewanych metalowych płyt nagrobnych na przykładzie zabiegów konserwatorskich mosiężnej płyty Kallimacha

Konserwacja jedynej jak dotąd odlewanej metalowej płyty nagrobnej z kościoła Ojców Dominikanów w Krakowie została przeprowadzona w okresie marca do grudnia 2019 roku przez dyplomowanego konserwatora dr Bożenę Opilło we współpracy z licznym gronem historyków sztuki i badaczy, w tym również z AGH i ASP w Krakowie.

Przed przystąpieniem do prac wykonano dokładne rozpoznanie obiektu. Odtłuszczono wstępnie powierzchnię benzyną ekstrakcyjną i dokonano analizy z zastosowaniem lamp UV, w celu ujawnienia ewentualnych werniksów i uzupełnień. Czytelne były jednak przede wszystkim pozostałości w zagłębieniach formy rzeźbiarskiej substancji, którą po analizie chemicznej okazała się gipsem. W celu określenia rodzaju materiału, z jakiego wykonano płytę przeprowadzono nieinwazyjne badania metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z zastosowaniem przenośnego urządzenia XRF.

Następnie wykonano próby mające na celu oczyszczanie powierzchni. Wiedząc, że odlew został wykonany z mosiądzu, podejrzewano, że ciemna kolorystyka płyty może być wynikiem celowego patynowania z zastosowaniem werniksu żywicznego np. szelakowego. Dlatego też próby oczyszczania rozpoczęto od użycia alkoholu etylowego, który rozpuszcza szelak. Otrzymane rezultaty oczyszczania okazały się satysfakcjonujące a po usunięciu laserunkowego przemalowania odsłaniała się jasna powierzchnia mosiądzu. Znacznie lepsze wyniki otrzymano wykorzystując dimetyloformamid. Jednak biorąc pod uwagę jego wysoką toksyczność dla ludzi, używano go bardzo oszczędnie i tylko w miejscach gdzie to było konieczne, po wstępnym przemyciu spirytusem etylowym. W celu kontrolowania całego procesu, do oczyszczania z użyciem alkoholu etylowego używano pincety i wacików nasączonych tą substancją. Zabrudzone waciki zostały oddane do laboratorium w celu wykonania szczegółowej analizy i ewentualnego potwierdzenia wyników oględzin gołym okiem, ponieważ pobranie próbki z samego nawarstwienia było niemożliwe bez uszkodzenia powierzchni płyty. Przeprowadzone badania potwierdziły obecność szelaku oraz sadzy. W wyniku usunięcia przemalowania, w zagłębieniach zostały jeszcze lepiej uwidocznione resztki gipsu. W związku z tym nie można wykluczyć, że przemalowania były zrobione celowo, aby ukryć ślady wykonania odlewu. Podczas przemywania całości odlewu, resztki te zostały rozmiękczone i usunięte za pomocą precyzyjnych narzędzi dentystycznych z wykorzystaniem do ich lepszego uwidocznienia – ręcznej lampy UV. Z kolei zielone nawarstwienie siarczanu miedzi, którego powstanie było wynikiem kontaktu gipsu z metalem, usunięto chemicznie 9 % roztworem wodnym winianem sodowo-potasowym (sól Seignettea) ($C_4H_4KNaO_6 \times 4H_2O$). Kolejnym krokiem było zabezpieczenie miejsc gdzie pojawiła się korozja. W tym celu zabezpieczono powierzchnię 6% roztworem alkoholowym benzotriazolu (wzór sumaryczny $C_6H_5N_3$). Z kolei żelazne ćwieki, które również dotknęła korozja, zabezpieczono Cortaninem F. Jest to preparat antykorozyjny

na bazie kwasu ortofosforowego, który konwertuje rdzę (tlenek żelaza) do stabilnego fosforanu żelaza. Działanie Cortaninu F polega na chemicznym wiązaniu produktów korozji żelaza (tlenków i wodorotlenków) w trwały kompleks z taniną. Te etapy oczyszczania były procesami niezwykle długotrwałymi i pracochłonnymi, ze względu na dużą szczegółowość i miniaturowość detalu powierzchni. Po całkowitym usunięciu przemalowań z całej powierzchni płyty zauważono, że górne partie różnią się odcieniem od dolnych, lepiej dostępnych, zwłaszcza na gładkich powierzchniach np. w partii szat. Przypuszczalnie jest to efekt wielokrotnego przecierania płyty w ramach bieżącej, nieprawidłowej pielęgnacji, czego skutkiem było jeszcze głębsze wtarcie brudu w przypowierzchniową warstwę metalu. W celu jego usunięcia, niezbędne było równoczesne delikatne przecieranie drobną wełną miedzianą, stosowaną do polerowania mosiądzu i działanie rozpuszczalnikami. Kolejnym etapem konserwacji płyty było wypolerowanie niektórych powierzchni płyty, tak aby pogłębić optycznie wrażenie przestrzenności przedstawienia. W tym celu do polerowania wykorzystano wełnę miedzianą. Końcowym etapem prac przy płycie było zabezpieczenie powierzchni specjalistyczną pastą zawierającą twardy воск Carnauba, a następnie przetrwanie miękką szmatką partii gładkich i wypukłych, dla podkreślenia połysku [50].

6. Metody badawcze dzieł sztuki

Dziedzictwo kulturowe od wieków stanowi nie tylko ważny element kultury danego narodu, ale jest również nieodzownym czynnikiem rozwoju społeczno – gospodarczego. Wraz z upływem czasu, pojęcie to obejmuje coraz szerszy zakres różnorodnych obiektów kultury materialnej począwszy od płócien starych mistrzów, poprzez rzeźby czy płaskorzeźby, wykonane z różnych materiałów, począwszy od papieru, a skończywszy na metalu, manuskrypty, instrumenty muzyczne i naukowe, obiekty etnograficzne i archeologiczne, przedmioty użytkowe i wreszcie historyczne budowle oraz wiele niewymienionych powyżej przedmiotów zabytkowych [51,58].

W celu lepszego poznania oraz „zgleźbienia tajemnic” danego zabytku stosuje się różnorodne techniki badawcze. Z uwagi na niepowtarzany charakter danego dzieła oraz na jego bezcenną wartość, coraz częściej sięga się po metody nieniszczące – i niejednokrotnie nieinwazyjne (nie wymagające pobierania próbek). Uzyskane wyniki badań stanowią wręcz fundamentalną wiedzę dla historyków sztuki, archeologów czy konserwatorów. To właśnie te dane często decydują o stwierdzeniu autentyczności danego dzieła, ocenie stanu zachowania, zaplanowaniu odpowiedniej „ścieżki” procesu konserwacji, czy też pomagają w dobraniu odpowiednich warunków klimatycznych do prezentacji lub przechowywania danego obiektu w muzeum.

Bazowanie bowiem tylko i wyłącznie na cechach stylistycznych i ikonograficznych jest często złudne i nie wystarcza, aby z całą pewnością stwierdzić autorstwo czy pochodzenie danego dzieła. Jednym ze znanych przykładów błędnej oceny, jest historia Han van Meegerena – słynnego fałszerza, który w okresie międzywojennym tak doskonale podrabiał obrazy XVII-wiecznych mistrzów holenderskich, że udało mu się skutecznie wprowadzić w błąd nawet największe autorytety w tej dziedzinie [52]. Na szczęście metody spektroskopowe umożliwiły potwierdzenie fałszerstw tego holenderskiego malarza. Pomimo zachowania ówczesnego warsztatu starych mistrzów, do postarzania obrazów używał on fenolu i formaldehydu, a więc związków chemicznych, które nie były znane aż do XIX wieku [53].

Badania obiektów muzealnych są dla fizyka czy chemika zazwyczaj dużym wyzwaniem, ponieważ nie są to rutynowe analizy według opracowanych i stosowanych dotąd schematów, a całkowicie nowatorskie badania, które praktycznie zawsze wymagają ścisłej współpracy z konserwatorami dzieł sztuki, archeologami czy historykami sztuki.

Bowiem to właśnie te osoby znają dotychczasową historię i stan zachowania badanych obiektów. Często to właśnie konserwatorzy malarstwa czy rzeźby mają dostęp do wcześniejszych dokumentacji konserwatorskich, bez których niemożliwe jest poznanie całej „ścieżki” pochodzenia czy stanu zachowania analizowanych dzieł. Dlatego tak ważna jest współpraca między środowiskiem naukowców, konserwatorów i historyków dzieł sztuki. Właśnie dzięki tej współpracy wzbogacone zostaje dziedzictwo kulturowe w każdym jego wymiarze.

Wraz z rozwojem techniki oraz dostępem do coraz to nowocześniejszych komputerów znacznie poszerzył się „wachlarz” stosowanych metod badawczych. Wśród obecnie dość rutynowo stosowanych metod badawczych należy wymienić: metody fotograficzne (zdjęcia: VIS, w świetle bocznym, UV – fluorescencji, w UV, w podczerwieni, w świetle sodowym), metody mikroskopowe, metody spektroskopowe obejmujące spektroskopię Ramana oraz spektroskopię w podczerwieni i wreszcie szereg metod obejmujących promieniowanie rentgenowskie. W związku z budową ogromnych laboratoriów badawczych takich jak CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire) czy inne tego typu ośrodki, pojawiła się możliwość zastosowania bardziej zaawansowanych metod z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego czy neutronowych źródeł promieniowania. Jednak należy liczyć się z faktem, iż koszty badań z zastosowaniem wyżej wymienionego promieniowania są znacznie wyższe niż standardowych metod wspomnianych na początku. Oczywiście w przypadku znanych i cennych obiektów zabytkowych są stosowane, często w ramach różnych interdyscyplinarnych i międzynarodowych projektów badawczych.

Kolejną znaczącą grupę stanowią techniki jądrowe od wielu lat stosowane w badaniach dzieł sztuki. Metody te stanowią ogólnie trzy kategorie. Do pierwszej zaliczamy wszystkie techniki radiograficzne, a więc: rentgenografię, tomografię komputerową, gamma radiografię, autoradiografię indukowaną neutronami termicznymi, autoelektronografię indukowaną promieniami X oraz neutronografię. Wszystkie te badania dostarczają informacji o wewnętrznej budowie dzieła a co ważne – nie wymagają pobierania próbek z obiektu, a więc można uznać, że są technikami nieinwazyjnymi i nieniszczącymi [52,55]. Z wyżej wymienionych metod, najbardziej powszechną biorąc pod uwagę jej koszt i dostępność – jest rentgenografia stosowana już od kilkudziesięciu lat w konserwacji szczególnie w przypadku obrazów, rzeźb, metalu czy ceramiki. W ostatnich latach również tomografia komputerowa znalazła zastosowanie w badaniach

dział sztuki – szczególnie w przypadku rzeźb i ceramiki. W Polsce metodę tę stosuje się do badań dzieł sztuki na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki a wykonuje się ją w ramach wieloletniej już współpracy w Szpitalu Jana Pawła II w Krakowie [55]. Drugą kategorię stanowią wszystkie metody analityczne z wykorzystaniem promieniowania jądrowego, które umożliwiają oznaczenie pierwiastków w badanych dziełach sztuki. Przykładem są tu głównie metody takie jak: rentgenowska analiza fluorescencyjna, dyfraktometria rentgenowska czy neutronowa analiza aktywacyjna. Kolejną, ale rzadziej stosowaną jest analiza stosunków izotopowych izotopów stabilnych wchodzących w skład badanego dzieła sztuki i w domniemanym surowcu źródłowym [52]. Rentgenowska analiza fluorescencyjna służy głównie do pół ilościowego i ilościowego oznaczania składu pierwiastkowego badanego dzieła sztuki. Z kolei rentgenowska dyfraktometria daje nam informację o fazowym składzie badanego materiału. Jeżeli chodzi o neutronową analizę aktywacyjną oraz o analizę izotopowych izotopów stabilnych to pozwalają one na identyfikację pochodzenia źródła obiektu poprzez analizę podobieństw w składzie chemicznym zakładając, że materiały tego samego rodzaju, ale pochodzące z różnych źródeł powinny różnić się stężeniem pierwiastków śladowych. Zawartość tych pierwiastków zwana również „finger print” w badanym obiekcie zależy nie tylko od miejsca, z którego pochodzi materiał uzyskany do wytworzenia danego dzieła, ale również od procesu technologicznego użytego do jego powstania. W kategorii zaawansowanych metod jądrowych należy wymienić również metody analizy za pomocą wiązki jonowej (angielski skrót IBA). Należą do nich: spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej wywołanej cząstkami naładowanymi (PIXE), detekcja promieniowania γ wzbudzonego cząstkami naładowanymi (PIGE) czy spektrometria Rutherfordowskiego rozproszenia wstecznego (RBS) oraz analiza detekcyjna cząstek odrzutu elastycznego (ERDA). Mimo swoich skomplikowanych nazw czy mylnego wrażenia o zaliczeniu ich do metod z ostatnich lat, stosowane są w badaniach składu pierwiastkowego od ponad pięćdziesięciu lat. Metoda PIXE znajduje również szerokie zastosowanie w badaniach przedmiotów archeologicznych i dzieł sztuki. Pierwsze badania na obiektach zabytkowych zapoczątkowano już w 1972 roku, a kilkanaście lat później rozpoczęto budowę akceleratora AGLAE w pomieszczeniach muzeum Luwru, którego uruchomienie miało miejsce w 1989 roku i był on przeznaczony tylko i wyłącznie do badań zabytków sztuki i kultury. Zaletą metody PIXE jest jej wysoka czułość, wysoka granica wykrywalności, szybkość przeprowadzanej analizy, a przede wszystkim możliwość równoczesnej identyfikacji większości pierwiastków badanego

obiektu cięższych od sodu. Z kolei metoda PIGE wprowadzie nie daje tak jednoznacznych wyników analizy jak PIXE w związku z faktem, iż jej czułość zmienia się diametralnie w zależności od badanego pierwiastka, jednak może stanowić znakomite uzupełnienie metody PIXE, ponieważ jest szczególnie czuła na pierwiastki lekkie takie jak: N, F, Na, Mg, Al, których nie wykryjemy za pomocą metody PIXE. Przykładem pigmentu, którego analiza za pomocą PIXE nie jest jednoznaczna jest ultramaryna i dopiero za pomocą metody PIGE można potwierdzić zawartość charakterystycznych dla niej pierwiastków lekkich takich jak sód (Na) czy glin (Al). Z kolei możliwość przeprowadzania badań bezpośrednio na obiekcie bez pobierania próbki, stanowi najważniejszą cechę kwalifikującą obydwie metody do badań obiektów archeologii i sztuki. Trzecia wspomniana metoda (RBS) ze względu na zdolność profilowania jest idealnym uzupełnieniem PIXE. a po raz pierwszy zostały sprzężone w badaniu malarstwa tablicowego w 1994 roku. Metody IBA zaliczamy do bardziej wyrafinowanych metod i wymagane jest tu posiadanie akceleratora cząstek, dlatego niestety nie możemy ich zaliczyć do metod standardowych czy rutynowo stosowanych w badaniach dzieł sztuki [56].

Trzecią grupę stanowią metody z zastosowaniem promieniowania jonizującego bezpośrednio w procesie konserwacji danego obiektu. Są to: radiacyjna dezynfekcja oraz radiacyjna konsolidacja. Dezynfekcja radiacyjna jest stosowana w celu eliminacji za pomocą promieniowania jonizującego wszystkich „szkodników” znajdujących się i niszczących dany materiał artystyczny, a więc pleśni, grzybów, flory bakteryjnej czy innych owadów. Z kolei konsolidacja radiacyjna służy do utwardzania ciekłego składnika, którym nasączono konserwowany obiekt. Wykorzystana przy tym zostaje energia promieniowania jonizującego. Stosując ten zabieg, konserwatorzy mogą utrwalić strukturę obiektu i uchronić obiekt przed dalszym procesem degradacji [52].

Kolejną grupę stanowią metody spektralnie, już od kilkadziesiąt lat stosowane w badaniach sztuki i kultury, tj. spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni czy spektroskopia ramanowska. Jeśli chodzi o spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni, to ma ona już swoją ugruntowaną pozycję w konserwacji dzieł sztuki. I aż trudno uwierzyć, że tyle lat służy konserwatorom i naukowcom do identyfikacji spoiw malarskich, gdyż pierwsze analizy miały miejsce już w latach 50. XX. Jeśli chodzi o wykorzystanie spektroskopii Ramana to została ona zastosowana do badania pigmentów mineralnych, a później organicznych już w latach 80. XX w. [56].

Ze względu na fakt, iż trzy główne metody zastosowane przeze mnie w niniejszej pracy to: radiografia cyfrowa, spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej oraz defektoskopia ultradźwiękowa; poniżej zostaną one omówione znacznie szerzej niż wspomniane we wstępie rozdziału metody badawcze stosowane w badaniach dzieł sztuki.

Poniżej przedstawiono metody badawcze stosowane w analizie zabytków metalowych.

6.1. Radiografia tradycyjna i cyfrowa w badaniach dzieł sztuki

Radiografia cyfrowa wykorzystująca promieniowanie jonizujące jest jedną z najstarszych metod badawczych stosowanych w badaniach obiektów zabytkowych. Rejestracja obrazów (tzw. radiogramów) badanego obiektu/dzieła sztuki na materiale promienioczułym następuje za pomocą przenikliwego promieniowania (rentgenowskiego, gamma, elektronowego, neutronowego) i ma na celu uwidocznienie wewnętrznej budowy i struktury danego obiektu. W zależności od zastosowanego promieniowania radiografię dzieli się na: rentgenografię, gammagrafię, elektronografię, neutronografię. Radiografia jest podstawową techniką badań nieniszczących co w badaniach obiektów zabytkowych stanowi kluczową rolę, a zarazem jej ogromną zaletę. Możliwe jest określenie struktury dzieła sztuki czy zabytku archeologicznego, jak również jego budowy wewnętrznej, i umożliwia badanie obiektów zbudowanych z różnych materiałów. Od wielu lat rentgenografia stanowi jedną z podstawowych technik badawczych, stosowanych przez najsłynniejsze muzea świata do badania zarówno obrazów, jak również różnego rodzaju zabytkowych obiektów trójwymiarowych. Wraz z rozwojem technologicznym, rentgenografię tradycyjną powoli zastąpiła rentgenografia cyfrowa. Ogromną jej zaletą jest niski koszt, szybkość wykonania zdjęcia, a przede wszystkim możliwość obróbki otrzymanych zdjęć w dedykowanym do tego celu programie graficznym [80].

Historia rozwoju radiografii w badaniach dzieł sztuki

Krótko po odkryciu promieniowania rentgenowskiego w 1895 r. przez niemieckiego fizyka Conrada Wilhelma Röntgena (1845-1923), wykonano pierwsze zdjęcia rentgenowskie zabytków sztuki. W swoich eksperymentach Röntgen napromieniowywał drewniane klocki pomalowane białą farbą ołowiową a pisał o tym tak:

„Kołek z drewna o przekroju kwadratowym (20-20 mm), którego jedna strona została pomalowana na białą farbą ołowianą, zachowuje się różnie w zależności od tego, jak jest trzymany między aparaturą a ekranem. To jest prawie całkowicie bez efektu, gdy promienie rentgenowskie przechodzą przez niego równolegle do pomalowanej strony; podczas gdy kij rzuca ciemny cień - gdy promienie przechodzą przez niego prostopadle do pomalowanej strony” [59].

A trzy miesiące później, w marcu 1896 roku, przyjaciel Rentgena – A. Toepler z Drezna, „podszedł” jeszcze bliżej jeśli chodzi o badania malowideł wydając oświadczenie/komunikat:

„W drewnianym kolorowym pudełku tabletki zawierające metalowe pigmenty, takie jak cynober, żółcień chromowa, błękit berliński i tym podobne, można oddzielić od tych tabletek, które nie zawierają pigmentów metalowych i są to na przykład karmin czy gumiguta a wszystko pod zamkniętą pokrywą. Wspomniane pigmenty zawierające metal dawały cieniowane obrazy, podczas gdy pozostałe nie” [59].

Jednak to Walter König (1859-1936), profesor we Frankfurcie, w 1896 roku wykonał pierwszy rentgen rzeczywistego obrazu. Alexander Faber, radiolog medyczny z Weimaru, również zbadał kilka obrazów za pomocą promieni rentgenowskich. W 1914 roku, najwyraźniej nieświadomy pracy Königa, wykupił patent na rentgenografię obrazów olejnych. Jednak, ogólny wpływ patentu Fabera był ograniczony. Podczas I wojny światowej rentgenografia stała się szeroko rozpowszechnionym narzędziem do celów medycznych i wielu lekarzy mających do dyspozycji przenośne aparaty rentgenowskie z powodzeniem stosowało tę technikę również do badania obrazów. Należą do nich Leo Gerard Heilbron (1882-1960) w Amsterdamie, André Cheron w Paryżu i Guido Holzknecht (1872-1931) w Wiedniu. W 1924 r. Muzeum Sztuki w Monachium, świadome patentu Fabera, było pierwszym muzeum, które zainstalowało aparat rentgenowski, a w następnych latach systematycznie wykonywało zdjęcia rentgenowskie obrazów. W rezultacie na muzeum nałożono grzywnę, co doprowadziło do długiego konfliktu w sprawie opłat licencyjnych. Spór został ostatecznie rozwiązany w 1931 roku, kiedy firmy Philips i Siemens-Reiniger-Verfa kupiły prawa licencyjne firmy Faber i pomyślnie wprowadziły na rynek aparat rentgenowski zaprojektowany specjalnie do badania obrazów. Kolejny ważny punkt zwrotny w wykorzystaniu radiografii rentgenowskiej w badaniach malarstwa ma związek z historykiem sztuki Alanem

Burroughsem (1897-1965) z Fogg Art Museum na Uniwersytecie Harvarda. W 1925 roku otrzymał grant z Uniwersytetu Harvarda na badanie wykorzystania promieniowania rentgenowskiego w badaniach malowideł. Doprowadziło to do powstania archiwum zdjęć rentgenowskich. Archiwum to miało służyć jako „odnośnik” czy też standard służący uwierzytelnianiu i przypisywaniu odpowiednich atrybutów zdjęciom. Archiwum nie ograniczało się tylko do zdjęć rentgenowskich ze zbiorów amerykańskich, ale zawierało również zdjęcia rentgenowskie arcydzieł z wielu muzeów europejskich. Ze swoim przenośnym aparatem rentgenowskim Burroughs wyruszył na kilka ekspedycji po Europie. W 1926 r. prześwietlił obrazy w Luwrze w Paryżu i Kaiser-Friedrich-Museum w Berlinie, a rok później w kolekcjach w Belgii i Anglii, aż w końcu w National Gallery w Londynie w latach 1929-1930. Pod koniec lat 20. i 30. XX wieku coraz więcej muzeów na całym świecie miało dostęp do urządzeń rentgenowskich. Pierwsze badania rentgenowskie obrazów przyniosły wiele pozytywnych odpowiedzi, a technika ta była czasami uważana za rozwiązanie wszystkich problemów dotyczących fałszerstw i niepewnych atrybucji dzieł sztuki. W artykule „Rozwiązywanie problemów sztuki za pomocą promieni rentgenowskich” z 1926 r. Marion Todd podekscytowana doniosła, że badania rentgenowskie Burroughsa „zdradzają podróbki i kopie, których krytycy nigdy nie byli w stanie wykryć” i byli zachwyceni zdolnością promieniowania rentgenowskiego do wykrywania „arcydzieł, które później artyści zakryli przeciętnymi obrazami”. Holenderska gazeta z 1928 r. pisała, że promienie rentgenowskie obnażyły „najgłębszą tajemnicę obrazu” i że „należy napisać historię sztuki na nowo”. Kolejną ważną kolekcją obrazów, którym wykonano zdjęcia rentgenowskie były obrazy Johanna Vermeera z Rijksmuseum w Amsterdamie [57].

W kolejnych dziesięcioleciach coraz więcej muzeów i jednostek naukowych posiadało w swoich zasobach urządzenia do wykonywania badań rentgenowskich, a z czasem wykonanie zdjęcia rentgenowskiego danego obiektu stało się standardowym działaniem.

Radiografia tradycyjna

Radiografia tradycyjna to pojęcie określające technikę, która wykorzystując promieniowanie rentgenowskie, które po „przejściu” przez prześwietlany obiekt jest rejestrowane na kliszy zazwyczaj obustronnie pokrytej specjalną emulsją fotograficzną. W początkach radiografii zamiast błony fotograficznej stosowano – podobnie jak

w fotografii – szklane płytki pokryte światłoczułymi związkami srebra, stąd potoczna choć nie do końca poprawna nazwa „klisza”. Przez kilkadziesiąt lat system do radiografii tradycyjnej składał się z tych samych elementów, a były to: lampa rentgenowska, klisze/błony rentgenowskie, negatoskop oraz całkowicie zaciemnione pomieszczenie do wywoływania klisz zwane potocznie ciemnią rentgenowską. Początkowo klisze były wywoływane ręcznie (w pojemnikach z odpowiednimi odczynnikami takimi jak wywoływacz i utrwalacz) i suszone. Z czasem wywoływanie ręczne zostało zastąpione przez automatyczne wywoływarki klisz rentgenowskich co znacznie przyspieszyło cały proces.

Jeżeli chodzi o jakość obrazu otrzymywanego na błonie rentgenowskiej to była ona (podobnie jak otrzymana dawka ekspozycyjna) uzależniona od czterech czynników: od napięcia lampy (kV), natężenia prądu lampy (mA), czasu ekspozycji oraz od odległości między prześwietlanym obiektem a lampą rentgenowską [60].

Budowa i zasada działania lampy rentgenowskiej

Promieniowanie rentgenowskie jest formą promieniowania elektromagnetycznego o długości fali 0.005 do 10 nm. Jest produkowane, gdy szybko poruszające się elektrony oddziałują z materią [58, 66].

Lampa rentgenowska to szklana bańka posiadająca dwie elektrody (Rys. 6.1). Katoda stanowi drut wolframowy o wysokiej temperaturze topnienia, w którym po rozgrzaniu dochodzi do zjawiska termoemisji elektronów. Drugą elektrodę stanowi anoda składająca się z walca miedzianego ze skośnie ściętym brzegiem pokrytym warstwą wolframu. Po włączeniu lampy RTG do prądu powstaje różnica potencjałów pomiędzy anodą i katodą, nadająca przyspieszenie elektronom powstałym wskutek termoemisji. Przyspieszone elektrony gwałtownie hamują na anodzie, wskutek czego dochodzi do przemiany ich energii kinetycznej w energię cieplną, która stanowi aż 99% i promieniowanie rentgenowskie.

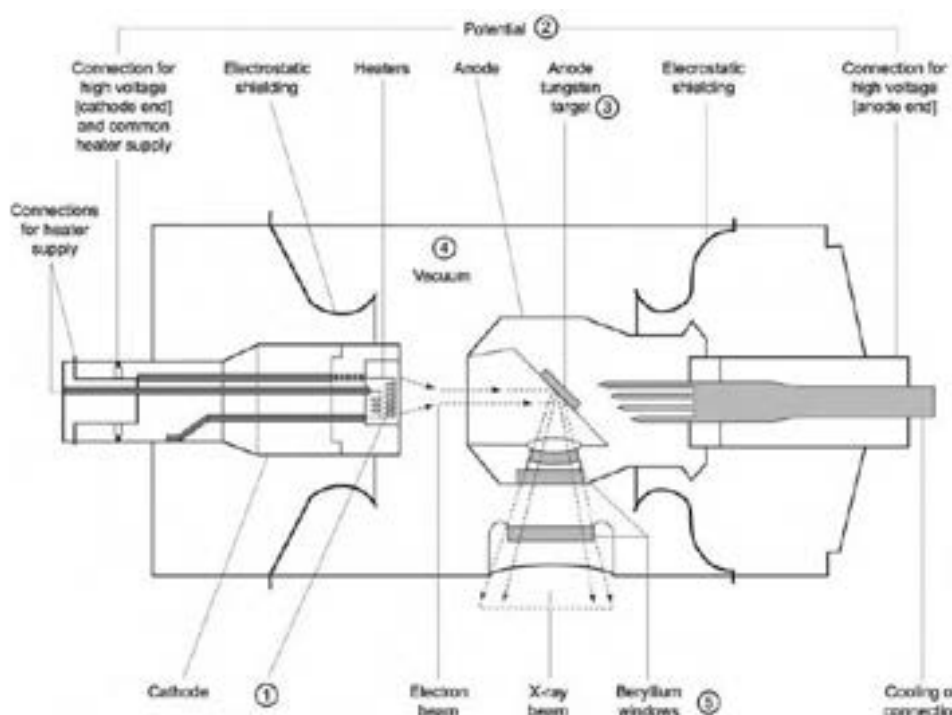
Na promieniowanie rentgenowskie składają się dwa rodzaje promieniowania:

- promieniowanie zwane charakterystycznym, które związane jest z „wybijaniem” elektronów z materiału, z którego zbudowana jest anoda i następnymi przeskokami

wewnątrz powłok atomowych, czemu towarzyszy emisja fotonów o określonej, charakterystycznej energii;

– promieniowanie zwane ciągłym, związane z hamowaniem elektronów w polu elektrostatycznym jąder atomowych materiału anody [61].

Otrzymane widmo promieniowania składa się w rzeczywistości z dwóch widm: widma składającego się z dyskretnych linii zwanego widmem charakterystycznym oraz widmo ogólne z ciągłym zakresem energii zwane widmem ciągłym. Charakterystyczne widmo jest unikalne dla bombardowanego materiału i dlatego może być używane w analizie pierwiastkowej, ale nie odgrywa większej roli w radiografii. Widmo ciągłe, znane również jako Bremsstrahlung (promieniowanie „hamowania”), powstaje z energii uwalnianej podczas szybkiego ruchu elektronów, które tracą swoją energię kinetyczną, gdyż gwałtownie hamują w polu jąder atomów tarczy. Mamy wtedy do czynienia ze wspomnianym widmem ciągłym, które jest już znaczące w radiografii [58, 66].



Rys. 6.1. Rysunek lampy rtg - Radiography of Cultural Material, 2nd Edition by Janet Lang (Editor), Andrew Middleton (Editor), 2005. Oxford: wyd. Elsevier Butterworth-Heinemann [58]

Systemy obrazowania w radiografii

Radiografia cyfrowa to jedno z najważniejszych osiągnięć nie tylko w stomatologii i medycynie, ale również w innych dziedzinach nauki. Systemy radiografii cyfrowej składają się z lampy rentgenowskiej, detektora (zamiast błony rentgenowskiej) rejestrującego promieniowanie rentgenowskie oraz komputera z odpowiednim

oprogramowaniem. Pod koniec lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku do stomatologii zostały wprowadzone pierwsze detektory umożliwiające uzyskanie zdjęcia rentgenowskiego bez wykonywania pośrednich kroków. Wynalazcą metody był Francis Mouyen, który opatentował swoje odkrycie pod nazwą radiowizjografia (*radio* — wytwarzającego promieniowanie, *visio* — rejestrującego obraz, *graphy* — wyświetlającego obraz). W obecnych czasach różnorodne formy cyfrowej detekcji promieniowania rentgenowskiego określone są mianem Radiografii Cyfrowej (ang. *Digital Radiography*, DR) lub Radiografii Bezpośredniej [62,63].

Cyfrowe systemy obrazowania w radiografii bazują na dwóch podstawowych rozwiązaniach technologicznych uzyskiwania informacji:

- systemy z ucyfrowieniem, na które składają się: kasety z płytami obrazowymi CR (Computed Radiography), czytnik płyt oraz stacja bazowa z monitorami do odczytywania obrazu,

- systemy cyfrowe pośrednie i bezpośrednie (DR i DDR). Na rynku są dostępne następujące systemy cyfrowe pośrednie i bezpośrednie:

- panel obrazowy pokryty warstwą materiału scyntylacyjnego (może nim być jodek cezu CsI znany z wykorzystania we wzmacniaczach obrazu), z fotodiodami i aktywną matrycą TFT (Thin Film Transistor – tranzystor cienkowarstwowy stanowiący elektrycznie sterowany klucz) – jest to detektor cyfrowy pośredni,
- kamera CCD, a więc układ optyczny pokryty warstwą scyntylacyjną z umieszczoną przed kamerą CCD (chargé – coupled devices) – jest to detektor cyfrowy pośredni,
- panel obrazowy z fotoprzewodnikami, czyli warstwa amorficznego selenu z aktywną matrycą TFT – jest to detektor cyfrowy bezpośredni.

Każdy z powyższych systemów charakteryzuje się innymi właściwościami, które mają wpływ na parametry obrazu; zarówno takimi, które polepszają ich jakość jak i tymi, które powodują pogorszenie jakości otrzymanego obrazu.

Podstawą dla pośrednich systemów cyfrowych są detektory składające się z fotoprzewodników, takich jak amorficzny krzem lub selen. W przypadku detektora krzemowego mamy matrycę receptorów, przy czym każdy z tych receptorów ma własne elementy regulacyjne (tranzystor lub dioda) i odpowiada za jeden piksel obrazu. Układy

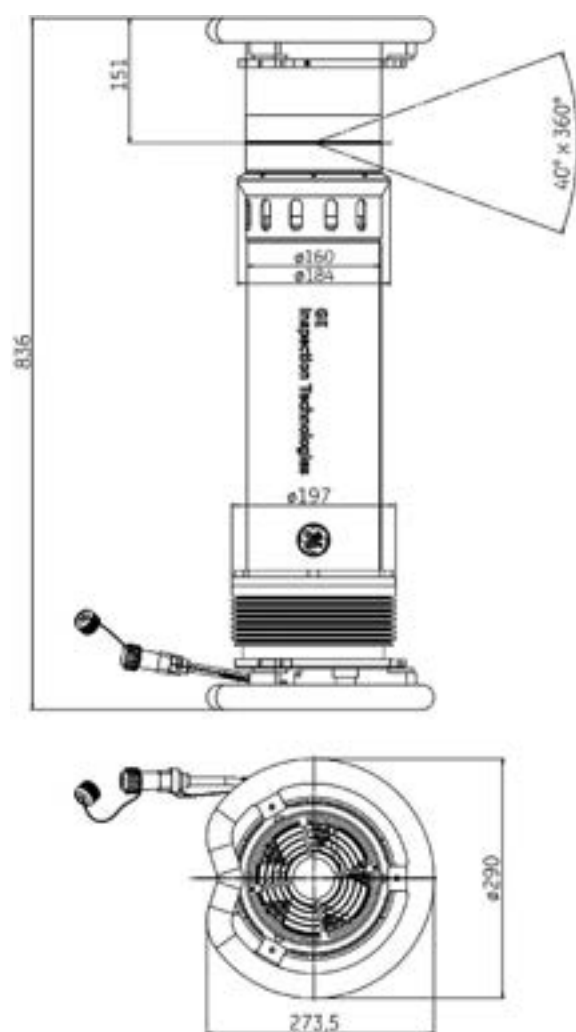
regulujące są odpowiedzialne za proces odczytywania informacji: linia po linii sygnały elektryczne są wzmacniane a następnie przetwarzane na postać cyfrową. Warstwa krzemu, jest dodatkowo pokryta materiałem scyntylacyjnym, np. jodkiem cezu (CsI) w związku z faktem, iż krzem nie jest wystarczająco czuły na promieniowanie X o energiach używanych w diagnostyce obrazowej. Materiał scyntylacyjny jest zbudowany z kryształów o igłowej strukturze, a to z kolei umożliwia stworzenie systemu obrazowania o dobrej rozdzielczości ze względu na małe boczne rozproszenie światła. W przypadku struktury igłowej grubość kryształu CsI może być dobierana do wymaganej czułości systemu przy utrzymaniu wysokiej rozdzielczości przestrzennej. Fotodiody (Si:H), które umieszczone są pod warstwą materiału scyntylacyjnego, konwertują sygnał optyczny na sygnał elektryczny (ładunek), który gromadzony jest w elemencie pojemnościowym piksela. Detektor stosowany w bezpośrednim cyfrowym systemie obrazowania jest zbudowany z fotoprzewodników charakteryzujących się dużą liczbą atomową (np. Se albo PbI₂). Pokrywają one aktywny obszar macierzy i tworzą warstwę fotopółprzewodnikową, która bezpośrednio przetwarza oddziaływania promieniowania X z detektorem na nośniki ładunku, dryfującego do elektrod zbierających. Główną zaletą bezpośrednich systemów cyfrowych, w stosunku do systemów CR i pośrednich DR, z punktu widzenia jakości obrazu, jest brak powstawania efektów wynikających z rozpraszania fotonów światła na materiale detektora. Wyprodukowany pod wpływem promieniowania X ładunek elektryczny jest zbierany w pojedynczej elektrodzie i udział bocznego rozpraszania (dyfuzji) w kształtowaniu obrazu nie ma dużego wpływu na jakość obrazu. Dodatkowo, wydajność absorpcji detektora jest sterowana odpowiednim doбором materiału fotoprzewodników, kalibracją i grubością warstwy elementów pojemnościowych [81].

Jednak najważniejszą zaletą, a zarazem cechą charakterystyczną bezpośrednich systemów ucyfrowienia obrazu, jest szybkość wykonania cyfrowego zdjęcia rentgenowskiego, przy równoczesnym ograniczeniu ilości sprzętu niezbędnego do tego celu.

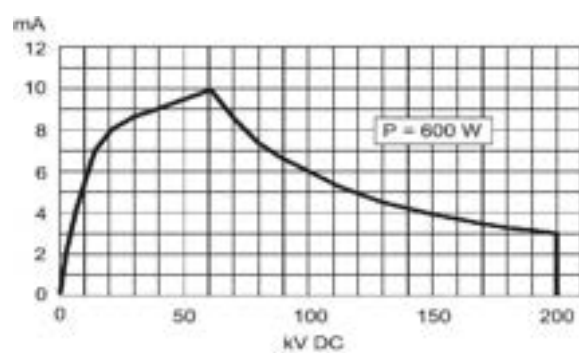
W przypadku niniejszej pracy uwzględniając specyfikę badanych obiektów oraz brak możliwości przeniesienia ich do laboratorium, pierwsze zdjęcia rentgenowskie zostały wykonane w miejscach lokalizacji tych obiektów przy użyciu dostępnego sprzętu, a więc lampy rentgenowskiej Ultra 100 HF o mocy generatora 5 kW/100 mA wraz z systemem pośredniego ucyfrowienia Carestream Vita LE. Niestety biorąc pod uwagę grubość prześwietlanych obiektów, a przede wszystkim materiał, z którego zostały wykonane;

wspomniany aparat rentgenowski okazał się nieskuteczny ze względu na zbyt niska moc generatora. W związku z tym na potrzeby niniejszej pracy nawiązana została naukowa współpraca z firmą NDT-NET Sp. z o.o. i dzięki aparaturze, którą dysponowali, osiągnięto zamierzony cel i wykonano dobrej jakości zdjęcia rentgenowskie.

Zastosowano przemysłowy aparat rentgenowski typu ERESKO MF4 z cyfrowym urządzeniem sterującym ERESKO MF4 Control (Rys. 6.2). ERESKO 32 MF4-C jest przenośną głowicą rentgenowską o stałym potencjale 200 kV, wykorzystującą najnowszą technologię przełączania z wysoką mocą promieniowania. Lampa ERESKO 32 MF4-C jest w stanie penetrować warstwę 32 mm żelaza (tab. 6.1), dlatego została użyta do badań metalowych chrzcielnic. Głowica RTG składa się z mocnej metalowo-ceramicznej lampy rentgenowskiej i generatora wysokiego napięcia. Chłodzona jest powietrzem. Za pomocą generatora wysokiego napięcia wytwarzane jest stabilne stałe napięcie z większą wydajnością niż przy pomocy tradycyjnych urządzeń o częstotliwości sieciowej (Rys. 6.3).



Rys. 6.2. Schemat lampy ERESKO 32 MF4-C [36]



6.3. Charakterystyka mocy lampy ERESKO 32 MF4-C [36]

Tab. 6.1. Dane techniczne lampy ERESKO 32 MF4-C [36]

Typ lampy RTG	200 kV, metalowo-ceramiczna z wolframową anodą stożkową
Zakres kV	5 - 200 kV (zgodnie z charakterystyką mocy)
Kąt celu	22°
Filtracja własna	0,4 mm Fe/Ni/Co + 2 mm Al
Wiązka wychodząca	40° x 360°
Wielkość plamki ogniskowej (EN 12543)	0,4 x 4,0 mm
Prąd lampy	0,5 - 10 mA (3,0 mA / 200 kV)
Temperatura anody, max.	100 °C
Stabilność prądu i napięcia	±1 %
Moc przy pracy ciągłej	600 W
Cykl pracy (T_{ot} = 30 °C)	100 %
Moc wejściowa, max.	1,0 kVA
Waga	31 kg
Średnica głowicy lampy	160 mm (bez pierścieni)
Klasa ochrony	IP 65
Temperatura robocza	-20 do +50 °C
Temperatura składowania	-30 do +80 °C

6.2. Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej

Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska, zwana potocznie XRF (X-ray fluorescence). Metoda ta pozwala na jakościową i ilościową analizę składu pierwiastkowego próbki. W porównaniu do innych metod, technika ta pozwala na szybka ocenę badanego materiału. Jednak jej najważniejszą cechą jest jej nieinwazyjność, stąd znajduje tak szerokie zastosowanie w badaniach naukowych oraz różnych dziedzinach nauki takich jak metalurgia, ochrona środowiska, archeologia czy konserwacja dzieł sztuki. Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF) posiada kilka unikalnych cech, dzięki którym stała się niezastąpionym narzędziem różnych analiz. Tylko nieliczne techniki miały tak "błyskotliwy" start w swojej karierze analitycznej, a jedna z nich jest

właśnie spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej. Pierwszy komercyjny instrument stał się dostępny około 1940 roku.

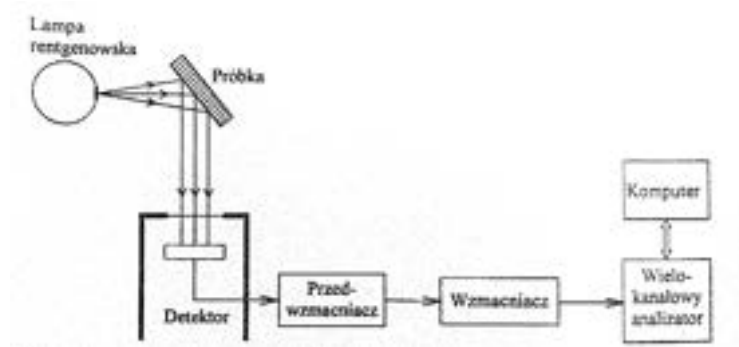
W przypadku badań dzieł sztuki, cel badania i charakter obiektu warunkują dobór właściwej metody dla danego obiektu zabytkowego. Zazwyczaj głównym ograniczeniem w przypadku cennego dzieła jest konieczność zachowania nieniszczącego charakteru procedury badawczej lub przynajmniej maksymalne ograniczenie ilości pobieranej próbki. Z tych właśnie względów, rentgenowska analiza fluorescencyjna znalazła tak szerokie zastosowanie w archeologii i konserwacji dzieł sztuki i dość wcześnie została do tych celów zaadaptowana. Wykorzystuje się ją w badaniach malarstwa, rzeźby, artefaktów, rzemiosła artystycznego, a nawet elementów architektonicznych. Do jej największych zalet należy niewątpliwie możliwość zastosowania do badań w mikroobszarach, oraz przeprowadzania analiz w sposób całkowicie nieinwazyjny, in situ, przy użyciu przenośnych aparatów XRF. W ostatnich latach przenośny XRF stał się bardziej dostępny i jest podstawowym narzędziem badawczym w wielu laboratoriach [64 – 67, 70].

Pierwsze przenośne układy pomiarowe, które zaczęto wykorzystywać w badaniach dzieł sztuki opracowano na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych. Układy te stale rozwijano stosując je również do badań materiałów zabytkowych. Współcześnie stosowanych jest wiele różnorodnych aparatów przenośnych o coraz lepszych parametrach i coraz lepiej dostosowanych do badań in situ. Od kilkudziesięciu lat rentgenowska analiza fluorescencyjna jest stosowana z powodzeniem do badania różnorodnych obiektów zabytkowych począwszy od obrazów, rzeźb, zabytkowych szkieł, ceramiki, porcelany, różnorodnych pigmentów i atramentów, a skończywszy na minerałach i zabytkach metalowych oraz monetach [64 - 69].

Rentgenowska analiza fluorescencyjna jest instrumentalną analizą chemiczną, która opiera się na pomiarze natężenia linii charakterystycznego promieniowania pierwiastków wchodzących w skład badanego obiektu czy próbki wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim lub gamma [64, 70].

Spektrometr do rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej składa się zasadniczo z dwóch części: źródła promieniowania wzbudzającego oraz układu spektrometrycznego, który służy do rejestracji i analizy widma promieniowania rentgenowskiego (Rys. 6.4) [64,66].

Widmo stanowi dyskretny rozkład natężenia promieniowania w odpowiednich przedziałach długości fali lub energii. W celu analizy widma wzbudzonego w badanym materiale zastosowanie znajduje dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na kryształach analizującym lub analiza amplitudy impulsów pochodzących z detektora promieniowania X z użyciem wielokanałowych analizatorów amplitudy. Metodę z dyfrakcją promieniowania rentgenowskiego nazywamy metodą dyspersji długości fali, natomiast elektroniczną analizę amplitud nazywamy techniką dyspersji energii [64].



Rys. 6.4. Podstawowe elementy spektrometru z dyspersją energii [64]

Źródła wzbudzania

Źródłami promieniowania wzbudzającego stanowią zazwyczaj lampy rentgenowskie, w których elektrony wybijane z rozżarzonej katody, przyspieszane są do energii rzędu kilkudziesięciu keV i zderzają się z anodą wykonaną z ciężkiego metalu. Skutkiem hamowania przyspieszonych elektronów w materiale anody jest emisja promieniowania hamowania o widmie ciągłym. Przy dostatecznie dużej energii elektronów, a więc przyłożonego napięcia między anodą a katodą na widmo ciągłe promieniowania X nakłada się charakterystyczne promieniowanie anody. Zarówno promieniowanie hamowania, jak również promieniowanie charakterystyczne anody, a więc oba typy promieniowania lampy rentgenowskiej, mogą być wykorzystane do wzbudzenia promieniowania charakterystycznego badanego materiału/obiektu. W spektrometrach do rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej zazwyczaj stosowane są lampy z anodą wolframową, molibdenową, rodową czy chromową z napięciem lampy w przedziale 15 – 6 kV i prądem elektronów w granicach 40 – 50 mA. Lampy posiadające takie parametry charakteryzuje konieczność chłodzenia anody ze względu na dość wysoką moc rzędu 2 – 3 kW. Obok lamp o dużej mocy dostępne są również lampy małej mocy rzędu 100 W,

a nawet 10 W. W przypadku tych lamp, stosowane napięcia mają podobny zakres jak w przypadku lamp dużej mocy, jednak maksymalny prąd elektronów nie jest większy niż 1 mA. W związku z faktem, iż lampy te nie wymagają chłodzenia i mogą mieć miniaturowe rozmiary, znajdują zastosowanie w konstrukcji przenośnych spektrometrów rentgenowskich [64].

Źródła radioizotopowe i synchrotronowe

W celu wzbudzenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego w badanym materiale, oprócz wspomnianego promieniowania rentgenowskiego i gamma stosowane są także źródła radioizotopowe i jako najnowsze źródło - promieniowanie synchrotronowe. W pierwszym przypadku metodę określamy jako radioizotopową analizę rentgenowską, a w drugim jako synchrotronową rentgenowską analizę fluorescencyjną. Jeśli chodzi o radioizotopową analizę rentgenowską to źródła izotopowe wyróżnia przede wszystkim niezawodność, małe rozmiary i stabilność natężenia promieniowania wzbudzającego [64]. W przypadku synchrotronów elektronowych możliwe jest uzyskanie promieniowania o dużym natężeniu – nawet 1000 razy większe niż w przypadku innych źródeł. Jednak biorąc pod uwagę koszt i dostępność tego typu aparatury, nie jest ona stosowana powszechnie [64, 66, 67]. Jednak w przypadku znanych i bardzo cennych obrazów jest ona stosowana w przypadkach, kiedy inne metody zawodzą. Przykładem może być tu badanie obrazów narysowanych srebrnym rysikiem znajdujących się w Muzeum Kupferstichkabinett w Berlinie. Dokonano porównania dwóch niepodpisanych obrazów przedstawiających krajobraz z portretem żony Rembrandta autorstwa słynnego malarza celem ustalenia autorstwa. Po analizie srebra na portrecie i na dwóch wspomnianych obrazach, okazało się, że Rembrandt był autorem wszystkich trzech obrazów. Wykorzystanie synchrotronowej rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej było w tym przypadku zasadne, ponieważ do wykonania niezwykle subtelnych rysunków malarz użył zaledwie kilkaset mikrogramów metalu na 1 cm^2 [53].

Układy spektrometryczne

Promieniowanie wtórne badanego materiału jest sumą linii pochodzących od promieniowania charakterystycznego poszczególnych pierwiastków i promieniowania

rozproszonego. Przeanalizowanie widma pochodzącego od wspomnianego promieniowania można przeprowadzić wykorzystując zjawisko dyfrakcji na kryształach lub mierząc energie fotonów. Ocena natężenia linii promieniowania charakterystycznego umożliwia przeprowadzenie analizy ilościowej. Tak więc metodę, w przypadku której widmo otrzymuje się z wykorzystaniem kryształu, nazywa się rentgenowską analizą fluorescencyjną z dyspersją długości fali; natomiast w sytuacji, gdy pomiar dotyczy energii fotonów - rentgenowską analizą fluorescencyjną z dyspersją energii [64, 66].

Promieniowanie zarejestrowane przez opisane powyżej układy spektrometryczne nie stanowi niestety w widmie ostrej linii, ale jest to mniej lub bardziej rozmyty pik. Dlatego do oceny jakości spektrometru używa się wielkości zwanej zdolnością rozdzielczą, która obliczana jest jako całkowita szerokość pliku w połowie jego wysokości. Zdolność rozdzielczą wyraża się w jednostkach energii lub jako wielkość względną $\Delta E/E$, gdzie E oznacza energię rejestrowanego promieniowania. Najlepszą zdolność rozdzielczą posiadają spektrometry z detektorami półprzewodnikowymi [64, 66].

W celu uzyskania informacji o składzie pierwiastkowym badanego obiektu, konieczne jest odszyfrowanie zarejestrowanego widma promieniowania wtórnego. Położenie pików w skali energetycznej lub długości fali, jest definiowane przez pierwiastek emitujący daną linię. Natomiast liczba zliczeń w pikach, która jest proporcjonalna do natężenia danej linii, jest pomocna przy analizie ilościowej. Niezbędne jest w przypadku analizy ilościowej przeprowadzenie kalibracji z użyciem próbek wzorcowych, w przypadku których znana jest zawartość analizowanych pierwiastków [64, 66].

Kluczowym ograniczeniem stosowania tej metody analitycznej, jest jej ograniczenie w przypadku pierwiastków lekkich o liczbie atomowej $Z < 11$ [67, 69]. Dodatkowo należy wspomnieć, że niskoenergetyczne promieniowanie rentgenowskie jest mocno pochłaniane przez powietrze. Tak więc zakres analizowanych pierwiastków jest uzależniony od środowiska, w którym wykonywany jest pomiar. Jednak mimo tych ograniczeń, spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej jest w przypadku badań obiektów zabytkowych, niezastąpioną metodą badań składu pierwiastkowego. A największą i najważniejszą jej zaletą jest jej nieniszczący charakter i możliwość przeprowadzenia badania na miejscu w warunkach polowych czy to w muzeum czy w pracowni konserwatorskiej. Znając jej ograniczenia, można ją wykorzystać bardzo różnorodnie, począwszy od badań technologicznych poprzez badania nad korozją materiałów czy

przykładowo do identyfikacji falsyfikatów oraz przy datowaniu, pochodzeniu czy atrybucji różnych przedmiotów [64, 66-67]. Również dla konserwatorów dzieł sztuki jest bardzo cennym narzędziem przy planowaniu odpowiednich zabiegów konserwatorskich [70]. Technika fluorescencji rentgenowskiej (XRF) pozwala na analizę prawie wszystkich rodzajów próbek przy zwykle znikomym wysiłku związanym z przygotowaniem próbki. Dowodem na to jak szerokie jest zastosowanie tej metody, niech będzie fakt, że wśród aparatury znajdującej się na pokładzie brytyjskiego łądownika Beagle 2 wysłanego na Marsa w 2003 roku, znajdował się między innymi spektrometr fluorescencji rentgenowskiej; podobnie zresztą jak w przypadku bezzałogowej sondy kosmicznej (Europejskiej Agencji Kosmicznej) – SMART 1, przeznaczonej do testowania nowych technologii, które mają zostać wykorzystane w konstrukcji przyszłych sond kosmicznych [65]. Podsumowując, spektrometria fluorescencji rentgenowskiej jest unikalna w analizie pierwiastków materii nieożywionej. Bowiem badania stylistyczne i historyczno-artystyczne w połączeniu z analizą traktatów technologicznych i receptur mogą odpowiedzieć na wiele pytań, ale zazwyczaj konieczna jest również analiza właściwości fizycznych i składu chemicznego badanych artefaktów przy pomocy spektrometru XRF [64, 66-67].

6.3. Defektoskopia ultradźwiękowa jako nieniszcząca metoda badania obiektów metalowych

Badania ultradźwiękowe należą do grupy badań nieinwazyjnych i znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle metalurgicznym, energetycznym, kolejowym, lotniczym jak również w branżach pokrewnych również opartych na spawalnictwie. Znajdują szerokie zastosowanie do kontroli wyrobów staliwnych i stalowych jak również do określenia jakości odlewów wykonanych z żeliwa sferoidalnego lub żeliwa ciągliwego. W ostatnich latach metoda ta znajduje także zastosowanie do oceny jakości odlewów z żeliwa szarego. Badania z zastosowaniem ultradźwięków są jedną z technik badań objętościowych NDT (badania nieniszczące), co oznacza możliwość wykrywania wad w całej objętości badanego materiału nie powodując zmniejszenia jakości użytkowych badanego obiektu. Ogólna ocena jakości odlewów dotyczy przede wszystkim oceny stanu powierzchni surowej, dokładności wykonania i odwzorowania wymiarów, wykrycie i lokalizację wad wewnętrznych, sprawdzenie stanu struktury metalograficznej, co z kolei pozwala na

określenie właściwości mechanicznych badanych obiektów. W defektoskopii czyli przy wykrywaniu wad wewnętrznych, metoda ultradźwiękowa znajduje zastosowanie przy ujawnianiu rzadzisz i porowatości, które występują również w odlewach zabytkowych oraz do oceny grubości danego odlewu [71-73].

W przypadku prezentowanej pracy, badania ultradźwiękowe zostały wykonane we współpracy z Firmą BTH Testing, która dysponuje najnowszą aparaturą ultradźwiękową (i nie tylko) do badań nieniszczących. Do badań prezentowanych w niniejszej rozprawie użyto defektoskopu Krautkrämer USM 36, Krautkrämer USM 100 oraz przenośnego twardościomierza Equotip z sondą Leeb D oraz z sondą UCI.

Podstawy fizyczne badań z zastosowaniem ultradźwięków

Badania ultradźwiękowe opierają się na wykorzystaniu zjawisk, które towarzyszą wytwarzaniu i rozchodzeniu się drgań mechanicznych o częstotliwości powyżej 20 kHz [72-73].

Głównym założeniem badań nieniszczących jest ich nieinwazyjność i całkowita ochrona badanego obiektu, stąd w przypadku badań defektoskopowych wykorzystuje się tzw. ultradźwięki bierne, czyli o tak niskiej mocy, że nie wywołują one w materiale, w którym się rozchodzą żadnych zmian fizycznych ani chemicznych. Amplitudy drgających cząsteczek mają niskie wartości i drgania odbywają się w sprężystym przedziale odkształceń. Rozchodzenie się tego rodzaju drgań możemy opisać następującym równaniem falowym (6.1):

$$\frac{\delta^2 a}{\delta^2 x} = \frac{1}{9} \frac{\delta^2 a}{\delta^2 t} \quad (6.1)$$

gdzie:

a - chwilowe wychylenie drgającej cząsteczki materialnej od położenia równowagi [m],

x – współrzędne położenia [m],

t – czas [s],

δ – prędkość rozchodzenia się fal [m/s].

Szczególnym rozwiązaniem powyższego równania dla fali płaskiej jest równanie ruchu harmonicznego (6.2):

$$\alpha = A \cdot \sin \omega \cdot \left(t - \frac{x}{g} \right) \quad (6.2)$$

gdzie:

A – amplituda wychylenia drgających cząstek materialnych,

$\omega = 2\pi f$ - częstotliwość kątowna [rad/s].

Prędkość dźwięku to szybkość z jaką rozchodzi się dane zaburzenie w ośrodku. Jest ona charakterystyczna dla danego materiału. W przypadku materiałów jednorodnych ma stałą wartość i nie zależy od częstotliwości ani długości fali.

Długość fali (λ) to najmniejsza odległość między dwoma punktami o tej samej fazie drgań.

Częstotliwość fali (f) to liczba pełnych drgań cząsteczki w jednostce czasu.

Okres (T) to czas jednego pełnego drgania, jest odwrotnością częstotliwości (6.3)

$$T = \frac{1}{f} \quad (6.3)$$

Powyższe parametry opisuje zależność (6.4):

$$v = \lambda \cdot f \quad (6.4)$$

W zależności od sposobu drgań cząsteczek ośrodka w stosunku do kierunku propagacji fali wyodrębnia się fale ultradźwiękowe podłużne, poprzeczne i powierzchniowe. Falą podłużną nazywamy falę, której kierunek rozchodzenia się jest zgodny z kierunkiem drgań cząstek ośrodka. Falą poprzeczną nazywamy falę, której kierunek rozchodzenia się jest prostopadły do kierunku drgań cząstek [72-73].

Tłumienie fal ultradźwiękowych

Kolejną cechą charakterystyczną danego materiału jest jego współczynnik tłumienia. Jest kilka czynnik powodujących tłumienie fal ultradźwiękowych. Pierwszym z nich jest absorpcja energii fali spowodowana tarcie wewnętrzne kiedy to energia mechaniczna

drgających cząstek zostaje zamieniona na ciepłą. Drugim jest osłabienie przez rozproszenie fali spowodowane odbiciem fali od poszczególnych granic w materiale niejednorodnym. Współczynnik tłumienia może być wyrażony ogólnie wzorem (6.5) [72]:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (6.5)$$

gdzie:

α_1 – współczynnik absorpcji fali,

α_2 – współczynnik rozproszenia.

W wyniku tłumienia drgań zmienia się ciśnienie akustyczne fali ultradźwiękowej zgodnie ze wzorem (6.6):

$$P(x) = P_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (6.6)$$

gdzie:

P_0 – początkowe ciśnienie akustyczne [Pa],

P_x – ciśnienie akustyczne w punkcie odległym o x [Pa],

α – współczynnik tłumienia [1/m],

x – odległość od początku układu współrzędnych.

W wyniku tłumienia maleje również natężenie fali ultradźwiękowej zgodnie z poniższą zależnością i jest ono proporcjonalne do kwadratu ciśnienia akustycznego (6.7):

$$I_x = I_0 \cdot e^{-2\alpha \cdot x} \quad (6.7)$$

gdzie:

I_0 – początkowe natężenie dźwięku [W/m^2],

I_x – natężenie dźwięku w odległości x od początku układu współrzędnych [W/m^2].

6.4. Metoda Leebea jako nieniszcząca metoda badania twardości obiektów metalowych

Test twardości Leebea to metoda, która została opracowana w latach 70. XX wieku przez Dietmara Leebea, jednego ze specjalistów szwajcarskiej firmy Proceq specjalizującej się

głównie w nieniszczących badaniach diagnostycznych dla różnych gałęzi przemysłu. Twardościomierz Leeba jest najbardziej rozpowszechnionym w produkcji i usługach przenośnym przyrządem do pomiaru twardości elementów metalowych, którego zasada działania opiera się o dynamiczny proces pomiarowy.

Twardościomierz składa się z:

- elektromechanicznego urządzenia uderzeniowego (zwanego często bijakiem lub głowicą uderzeniową; pierwotnie opracowano tylko uniwersalną głowicę uderzeniową typu D, obecnie istnieje kilka typów głowic do różnych zastosowań), które dokonuje sprężystego odbicia kulki od materiału mierzonego ze stałą siłą;
- elektronicznego urządzenia wskazującego, przy pomocy którego ustawia się parametry pomiaru oraz odczytuje wyniki.

Moduł elektroniczny twardościomierza, przy pomocy zaprogramowanej krzywej konwersji ma zdolność automatycznego konwertowania skali HL na najbardziej popularne skale twardości, a więc Rockwella HRC i HRB, Brinella HB, Vickersa HV i Shore'a HS, a czasem także na wytrzymałość na rozciąganie R_m (MPa) [88].

W przypadku prezentowanej pracy, nieniszczące badania twardości zostały wykonane we współpracy z Firmą BTH Testing, która dysponuje nie tylko najnowszą aparaturą ultradźwiękową, ale również innymi urządzeniami do badań nieniszczących. Wśród nich znajduje się przenośny twardościomierz Equotip z sondą Leeb D oraz z sondą UCI, który został wykorzystany w ramach działania „mobilnego laboratorium” do badań twardości chrcielnic. Pomiary twardości chrcielnic były wykonywane przy użyciu dynamicznej metody pomiaru odbicia według Leeba, statycznego przenośnego testu twardości Rockwella i metody ultradźwiękowej impedancji kontaktowej (UCI) [87].

6.5. Badania niszczące z wykorzystaniem stopów modelowych

W przypadku oryginalnych zabytków odlewanych nie ma możliwości wykonania jakichkolwiek badań inwazyjnych, takich jak szczegółowe badania mikrostruktury czy właściwości mechanicznych. Rozwiązaniem w takim wypadku jest wykonanie stopów modelowych według składu chemicznego, pokrywającego się z oryginalnym stopem historycznym z tolerancją $\pm 0,1\%$ [74].

W prezentowanej pracy badaniom poddano bardzo cenne zabytki gotyckie i renesansowe, tak więc nie było możliwości przeprowadzenia jakichkolwiek badań na stopach oryginalnych z uwagi na możliwość ich zniszczenia czy uszkodzenia w trakcie badań, jak również z uwagi na zachodzące zmiany w strukturze, takie jak zjawiska korozji międzykrystalicznej, które często są rozpoznawalne w strukturze materiału archeologicznego, i które powodują zmianę właściwości pierwotnych stopu.

W badaniach z wykorzystaniem stopów modelowych wykonano analizę materiału uzyskanego w drodze wytopów doświadczalnych w formie piaskowej. Wytopy przeprowadzono w piecu elektrycznym tyrystorowym średniej częstotliwości na Wydziale Odlewnictwa AGH w Odlewni Doświadczalnej Katedry Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych.

W czasie wytopu przeprowadzono analizę termiczno – derywacyjną (ATD), polegającą na zarejestrowaniu krzywej stygnięcia badanego stopu modelowego. Wyniki porównano z danymi teoretycznymi otrzymanymi w wyniku teoretycznego modelowania przemian fazowych metodą CALPHAD za pomocą oprogramowania ThermoCalc i CompuTherm. Na próbkach ze stopu modelowego wykonano badania niszczące, w tym analizę właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie R_m , wydłużenie A_5 oraz twardość HB. Dodatkowo wykonano próbę lejućności oraz badanie pod względem odporności na korozję dla wybranych stopów modelowych.

6.5.1. Badania właściwości mechanicznych

Badanie właściwości mechanicznych metali i stopów obejmuje m.in. wyznaczenie wytrzymałości, wydłużenia i twardości, które należą do podstawowych parametrów użytkowych materiałów. Stosuje się materiały o najwyższej wytrzymałości, ponieważ cecha ta ma wpływ na zużywanie się maszyn i konstrukcji, a w przypadku zabytkowych odlewów metalowych na długość ich istnienia w dobrym stanie konserwatorskim. Procedura przeprowadzenia tych badań jest ujęta w normach państwowych [79, 82].

Istnieją różne kryteria, według których można sklasyfikować badania mechaniczne. Jednym z kryteriów jest podział na badania statyczne i dynamiczne czy też na badania w temperaturze pokojowej względnie podwyższonej i obniżonej. Do badań statycznych

zaliczamy: rozciąganie, twardość, zginanie, skręcanie czy ścinanie. Do badań dynamicznych zaliczamy udarność i badania plastometryczne [82].

Statyczna próba wytrzymałości

Narzędziem do przeprowadzenia statycznej próby wytrzymałości jest specjalistyczna maszyna wytrzymałościowa. W jej skład wchodzi dynamometr, na którym odczytujemy wartość siły działającej na próbkę oraz rejestrator rysujący automatycznie wykres zależności wydłużenia od działającej siły [82].

Statyczna próba rozciągania

Jeśli chodzi o statyczną próbę rozciągania to efekty jej przeprowadzenia są bardzo wrażliwe na warunki, w jakich zostaje przeprowadzona. Dlatego tak istotne jest w jej przypadku spełnienie normy PN-91/H-04310. Wymienione w niej wymagania dotyczą przede wszystkim kształtu próbki, szybkości rozciągania oraz metody obliczania umownych parametrów wytrzymałościowych charakterystycznych dla danego materiału. Statyczna próba rozciągania polega na powolnym rozciąganiu próbki odpowiednio wcześniej przygotowanej. Próbkę mocuje się w szczękach maszyny wytrzymałościowej. Kształt otrzymanego wykresu jest zależny od rodzaju materiału, a szczególnie od jego ciągliwości. Z kolei z otrzymanego wykresu można odczytać charakterystyczne punkty, którymi są: F_H – siła odpowiadająca granicy proporcjonalności (graniczna wartość siły, do której zachodzi proporcjonalność odkształcenia do siły zgodnie z prawem Hooke’a); F_{sp} – siła odpowiadająca granicy sprężystości, gdzie granica sprężystości to maksymalne naprężenie, poniżej którego materiał odkształca się wyłącznie sprężysto i nie wykazuje odkształcenia plastycznego oraz F_e – granica plastyczności [82].

Wydłużenie

Z próby rozciągania można również wyznaczyć własności plastyczne jakimi są: wydłużenie i przewężenie. W celu wyznaczenia tych parametrów używamy próbek znormalizowanych i pamiętając jak ważna jest tutaj długość pomiarowa próbki (L_0). Wydłużenie obliczamy z następującego wzoru (6.8) [82]:

$$As = \frac{L_u - L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad (6.8)$$

Gdzie: L_u – to długość pomiarowa po zerwaniu próbki.

Twardość

Twardością nazywany opór jaki powstaje przy wciskaniu w badany materiał odpowiednio dobranego wgłębnika w kształcie kulki, stożka czy ostrosłupa. Istotną cechą tej metody jest jej nieinwazyjność w badany materiał oraz brak potrzeby pracochłonnego przygotowania próbek. W większości metody badania twardości należą do statycznych, gdzie następuje powolne wciskanie wgłębnika przy zastosowaniu stałej siły lub stopniowo wzrastającej do określonej wartości. Do metod statycznych zaliczamy: metodę Brinella, Rockwella i Viskersa [82].

Wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa] stopu modelowego została oznaczona w statystycznej próbie rozciągania wg normy PN-EN ISO 6892-1:2020-05 na maszynie wytrzymałościowej ZD20 w zakresie sił zrywających 0 – 50 kN. W próbie rozciągania wyznaczono również wydłużenie A_5 [%], które charakteryzuje właściwości plastyczne materiału. Zastosowano próbki o przekroju kołowym odlewane do form piaskowych wykonanych z masy olejowej OBB SAND. Średnica próbki wynosiła 8 mm, baza długości pomiarowej $L_0 = 45$ mm. Dodatkowo wyznaczono twardość materiału stopu modelowego HB, co jest istotnym wskaźnikiem jakości materiału. Pomiary twardości wykonano twardościomierzem Vickers/Brinell, typ HPO250 metodą Brinella (HBS2,5/613), kulką stalową o średnicy $d = 2,5$ mm przy stałym obciążeniu 613 N [83, 84] .

6.5.2. Metody termooanalityczne

Wśród metod termooanalitycznych wyróżniamy: różnicową analizę termiczną (DTA), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), analizę termogravimetryczną (TGA) oraz analizę termomechaniczną (TMA) [79].

Różnicowa analiza termiczna polega na określaniu zmian temperatury, które zachodzą podczas ochładzania badanej substancji ze stanu ciekłego do stanu całkowitej krystalizacji. Ciągłe rejestrowanie temperatury umożliwia wykreślenie krzywej stygnięcia, która jest charakterystyczna dla badanego materiału i określa zachodzące procesy krystalizacji oraz przemiany fazowe [74].

Metoda analizy krzywych różniczkowych procesu stygnięcia nazywana analizą termiczno- derywacyjną (ATD) jest sposobem do uzyskania informacji o krystalizacji poszczególnych faz pojawiających się w trakcie krystalizacji stopu. Analizując krzywą

pochodnej można w czytelny sposób określić szereg punktów charakterystycznych przemian [74]. W pracy przeprowadzono analizę termiczno – derywacyjnej (ATD) dla wybranych stopów modelowych.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) jest metodą, w której przeprowadza się pomiar mocy cieplnej, a dokładniej zmiany różnicy strumienia ciepłego między próbką badaną, a referencyjną w trakcie programu temperaturowego. DSC używa się między innymi w analizie fazowej, pomiarze ciepła przemian fazowych i reakcji chemicznych, przy wyznaczaniu ciepła właściwego substancji, oznaczaniu składu chemicznego i czystości czy przy wyznaczaniu parametrów kinetycznych reakcji [74].

6.5.3. Metoda modelowania przemian fazowych CALPHAD

W materiałoznawstwie wykresy fazowe określają zależności między składem chemicznym, temperaturą oraz składem fazowym materiałów, co z kolei pozwala zrozumieć mechanizmy procesów tworzenia się mikrostruktury stopów w trakcie krystalizacji i obróbki cieplnej czy też cieplno – chemicznej. Z kolei mając do dyspozycji kształt diagramu równowagi fazowej i wykorzystując znane zasady interpretacji takich diagramów, możliwe jest określenie rodzaju i ilości faz występujących w substancji o zadanym składzie chemicznym w wybranej temperaturze [75].

Metoda CALPHAD (CALculations of PHase Diagrams), służy do modelowania parametrów termodynamicznych faz. Metoda ta (metoda obliczania diagramów fazowych) próbuje odpowiedzieć za pomocą symulacji na pytanie jaka jest relacja pomiędzy zawartością pierwiastków w układzie, a ilością równowagową stabilnych faz w zadanej temperaturze. Jest to pierwszym krokiem do obliczania właściwości rozważanego materiału. Metodę tą stosuje się również do symulowania zachowania złożonych, wieloskładnikowych i wielofazowych układów. Podstawą tej metody jest obliczanie jest wyliczenie energii Gibbsa analizowanych faz w zależności od temperatury i składu chemicznego. W przypadku czystych pierwiastków zależność przyjmuje w przybliżeniu postać (6.9) [75 -77]:

$$G = a + bT + cT\ln(T) + \sum dT^n \quad (6.9)$$

Gdzie: a, b, c, d – współczynniki wyznaczone doświadczalnie; n – zestaw liczb całkowitych.

6.5.4. Symulacje zalewania i krzepnięcia

Od lat kilkunastu wraz z rozwojem technologii komputerowej i dostępem do coraz lepszych i szybszych komputerów, coraz większe znaczenie w przygotowaniu technologii odgrywa możliwość numerycznego, komputerowego modelowania procesów odlewniczych, czyli ich odtworzenia w postaci wirtualnej. Komputerowe programy symulacyjne pomagają odtworzyć rzeczywiste zjawiska występujące podczas zalewania, stygnięcia i krystalizacji odlewu jak również umożliwiają ocenę prawdopodobieństwa powstania wad odlewniczych w danej technologii. Każda symulacja numeryczna bazuje na opracowaniu modelu matematycznego opisującego dany proces oraz wykorzystaniu danych odnośnie materiałów takich jak: stop oraz materiał formierski. Za pomocą modelowania komputerowego możemy przewidzieć, jaki będzie, przy danych założeniach, przebieg odlewniczego procesu technologicznego. W celu wykonania danej symulacji, potrzebne są dane termofizyczne takie jak: ciepło właściwe, lepkość, przewodność cieplna czy gęstość w zależności od zmieniającej się temperatury. Należy założyć również inne zmienne procesu jak na przykład czas i temperaturę zalewania, temperaturę formy i wiele innych. Najważniejszą zaletą programów odlewniczych jest możliwość dokładnych analiz poszczególnych elementów procesu produkcyjnego [74, 78].

Na rynku dostępnych jest wiele pakietów obliczeniowych wspomagających technologię odlewnictwa. Należą do nich: QuickCAST, SOLIDCast, FLOW – 3D Cast, NovaFLOW, Vulcan, MAGMASOFT® oraz ProCAST.

Na potrzeby badań niniejszej pracy została przeprowadzona symulacja zalewania i krzepnięcia chłodziarki w kościele Mariackim w Krakowie oraz płyty nagrobnej Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie.

6.5.5. Badania korozyjne

Tak jak to już zostało opisane w rozdziale dotyczącym metod badawczych, korozja to oddziaływanie fizykochemiczne między metalem i środowiskiem, w wyniku czego powstają zmiany we właściwościach metalu, które mogą prowadzić do znaczącego pogorszenia właściwości metalu lub, którego są częściami. Oddziaływanie to ma często charakter elektrochemiczny. Odcynkowanie CuZn jest rodzajem korozji selektywnej, tzn. korozji stopu, którego składniki wchodzi w reakcje w innych proporcjach niż ich

proporcje w stopie, czego skutkiem jest uprzywilejowana reakcja usuwania cynku ze stopu. Najgroźniejszym rodzajem korozji mosiądzu jest odcynkowanie oraz sezonowe pękanie [85].

Odcynkowanie zachodzi w mosiądzach dwufazowych. Odcynkowanie przebiega w środowisku zawierającym przede wszystkim chlorki, ponieważ w takim środowisku Cu i Zn przechodzą do roztworu, z którego Cu wytrąca się w postaci gąbczastej. Odcynkowaniu oraz szybkości przebiegu reakcji sprzyjają następujące czynniki: wysoka temperatura, mała szybkość przepływu wody, chlorki, oraz powstawanie osadów. Odcynkowanie zachodzi nierównomiernie, korodujący przedmiot zachowuje swój kształt, natomiast jego struktura staje się gąbczasta i obniżają się znacznie jego własności wytrzymałościowe. W celu przeciwdziałaniu korozji wprowadza się dodatki stopowe takie jak: Al, As, Ni, Sn [86].

Badania korozyjne stopów na osnowie miedzi, brązów i mosiądzów, przeprowadzono metodą liniowej woltamperometrii (LSV) przy użyciu potencjostatu AutoLab PGSTAT 301. Pomiary prowadzono w klasycznym układzie trójelektrodowym, gdzie elektrodą pracującą była badana próbka stopu, przeciwelektrodę stanowiła blaszka platynowa, a elektrodą referencyjną była elektroda chlorosrebrna Ag/AgCl [89-90]. Pomiary prowadzono w środowisku wodnego roztworu chlorku sodu (NaCl) o stężeniu 0,1 mol/dm³, w temperaturze pokojowej w warunkach stacjonarnych.

Należy wspomnieć, że badania korozyjne materiałów można prowadzić bardzo prostymi metodami takimi jak metoda grawimetryczna, jednak niejednokrotnie wymagają one długiego czasu aby zaobserwować zmiany, oraz nie są zbyt dokładne. Dlatego wykorzystuje się metody elektrochemiczne, które pozwalają ocenić odporność materiału w znacznie krótszym czasie, poprzez wymuszenie procesów korozyjnych (podanie potencjału i wymuszenie reakcji elektrochemicznych). Ponieważ mamy do czynienia z reakcjami elektrochemicznymi (przepływ ładunku/prądu), zarejestrowana wartość prądu oraz jego przebieg (wzrost wartości - korozja lub jego stała wartość – odporność) może być bezpośrednią informacją o korozyjnych właściwościach danego materiału.

7. Cel, teza i zakres pracy

Dogłębna analiza literatury, zarówno w języku polskim jak również w języku angielskim i niemieckim, ujawniła dużą lukę w badaniach fizyko – chemicznych znacznej części zabytkowych odlewów ze słynnego warsztatu Vischerów znajdujących się w Krakowie. Większość zabytków pochodzących z tej odlewni znajduje się na terenie Niemiec i została dogłębnie przebadana. Wyniki tych badań zostały opublikowane, a w opracowaniach wszystkich płyt nagrobnych pochodzących z warsztatu Vicherów brakuje właśnie tych znajdujących się w Krakowie: w kościele Mariackim, w kościele Dominikanów oraz w katedrze na Wawelu. Jedynym szerszym opracowaniem jest książka w języku niemieckim Svena Hauschke, w której część płyt nagrobnych znajdujących się w Krakowie doczekała się dogłębnego opracowania ikonograficznego. Starania w zakresie badań zespołu odlewanych płyt w kościołach krakowskich i katedrze na Wawelu podejmowano od dawna, brak jednak było do tego odpowiedniej aparatury z grupy technik nieniszczących. Badania niszczące, których przeprowadzenie wymusza konieczność pobierania próbek, odrzucono z założenia przez wzgląd na wartość zabytkową obiektów. Rozwój metod badawczych oraz stworzenie na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie we współpracy z Wydziałem Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie oraz partnerów BTH Testing i NDT-NET Sp. z o.o. idei mobilnego laboratorium metod nieniszczących, które można wykorzystać w badaniach terenowych umożliwiło proces zainicjowania i przeprowadzenia badań w katedrze na Wawelu i w krakowskich kościołach. Wówczas dopiero można było przygotować plan i w ramach niniejszej pracy doktorskiej, przebadać najcenniejsze zabytki tego warsztatu i opisać w języku polskim zarówno sam warsztat i jego dzieła, jak również wszystkie przeprowadzone badania. Od roku 2013 zespół Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie prowadził prace w krakowskich kościołach, dotyczących dzwonów, nie obejmowały one jednak chrzcielnic [91, 92], stanowiących wartościowy zespół dzieł dawnego ludwisarstwa krakowskiego. Dlatego też w pracy zdecydowano się umieścić kolejną grupę cennych zabytków, która dotąd również nie doczekała się opracowania naukowego, i którą zdecydowano się dołączyć do wytypowanych wcześniej obiektów. Był to zespół gotycko – renesansowych chrzcielnic z krakowskich kościołów: z kościoła Mariackiego, z kościoła Bożego Ciała, z kościoła św. Krzyża, z kościoła św. Mikołaja i z kościoła św. Szczepana.

Praca miała na **celu** pozyskanie informacji o dawnych procesach technologicznych oraz rodzajach wykorzystanych stopów. **Celem badań** było nie tylko poszerzenie wiedzy i historii o obiektach, ale również szczegółowe opracowanie wyników przeprowadzonych badań, które w przyszłości będą podstawą dla konserwatorów przy opracowywaniu planów konserwatorskich tych właśnie obiektów. Biorąc pod uwagę fakt, że zarówno chrzcielnice jak i płyty nagrobne są na stałe wmontowane w różnych częściach kościołów i katedry, nie było możliwe przewiezienie ich do laboratorium. Stąd jedynie przewiezienie zespołu odpowiedniej aparatury nazwanego „mobilnym laboratorium” w miejsce przechowywania zabytków, umożliwiło przeprowadzenia badań nieniszczących „in situ”. Dzięki współpracy AGH, ASP i dwóch firm zewnętrznych (BTH Testing i NDT-NET Sp. z o.o.) udało się utworzyć laboratorium na potrzeby zaplanowanych badań. Należy podkreślić, że przeprowadzenie badań wymagało niezbędnych pozwoleń, zarówno ze strony poszczególnych proboszczów kościołów i prałata Katedry na Wawelu, a ich czas trwania musiał być dostosowany do terminarza zwiedzania czy mszy. Dlatego zazwyczaj badania miały miejsce wieczorem i w nocy a ich czas niejednokrotnie był ograniczony.

Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych badań i analizę dostępnej na ten temat literatury, wysunięto następujące tezy pracy:

- Dla obiektów zabytkowych, stanowiących bezcenne dziedzictwo kulturowe, niejednokrotnie bez możliwości demontażu czy przemieszczania, jedyną nieinwazyjną i skuteczną metodą badań są badania nieniszczące, które wymagają stworzenia nowych procedur badawczych wraz z mobilnym laboratorium, wyposażonym w niezbędną aparaturę.
- Badania obiektów zabytkowych, wykonane technikami nieniszczącymi, pozwalają dokonać identyfikacji materiałów, z który je wykonano i przybliżyć technologię wykonania, jak również są źródłem niezbędnej wiedzy dla przygotowania programu prac konserwatorskich i zaleceń dotyczących ochrony obiektu.
- Analiza składu chemicznego umożliwia rozróżnienie grup stopów stosowanych w warsztatach odlewniczych w XIV-XVI wieku, jak również uzupełniona o badania na stopach modelowych pozwala na ocenę ich właściwości mechanicznych i technologicznych.

- Połączenie wyników badań nieniszczących, modelowych i symulacyjnych dzięki wykorzystaniu inżynierii odwrotnej pozwala na postawienie pogłębionych hipotez w zakresie stosowania technologii odlewniczych w dawnych warsztatach, wspartych wirtualną rekonstrukcją procesu odlewania.

Udowodnienie postawionych tez i osiągnięcie postawionych celów było możliwe poprzez analizę literatury oraz stworzenie „mobilnego laboratorium”, z nieniszczącymi metodami badań: radiografią cyfrową, spektroskopią fluorescencji rentgenowskiej, defektoskopią ultradźwiękową, analizą twardości. Badania na stopach modelowych prowadzone na Wydziale Odlewnictwa pozwoliły na scharakteryzowanie materiałów. Prowadzone prace uzupełniały metody modelowania termodynamicznego i inżynierii odwrotnej.

8. Wyniki badań i ich analiza. Średniowieczne i renesansowe chrzcielnice w Krakowie

Chrzcielnice

Pierwszą grupę zabytków metalowych, które zostały wytypowane do badań stanowiły XIV-, XV- i XVI-wieczne chrzcielnice odlewane ze stopów metali. Stanowią one cenny zbiór średniowiecznego i renesansowego ludwisarstwa w Polsce. Kraków w XIII wieku był już ważnym ośrodkiem produkcji metalowej. W 1317 roku księgi miejskie wspomniały Jana ołownika (plumbanus), trudniącego się lutowaniem, odlewaniem z ołowiu i cyny, a może także z brązu, który zakupił posiadłość przy ul. św. Jana. W 1320 roku z kolei Jan zwany odlewnikiem dzwonów (fusor campanarum) kupił w Krakowie plac pod budowę w Rynku Głównym [93]. Pod koniec XIV i w XV wieku ludwisarze w Krakowie występowali coraz liczniej, a terenie miasta działało kilka pracowni odlewniczych. Należy podkreślić jednak, iż z okresu wczesnego średniowiecza zachowała się do dziś niewielka ilość obiektów. Pierwsze dzwony i chrzcielnice masowo topiono i przerabiano na nowe. Posiadamy jednak w Krakowie interesujące obiekty, które choć powstały w XIII i XIV wieku noszą na sobie znamię późnego romanizmu. Są nimi: pochodzący z drugiej połowy wieku XIII dzwon „Nowak” zawieszony na Wieży Srebrnych Dzwonów w katedrze na Wawelu oraz dwie identyczne w kształcie cynowe kropielnice w zachodniej kruchcie kościoła Mariackiego w Krakowie. Chrzcielnie i dzwony odlewano tych samych warsztatach ludwisarskich.

Celem badań było określenie profilu chemicznego oraz analiza technologii wykonania pięciu gotycko – renesansowych chrzcielnic znajdujących się w krakowskich kościołach: kościele Mariackim, kościele św. Krzyża, kościele św. Szczepana, kościele św. Mikołaja, kościele Bożego Ciała. W toku prac wykonano badania nieniszczące, które zostały przeprowadzone na miejscu w danym kościele ze względu na charakter obiektu i brak możliwość przeniesienia go do laboratorium. Wykorzystano aparaturę mobilną i następujące techniki badawcze: spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii, radiografię cyfrową, defektoskopię ultradźwiękową i analizę właściwości materiału poprzez badanie twardości. Dodatkowo przeprowadzono pełną charakterystykę materiału jednej z chrzcielnic na podstawie stopu modelowego (analiza procesu krystalizacji, badania właściwości mechanicznych, modelowanie termodynamiczne wraz z analizą procesu zalewania i krzepnięcia chrzcielnicy oraz badania korozyjne).

Analiza składu chemicznego metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii

Metoda ta pozwala na jakościową i ilościową analizę składu pierwiastkowego badanego obiektu zabytkowego. W porównaniu do innych metod, technika ta pozwala na szybką ocenę badanego materiału co miało ogromne znaczenie w przypadku prezentowanych badań ze względu na ograniczony czas dostępu do badanego zabytku. Jednak jej najważniejszą cechą jest jej nieinwazyjność i w miarę przystępna cena, stąd w ostatnich latach przenośny XRF jest bardziej dostępny i stał się podstawowym narzędziem badawczym w wielu muzeach, laboratoriach badawczych i ośrodkach naukowych.

Do badań terenowych został wykorzystany przenośny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii SPECTRO xSORT znajdujący się na wyposażeniu Wydziału Odlewnictwa. Do każdego z obiektów wykonano pomiary w kilkunastu punktach. Zastosowano metodę Standard 10s i bazę dla stopów Cu oraz folię zabezpieczającą okno pomiarowe PE75. W każdym z punktów przeprowadzono minimum 5 pomiarów, a uzyskane dane zostały opracowane statystycznie. W każdym obiekcie wybrano do badań od kilku do kilkunastu obszarów.

Sposób przeprowadzenia badań składu chemicznego chrzcielnic pokazano na rysunku 8.1, na przykładzie zdjęć wykonanych w trakcie badań w kościele św. Mikołaja w Krakowie.



Rys. 8.1. Fotografie przedstawiające spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii SPECTRO xSORT w trakcie badań chrzcielnicy w kościele św. Mikołaja [fot. A. Mikołajska]

Analiza struktury z wykorzystaniem radiografii cyfrowej

Badania radiograficzne, biorąc pod uwagę ich technikę wykonania, możliwe były do zrealizowania tylko w przypadku części obejmującej kielich. W przypadku badanych chrzcielnic, które w większości są na stałe przytwierdzone do podłoża, ścianki stopy była na tyle grube, że nie było możliwe ich prześwietlenie przy maksymalnych parametrach dostępnej lampy rentgenowskiej. Zastosowanie wyższych wartości wymagałoby wyłączenia z użytkowania przez ludzi, powierzchni wokół prześwietlanej chrzcielnicy w promieniu co najmniej kilkuset metrów.

Zdjęcia rentgenowskie zostały wykonane we współpracy z firmą NDT-NET Sp. z o.o.. Zastosowano przemysłowy aparat rentgenowski typu ERESKO MF4 z cyfrowym urządzeniem sterującym ERESKO MF4 Control. ERESKO 32 MF4-C jest przenośną głowicą rentgenowską o stałym potencjale 200 kV, wykorzystującą najnowszą technologię przełączania z wysoką mocą promieniowania. Lampa ERESKO 32 MF4-C jest w stanie penetrować warstwę 32 mm żelaza, dlatego została użyta do badań metalowych chrzcielnic. Głowica lampy składa się z mocnej metalowo-ceramicznej

lampy rentgenowskiej i generatora wysokiego napięcia. Chłodzona jest powietrzem. Za pomocą generatora wysokiego napięcia wytwarzane jest stabilne stałe napięcie z większą wydajnością niż przy pomocy tradycyjnych urządzeń o częstotliwości sieciowej. Wcześniej dokonano nieudanych prób z zastosowaniem lampy rentgenowskiej będącej w posiadaniu Zakładu Chemii i Fizyki Konserwatorskiej - ULTRA 100 HF wraz z systemem pośredniego ucyfrowienia Carestream Vita LE.

Układ pomiarowy składający się z lampy rentgenowskiej i detektora bezprzewodowego w trakcie badań w kościele Mariackim w Krakowie pokazano na rysunku 8.2.



Rys. 8.2. Fotografie przedstawiające aparat rentgenowski ERESKO MF4 w trakcie badań w kościele Mariackim [fot. A. Mikołajska]

Analiza struktury metodą defektoskopii ultradźwiękowej

Badania z wykorzystaniem ultradźwięków znajdują szerokie zastosowanie nie tylko w przemyśle, ale w ostatnim czasie również w ochronie dziedzictwa kulturowego w celu zachowania go w dobrym stanie jeszcze dla przyszłych pokoleń. Metoda ta umożliwia ocenę struktury wewnętrznej odlewów pod kątem ewentualnych wad, jak również pozwala na szybkie i dokładne pomiary grubości danego obiektu i jest szczególnie przydatna w przypadku braku możliwości rozmontowania danego zabytku.

W przypadku prezentowanych poniżej wyników, badania ultradźwiękowe zostały wykonane we współpracy z Firmą BTH Testing, która dysponuje najnowszą aparaturą ultradźwiękową do badań nieniszczących. Do badań prezentowanych poniżej użyto defektoskopu Krautkrämer USM 36 oraz defektoskopu Krautkrämer USM 100. Dokonano analizy wad wewnętrznych oraz licznych pomiarów grubości ścianek chrzcielnic, które umieszczono w tabelach.

Sposób przeprowadzenia pomiarów w trakcie badań chrzcielnicy w kościele św. Szczepana przedstawiono na rysunku 8.3.



Rys. 8.3. Fotografie przedstawiające defektoskop Krautkrämer USM 36 w trakcie badań chrzcielnicy w kościele św. Szczepana [fot. A. Garbacz-Klempka]

Analiza właściwości materiału poprzez badania twardości

Dla kilku obiektów wykonano nieinwazyjne badania twardości materiału. Pomiary przeprowadzono we współpracy z Firmą BTH Testing. Do badań prezentowanych poniżej użyto przenośnego twardościomierza Equotip 550. Użyty w analizach

twardościomierz mierzy metodami Leeb'a (zgodnie z normami: ASTM A956/E140/A370, ISO/EN 16859, DIN 50156, GB/T 17394, JB/T 9378, ASME CRTD-91, DL/T 1845-2018, statyczną Rockwella wg. DIN 50157i metodą ultradźwiękową UCI zgodnie z ASTM A1038/E140, DIN 50159, ISO 18265, ASME CRTD-91). Obraz zestawu pomiarowego przedstawiono na rysunku 8.4.



Rys. 8.4. Equotip - Przenośny twardościomierz metodami Leeb'a, Rockwell & UCI [87]

8.1. Chrzcielnica z kościoła Mariackiego w Krakowie

Przedmiotem badań była najstarsza zachowana krakowska gotycka chrzcielnica z XIV wieku. Według danych źródłowych została wykonana przez nieznanego mistrza Ulryka. Chrzcielnica ma kształt kielicha, który składa się z czaszy w kształcie kotła i szerokiej jednoczęłkowej podstawy, dekorowanej pierścieniem w miejscu nodusa (Rys. 8.5). Przykrywa ją miedziana trybowana pokrywa z 2 poł. XVII wieku, która nie została wytypowana do badań ze względu na jej późniejsze pochodzenie. Jak potwierdziły poniższe badania chrzcielnica została wykonana z brązu [94, 95].



Rys. 8.5. Chrzcielnica z kościoła Mariackiego [fot. A. Mikołajska]

Analiza składu chemicznego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

W pierwszej kolejności dokonano obserwacji obiektu pod względem technologicznym, wartości estetycznej i stanu zachowania. W wytypowanych obszarach przeprowadzono analizę składu chemicznego. Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii. Wyniki zostały przedstawione w tabeli (Tab. 8.1).

Tab. 8.1. Wyniki pomiarów czaszy i podstawy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego (% mas.)

Obszar pomiaru	Zawartość pierwiastków (%)							
	Cu	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb
czasza dół	75,05	17,23	0,91	0,14	0,20	0,28	0,79	5,41
czasza góra	74,77	17,30	0,94	0,14	0,14	0,28	0,75	5,67
czasza wewnątrz	74,19	17,20	1,05	0,15	0,24	0,28	0,70	6,20
czasza wewnątrz bok	74,65	17,20	0,93	0,18	0,17	0,31	0,83	5,74
podstawa dół	72,17	18,80	0,97	0,14	0,12	0,26	1,01	6,53
podstawa góra	72,71	18,70	0,90	0,15	0,15	0,24	0,89	6,26
podstawa tył	60,8	19,5	1,14	0,14	0,15	0,29	0,95	6,27
podstawa łączenie	74,25	17,30	1,10	0,12	0,38	0,25	0,68	5,92

Na podstawie badań stwierdzono, że chrzcielnica została odlana z brązu cynowego, o wysokiej zawartości cyny, który w obszarze czaszy wynosił 17,20-17,30% przy udziale 74,19-75,05% miedzi i 0,93-1,05% ołowiu. Pozostałymi pierwiastkami zidentyfikowanymi w czaszy chrzcielnicy były: antymon (5,41-6,20%), arsen (0,70-0,83%), srebro (0,28-0,31%), żelazo (0,14-0,24%) i nikiel (0,14-0,18%). Podstawa chrzcielnicy zawierała jeszcze większą ilość cyny (17,30-18,80%) i ołowiu (0,90-1,14%).

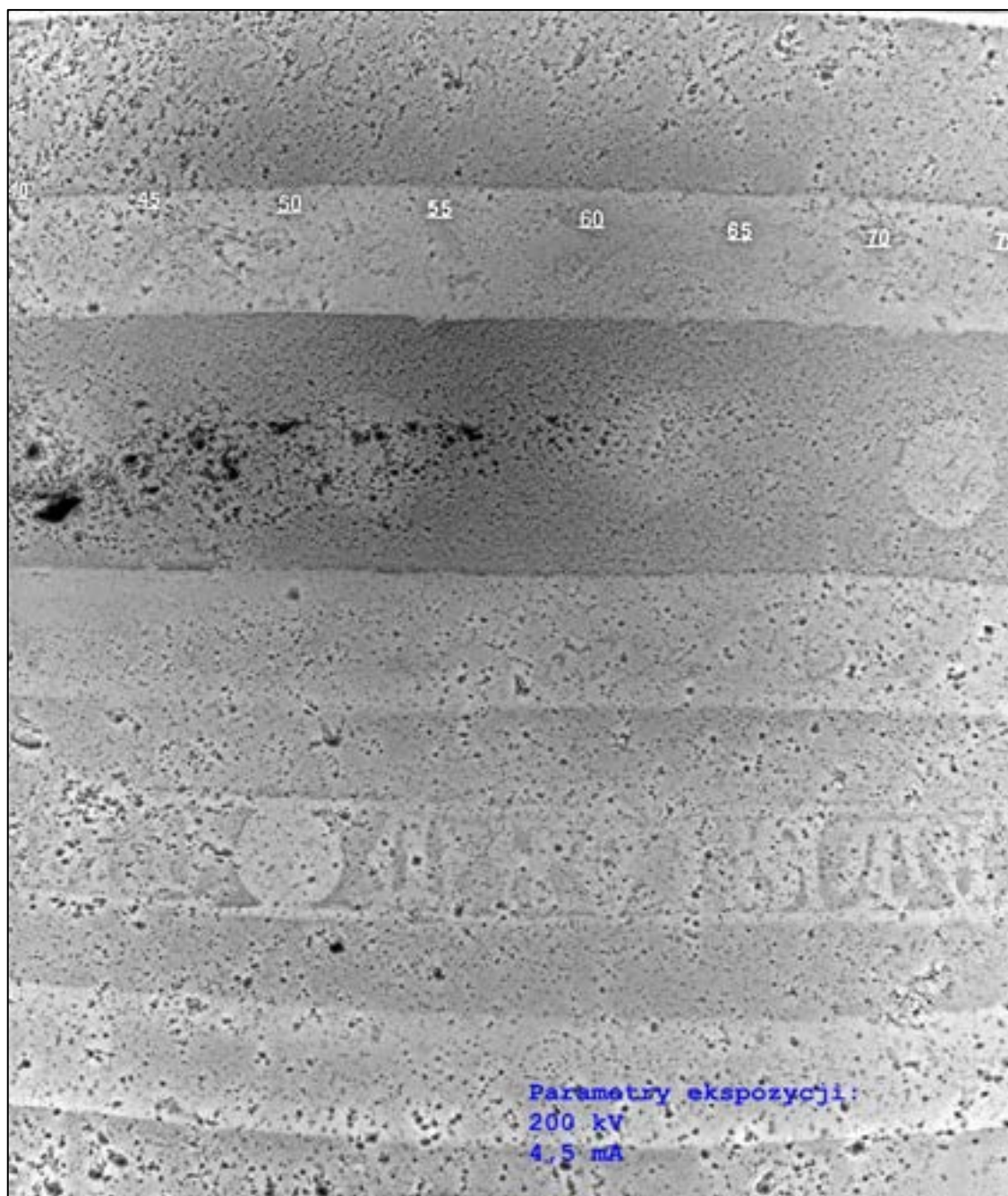
Pozostałymi pierwiastkami zidentyfikowanymi w podstawie chrzcielnicy były: antymon (5,92-6,53%), arsen (0,68-1,01%), srebro (0,24-0,29%), żelazo (0,12-0,38%) i nikiel (0,12-0,15%). Różnice składu chemicznego świadczą, iż czasza i stopa były odlewane oddzielnie.

Analiza struktury na podstawie zdjęć rentgenowskich

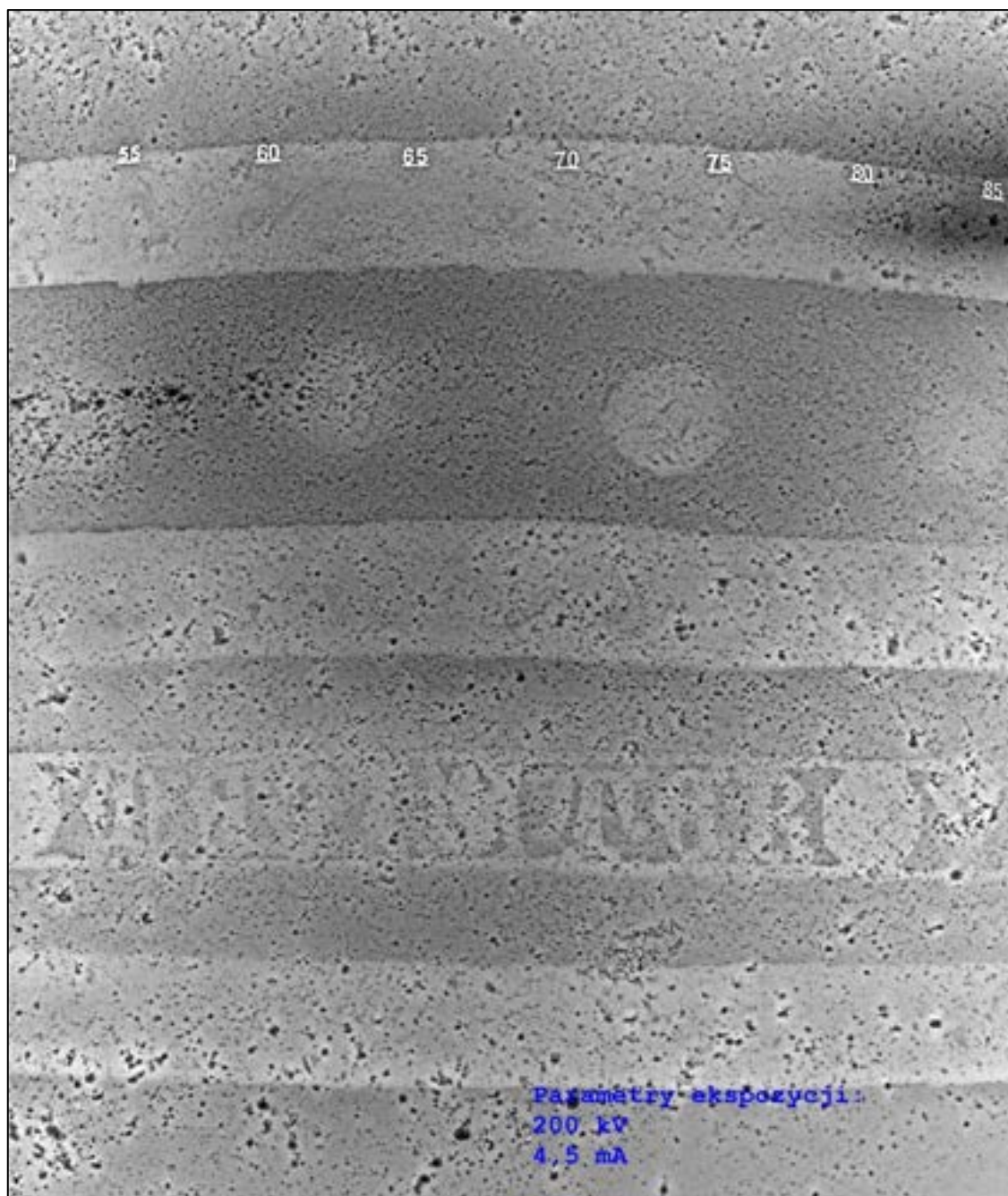
Badania rentgenowskie wykonano w dwóch cyklach. W pierwszym cyklu maksymalne parametry lampy rentgenowskiej okazały się niewystarczające, dlatego też badania zostały powtórzone. Badania radiograficzne, biorąc pod uwagę ich technikę wykonania, możliwe były do zrealizowania tylko w przypadku części obejmującej kielich (Rys. 8.6.). Wyniki badań otrzymano w postaci radiogramów, obrazów uzyskanych z wykorzystaniem zjawiska różnego pochłaniania promieniowania rentgenowskiego przez różne materiały. Zastosowano następujące parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, 2000 s. Kolejne obrazy zestawiono na rysunkach 8.7 – 8.17.



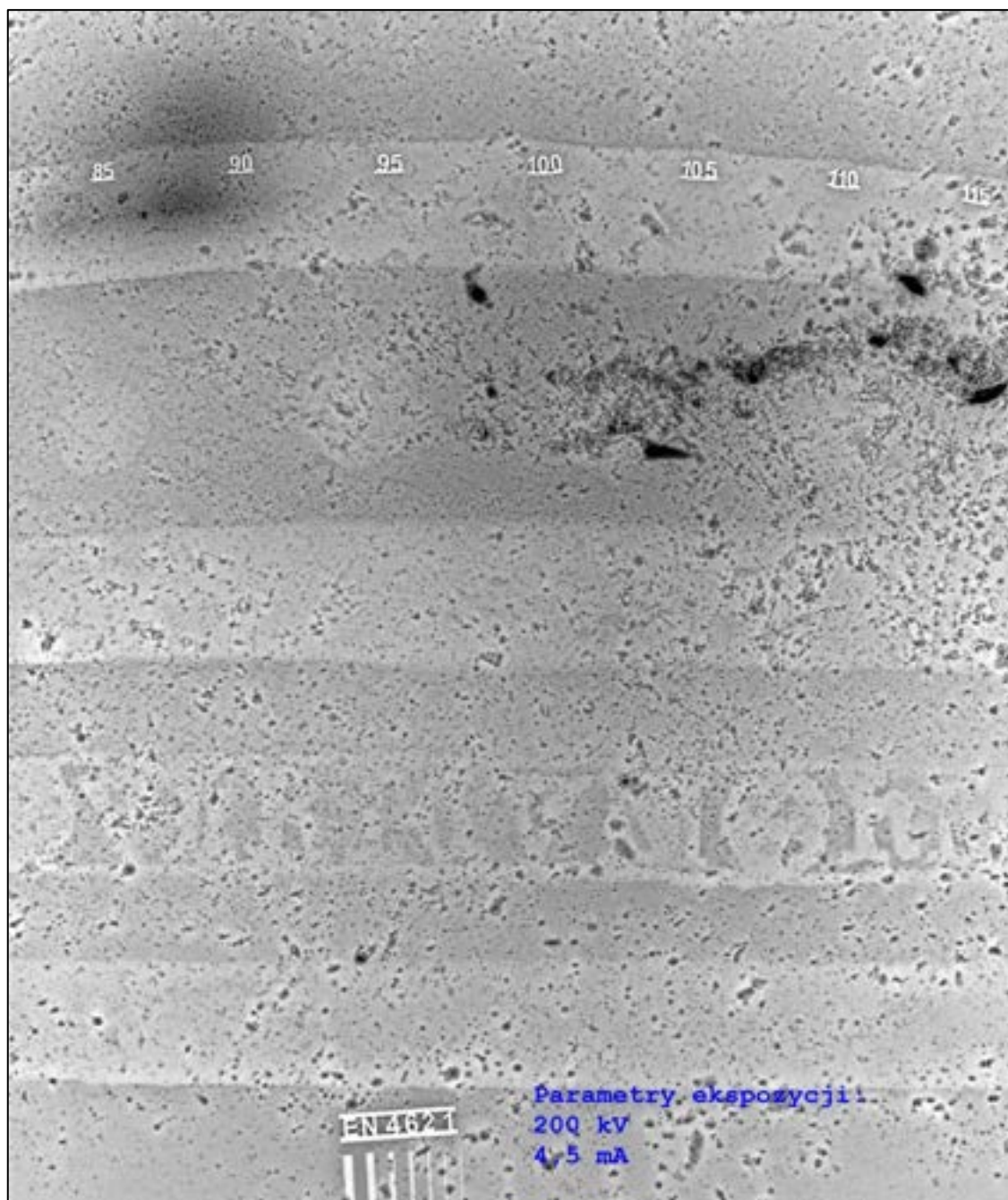
Rys. 8.6. Na rysunku zaznaczono obszar badań radiograficznych [fot. A. Mikołajska]



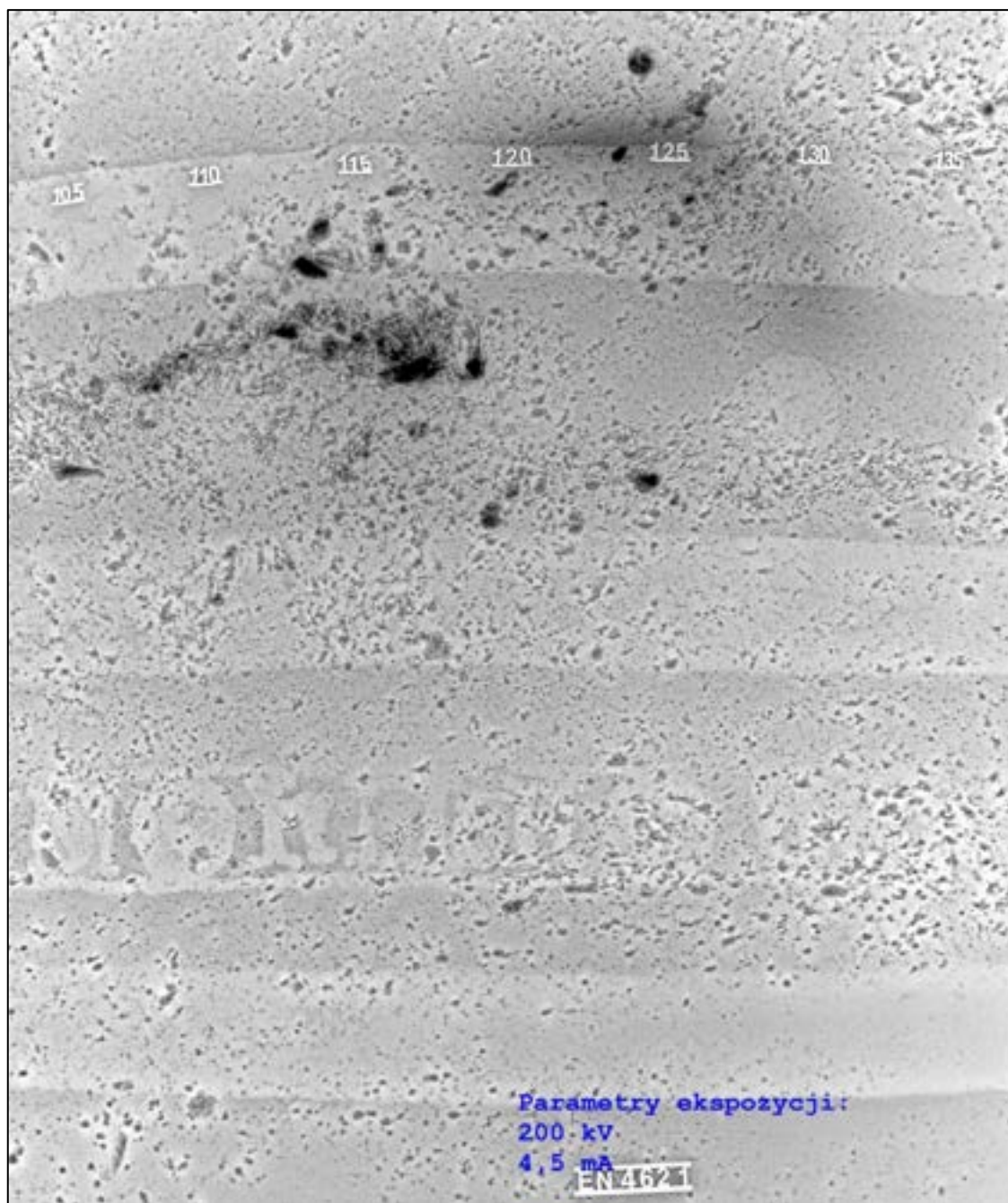
Rys. 8.7. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



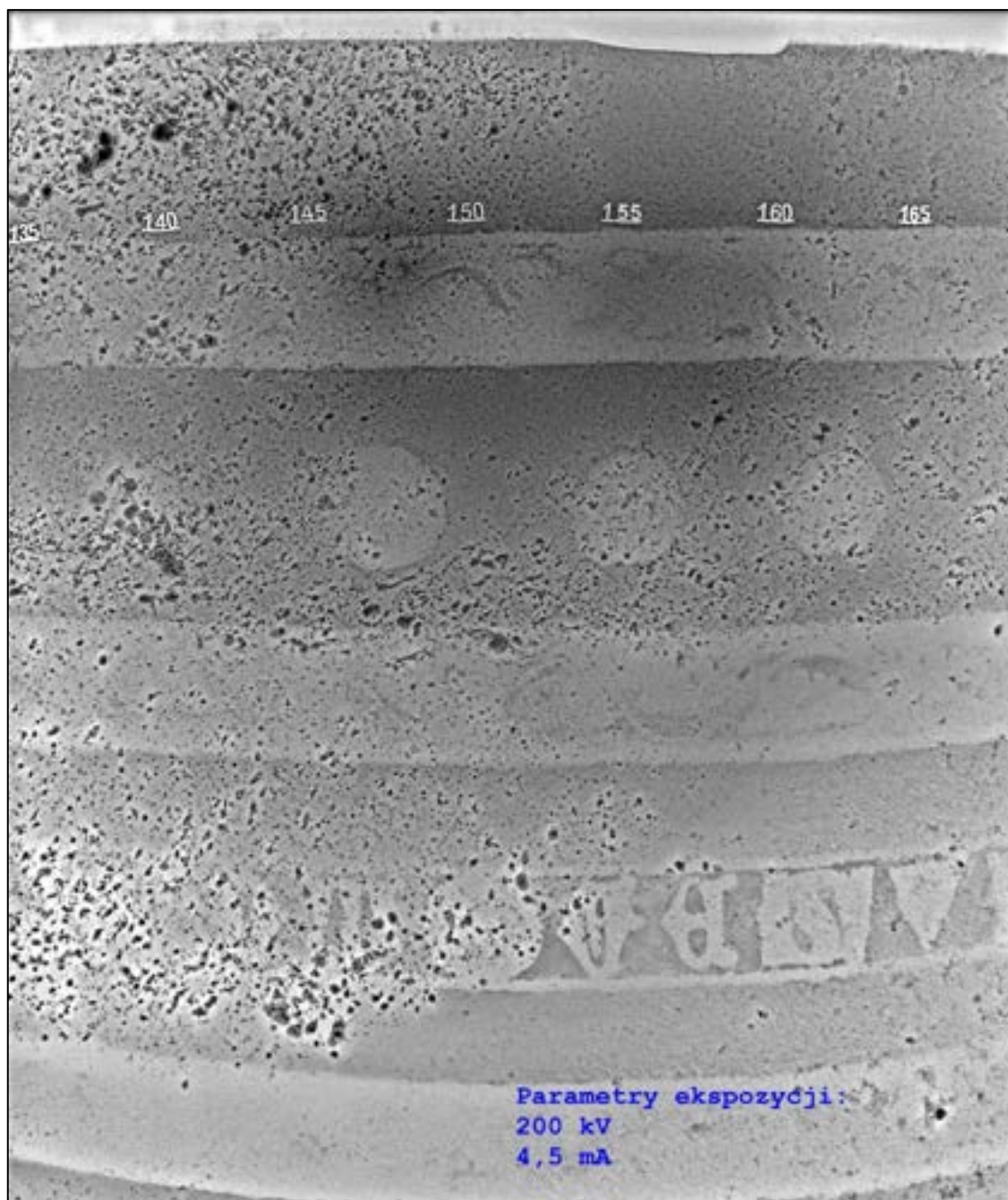
Rys. 8.8. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



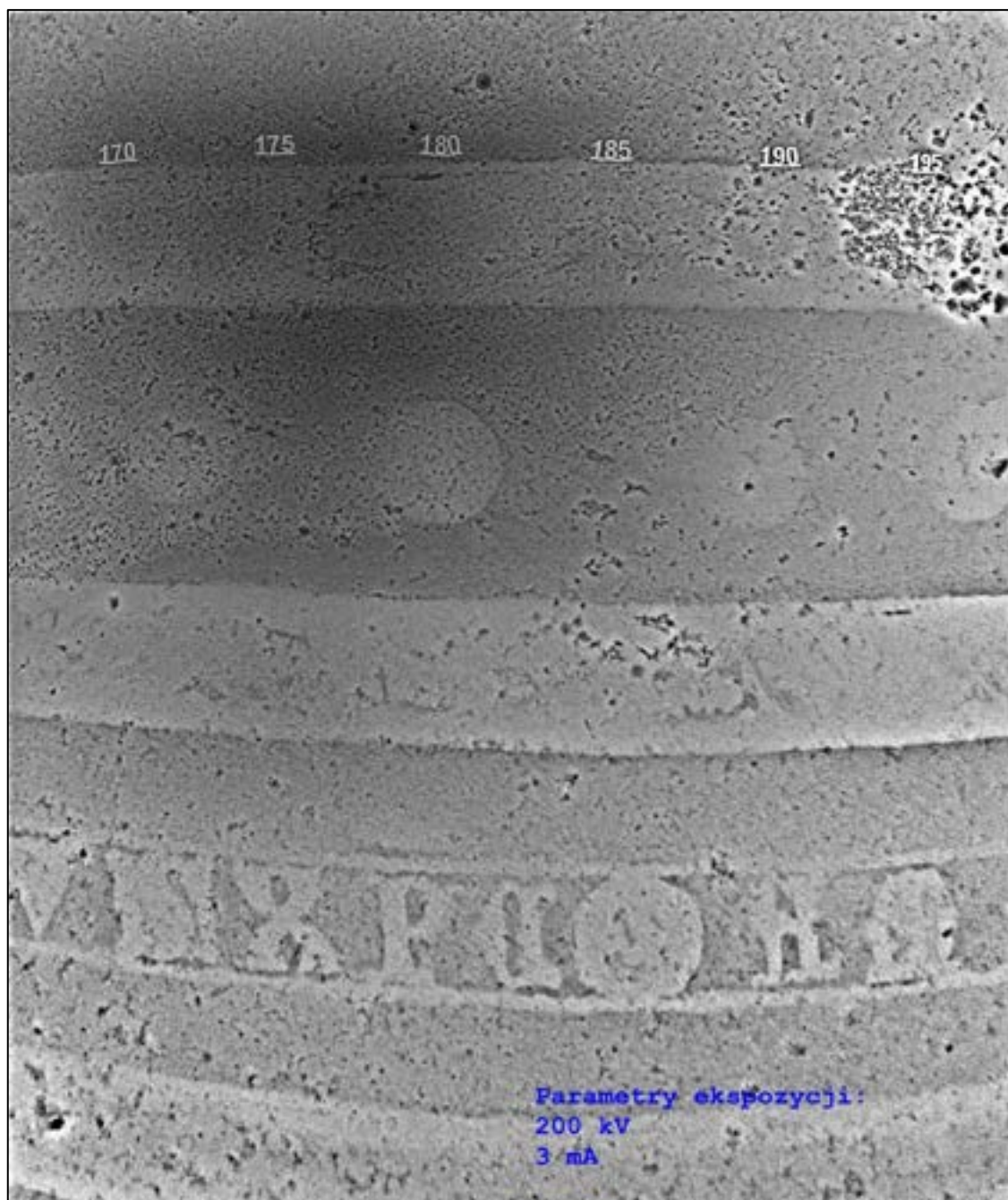
Rys. 8.9. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



Rys. 8.10. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



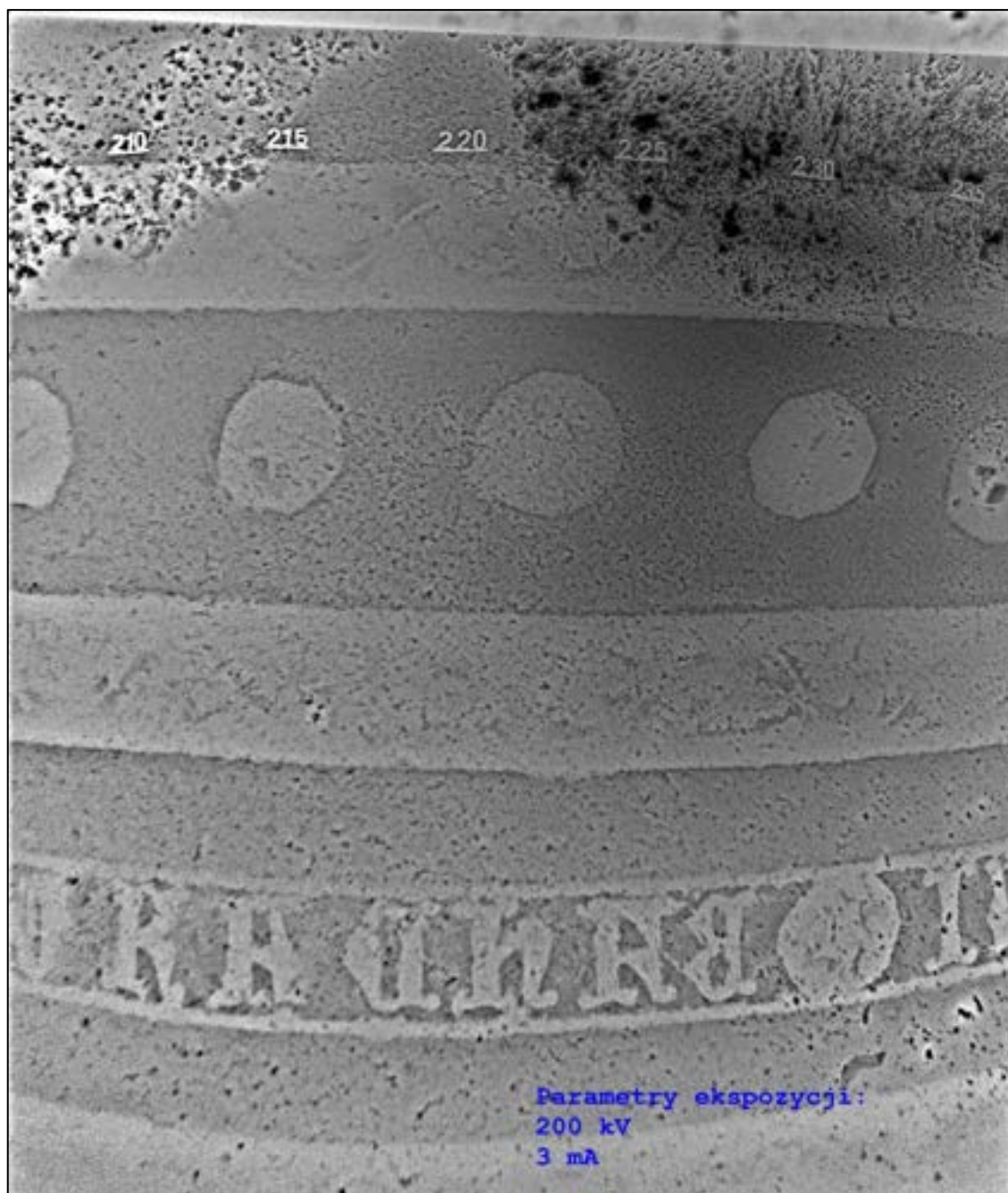
Rys. 8.11. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



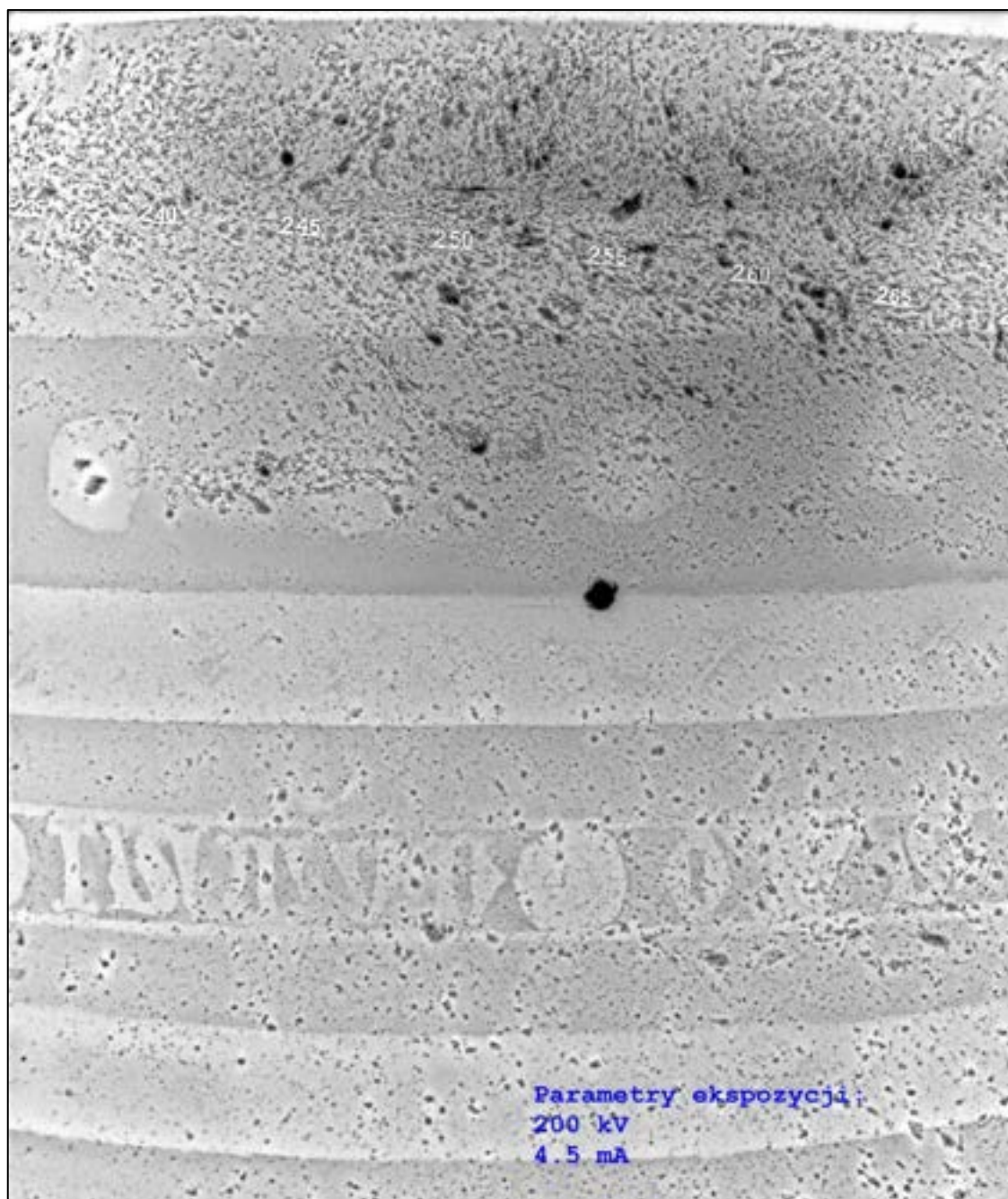
Rys. 8.12. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



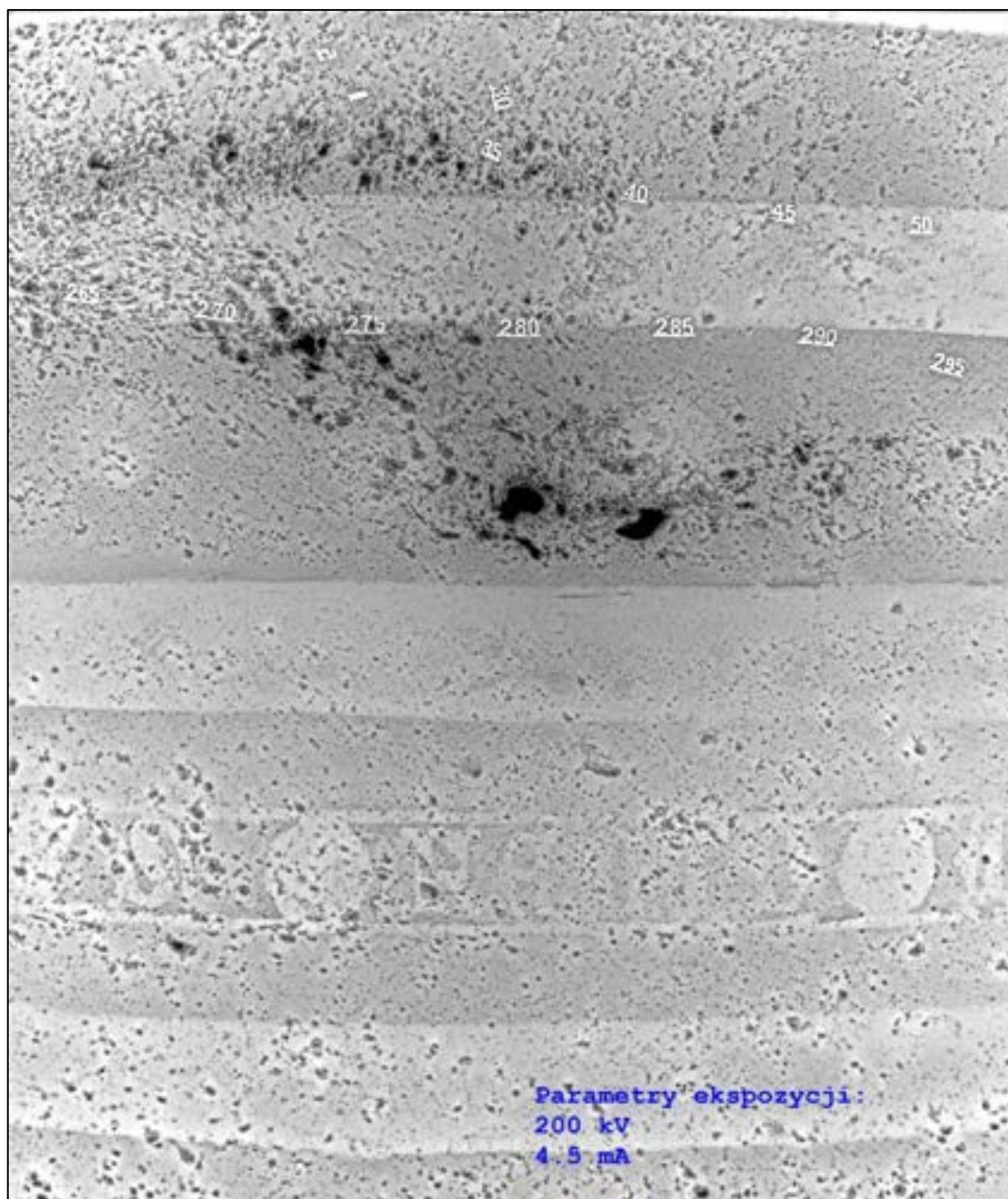
Rys. 8.13. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



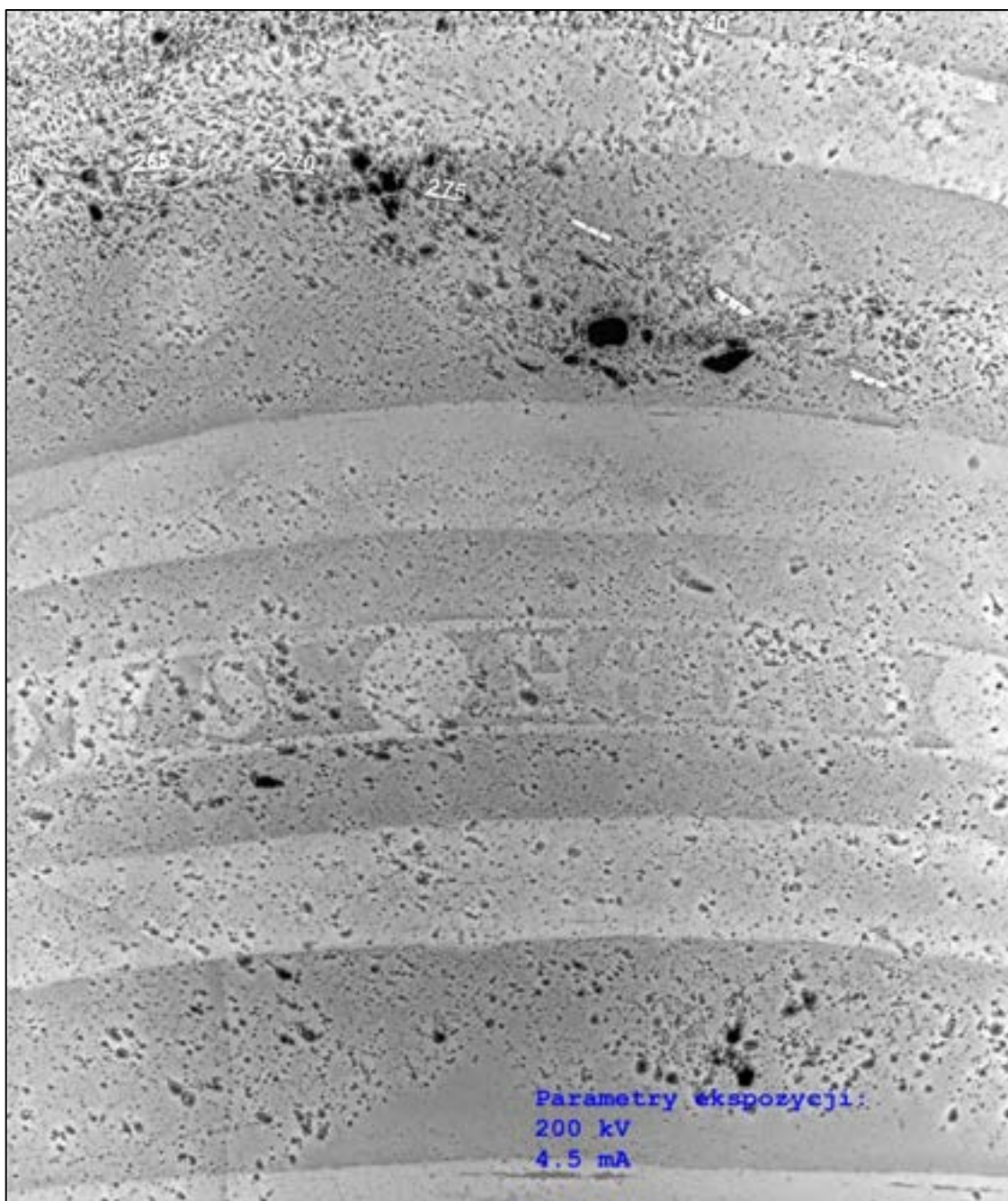
Rys. 8.14. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



Rys. 8.15. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



Rys. 8.16. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s



Rys. 8.17. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 s

Badania metodą defektoskopii rentgenowskiej wykazały szereg wad wewnętrznych występujących w chrzcielnicy. Były to głównie porowatości skurczowe i gazowe, zarówno skupione, jak i rozproszone, występujące w środkowej i górnej części czaszy chrzcielnicy.

Badanie grubości ścianek chrzcielnicy z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

W dalszej kolejności wykonano analizę wad wewnętrznych i pomiar grubości ścianek czaszy chrzcielnicy metodą ultradźwiękową. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 8.2.

Tab. 8.2. Zestawienie grubości ścianek chrzcielnicy z kościoła Mariackiego zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 36

Obszar pomiaru	Grubość [mm]
czasza	9,5
czasza	11,0
czasza	8,0
czasza	9,0
czasza	9,0
czasza	10,0
czasza	8,5
czasza	10,3
czasza	9,5
czasza	10,4
stopa	15,0
stopa	25
stopa	brak sygnału
stopa	22,0
stopa	16,0
stopa	21,0
stopa	18,0



Rys. 8.18. Badanie grubości ścianek chrzcielnicy z wykorzystaniem ultradźwięków z umiejscowieniem poszczególnych punktów pomiarów na badanym obiekcie

Wyniki badań wskazały, iż grubość ścianki czaszy chrzcielnicy wynosiła 8-11 mm (tab. 8.2.). Zauważono przy tym większą grubość w obszarze listew 9 -11 mm i mniejszą pomiędzy listwami (Rys. 8.18). Wahanie grubości ścianki, mogą też świadczyć o lokalizacji w tych obszarach wad wewnętrznych.

Podstawa chrzcielnicy cechowała się z kolei znacznie grubsza i zróżnicowaną ścianką odlewu, którą określono na podstawie pomiarów w zakresie 15-25 mm (Rys. 8.18). Największą zmierzoną wartość uzyskano w okolicy nodusa (22-25 mm), a grubości jego samego nie udało się zmierzyć, ze względu na zbyt duże zgrubienie w tym miejscu (Rys. 8.18).

Badanie właściwości mechanicznych materiału chrzcielnicy z wykorzystaniem twardościomierza EQUOTIP 550 – metoda dynamiczna (sonda Leeb D)

Jedyną dostępną metodą nieniszczącą określenia właściwości mechanicznych materiału jest badanie twardości z wykorzystaniem mobilnego urządzenia, wykorzystującego metodę Leeb'a. Metodę tę wykorzystano w badaniach chrzcielnicy z Kościoła Mariackiego. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 8.3.

Tab. 8.3. Wyniki pomiarów twardości chrzcielnicy (HB)

Obszar pomiaru	Wartość danego pomiaru [HB]
Dolna część czaszy chrzcielnicy	167,9
Dolna część stopy chrzcielnicy	158,8
Górna część stopy chrzcielnicy	165,8
Górna część stopy chrzcielnicy	169,8

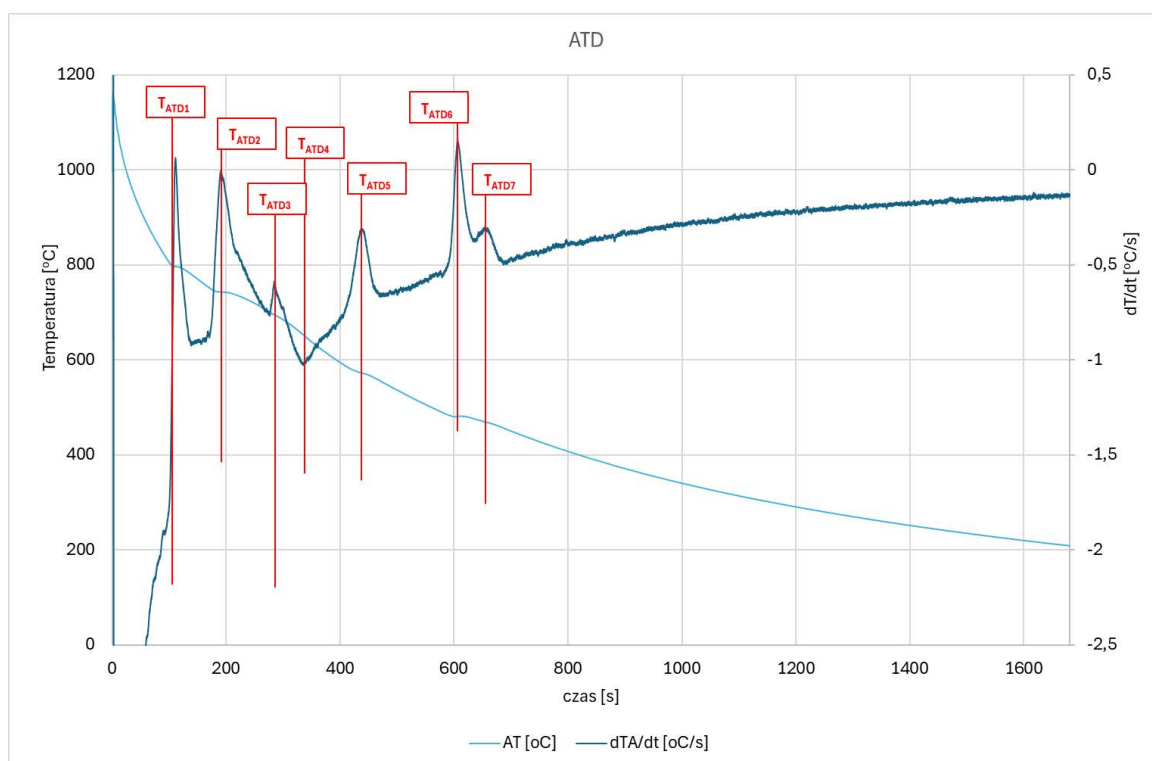
Wartości twardości chrzcielnicy określono jako wysokie, wynoszące 167,9 w obszarze czaszy i stopy 158,8-169,8 HB.

Analiza właściwości stopu chrzcielnicy na podstawie badań stopu modelowego

Na podstawie składu chemicznego chrzcielnicy Mariackiej, uzyskanego metodą XRF wykonano wytop doświadczalny w piecu indukcyjnym, w tyglu szamotowym. Stop modelowy oznaczony „M1” oprócz koniecznej ilości cyny, zawierał też odpowiednie ilości ołowiu, antymonu, arsenu, niklu, żelaza i srebra. Namiar wsadu przygotowano z czystych składników. Sporządzony stop odlano do formy piaskowej. Skład chemiczny weryfikowano w czasie eksperymentu (Tab.8.4). Proces krystalizacji analizowano przy zastosowaniu metody analizy termicznej – derywacyjnej (ATD). Krzywą stygnięcia, będącą wykresem funkcji zmian temperatury w czasie trwania procesu chłodzenia stopu modelowego M1 przedstawiono na rysunku 8.19. Na rysunku 8.20 przedstawiono ścieżkę krystalizacji stopu wraz z zestawieniem temperatur przemian fazowych wg CompuTherm i AT.

Tabela 8.4. Skład chemiczny stopu modelowego M1, odpowiadającemu chrzcielnicy z kościoła Mariackiego w Krakowie (% mas.)

obiekt	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
	Zawartość pierwiastków (% mas.)							
planowany skład	17,23	0,91	0,14	0,2	0,28	0,79	5,41	75,04
uzyskany skład chem.	17,463	0,951	0,217	0,012	0,262	0,734	5,550	74,766



Rys. 8.19. Ścieżka krystalizacji stopu układu Cu-Sn-Sb-Pb dla CuSn17Sb5Pb1 (M1) na podstawie analizy termiczno-derywacyjnej (ATD)

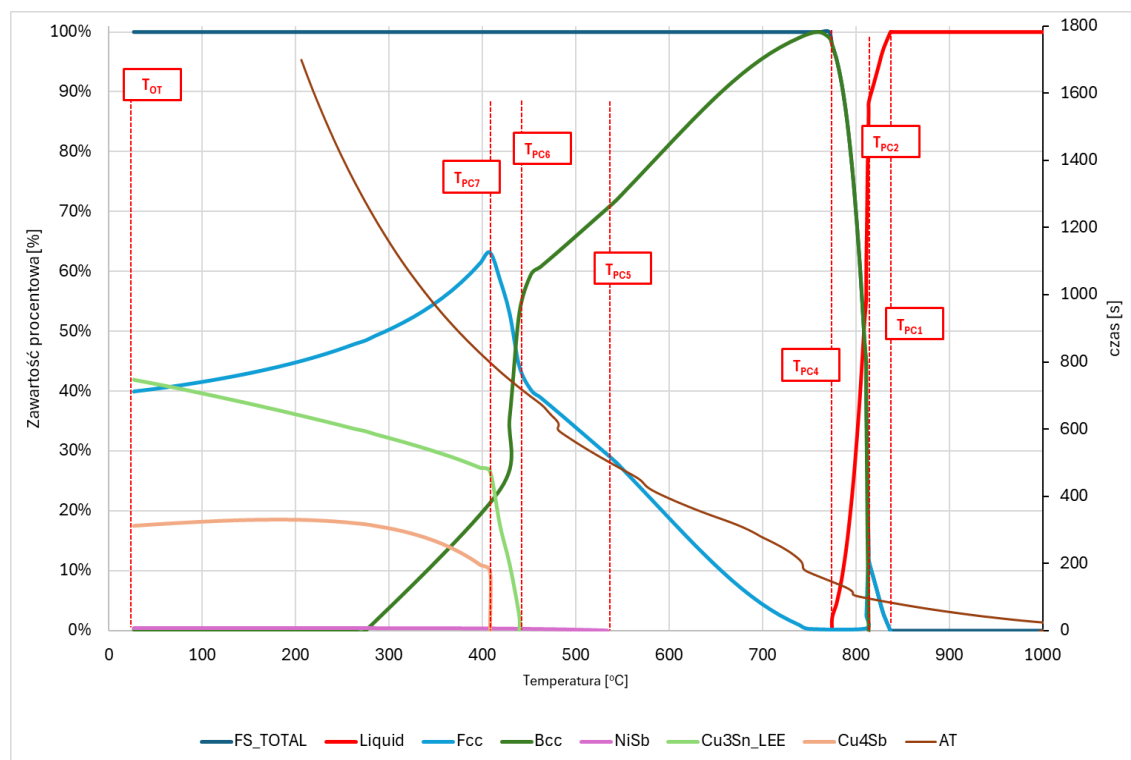
Tabela. 8.5. Zestawienie charakterystycznych temperatur krystalizacji stopu M1 wg ATD

Temperatura	T_{ATD1}	T_{ATD2}	T_{ATD3}	T_{ATD4}	T_{ATD5}	T_{ATD6}	T_{ATD7}
[°C]	802,7	743,3	695,3	650,2	571,6	481,3	468,3

Jak ujęto w tabeli 8.5. Temperatura T_{ATD1} wyznacza początek krystalizacji 802,7°C, natomiast T_{ATD4} 650,2°C koniec krystalizacji cieczy. Wynika z tego zakres krystalizacji fazy ciekłej 152,5 °C (K). Pozostałe temperatury: T_{ATD2} , T_{ATD3} oznaczają krystalizację faz w stanie ciekłym, natomiast: T_{ATD5} , T_{ATD6} , T_{ATD7} krystalizację faz w stanie stałym.

W tabeli 8.6 sporządzono zestawienie charakterystycznych temperatur krystalizacji stopu M1 wg CompuTherm (PC), natomiast w tabeli 8.7 udział procentowy danej fazy w temperaturze otoczenia i skład fazy wyrażony w % masowych. I tak $T_{PC1} = 829,3^{\circ}\text{C}$ wyznacza początek krystalizacji fazy ciekłej LIQUID - fazy FCC (roztworu stałego α Cu z udziałem Sn i Pb), która w temperaturze otoczenia stanowi w sumie 39,9% składu stopu modelowego M1. W temperaturze T_{PC2} 813,4°C następuje krystalizacja fazy Bcc, która odpowiada fazie FePb₂, a jej udział w stopie jest niewielki i wynosi zaledwie 0,2%. W $T_{PC5} = 533,7^{\circ}\text{C}$ następuje krystalizacja fazy NiSb, której udział w stopie wynosi 0,4%, natomiast w $T_{PC6} = 439,6^{\circ}\text{C}$ fazy Cu₃Sn, której udział w stopie jest znaczący i wynosi

41,94%. Ostatnia faza miedzi z antymonem Cu₄Sb krystalizuje w temperaturze T_{PC7}, a jej udział wynosi 17,50%.



Rys. 8.20. Ścieżka krystalizacji stopu układu Cu-Sn-Sb-Pb dla CuSn17Sb5Pb1 (M1) oraz zestawienie temperatur przemian fazowych wg CompuTherm (ProCast) i AT

Tabela. 8.6. Zestawienie charakterystycznych temperatur krystalizacji stopu M1 wg modelowania termodynamicznego CompuTherm (ProCast)

Temperatura	T _{PC1}	T _{PC2}	T _{PC3}	T _{PC4}	T _{PC5}	T _{PC6}	T _{PC7}	T _{OT}	udział procentowy faz w temp. otoczenia
Faza	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[%]
LIQUID	829,3			774,5					
Fcc	829,3							27	39,94
Bcc		813,4						27	0,19
NiSb					533,7			27	0,43
Cu3Sn_LEE						439,6		27	41,94
Cu4Sb							408,3	27	17,50

Z danych teoretycznych, powstałych w wyniku modelowania termodynamicznego programu COMPUTHETR PROCAST dla stopu CuSn17Pb1 o składzie chemicznym zestawionym w tabeli 8.6, wynika początek temperatury krystalizacji dla tego układu $T_{PC1}=829,3^{\circ}\text{C}$ (Rys.8.20, Tab. 8.6), na podstawie analizy termiczno-derywacyjnej ATD wyznaczono natomiast $T_{ATD1}=802,7^{\circ}\text{C}$ (Rys.8.19, Tab.8.5). Koniec krystalizacji następuje, wg danych teoretycznych, w temperaturze $T_{PC4}=774,5^{\circ}\text{C}$, natomiast wg danych doświadczalnych w temperaturze $T_{ATD4}=650,3^{\circ}\text{C}$. Temperatura początku krystalizacji jest zatem porównywalna wg danych teoretycznych i doświadczalnych. A różnica wynosi jedynie $26,6^{\circ}\text{C}$. Dla krystalizacji fazy Bcc – różnica w analizach wynosi nieco więcej bo 70°C . Podobnie wykazano różnice w temperaturze początku krystalizacji w fazie stałej, które wynosiły odpowiednio dla NiSb $37,9^{\circ}\text{C}$, dla Cu_3Sn $41,7^{\circ}\text{C}$, i Cu_4Sb 60°C . Większa różnica ($124,3^{\circ}\text{C}$) występuje natomiast w przypadku końca krystalizacji. Może to świadczyć zarówno o mniejszej czułości układu pomiarowego, jak i niedoskonałości procesu modelowania.

Tabela 8.7. Udział procentowy składników poszczególnych faz występującej w temperaturze otoczenia Wg. modelowania CompuTherm (ProCast)

Pierwiastek	Cu	Sn	Sb	Pb	Fe	Ni
faza	udział procentowy w danej fazie [%]					
Fcc	96,20	1,49	0,0010315	2,23	0,08	0,0000004
Bcc	0,0000005	0,0000009	0,0010374	10,64	89,36	0,0000003
Cu3Sn_LEE	61,62	38,23	0,15	-	-	-
Cu4Sb	67,67	3,43	28,89	-	-	-
NiSb	-	-	67,47	-	-	32,53

W celu uzyskania pełniejszej charakterystyki stopu modelowego M1, zbadano jego właściwości mechaniczne, w tym wytrzymałość na rozciąganie R_m , twardość (HB) i plastyczność (Tabela 8.8). Wytrzymałość na rozciąganie w statycznej próbie rozciągania wynosi 190 MPa, wydłużenie 92% i twardość 187,5 HBS co świadczy o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych brązu. Odpowiada za to głównie podwyższony udział cyny. Wynik twardości jest zbliżony do uzyskanego bezpośrednio na obiekcie.

Gęstość próbka uzyskano na podstawie metody ważenia hydrostatycznego, która polega na wyznaczeniu gęstości i objętości badanego obiektu na podstawie różnicy mas pozornych, wyznaczonych w dwóch ośrodkach o różnej gęstości (powietrze i ciecz-alkohol). Wykorzystano w tym celu wagę precyzyjną PS 360.R1 Radwag z zestawem do

wyznaczania gęstości ciał stałych. Wyznaczona tą metodą gęstość stopu M1 wynosi 8,4522395 g/cm³ (Tab. 8.8).

Tabela. 8.8. Zestawienie właściwości mechanicznych i gęstości stopu modelowego M1

Stop M1	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	Wydłużenie A (%)	Twardość (HBS)	Gęstość g/cm ³
CuSn17Sb5Pb1	190	92	187,5	8,4522395

Dodatkowo określono lejność na podstawie spiralnej próby lejności wg BN-65/4051-08 [96]. Jest ona określana jako maksymalna długość przepływu metalu w formie przed zatrzymaniem przepływu przez proces krzepnięcia w czasie odlewnia we wskazanej temperaturze. Dłuższa struga zakrzepłego stopu oznacza większą jego płynność, a zatem i lejność. Wynik przedstawiono w postaci fotografii zalanej w całości spirali (Rys. 8.21). Można uznać zatem lejność stopu M1 za bardzo dobrą.



Rys. 8.21. Spiralna próba lejności stopu modelowego M1

W celu oceny stopu pod względem podatności na korozję przeprowadzono dla stopu modelowego M1. Badania korozyjne brązu modelowego M1 i brązów referencyjnych przeprowadzono metodą liniowej woltamperometrii (LSV) przy użyciu potencjostatu AutoLab PGSTAT 301. Pomiar prowadzono w klasycznym układzie trójelektrodowym,

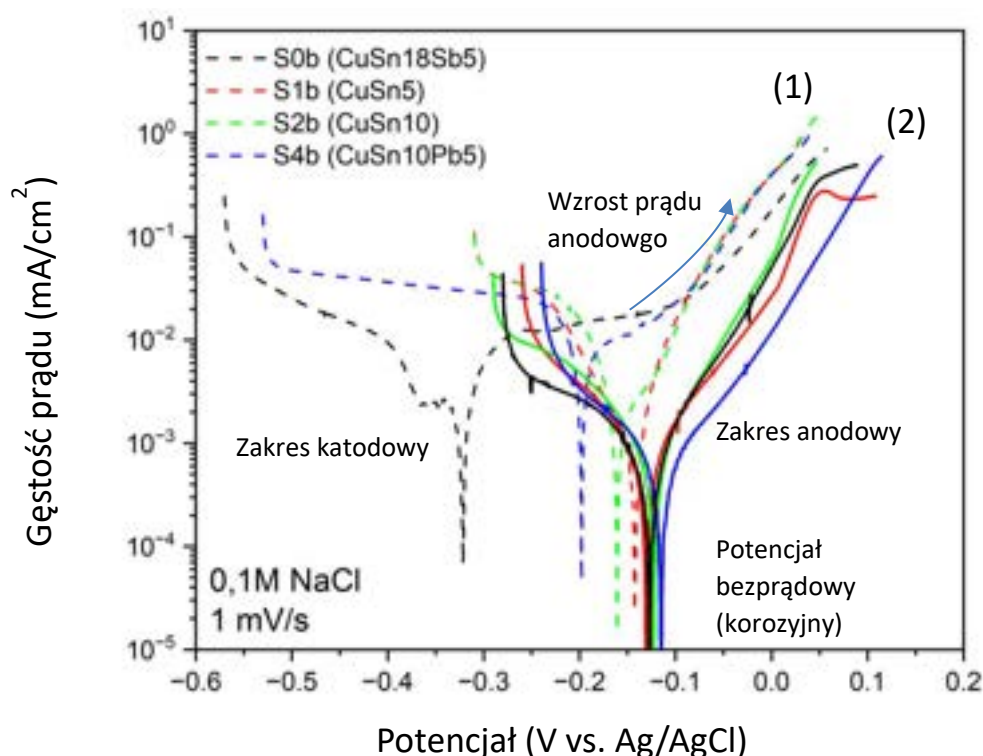
gdzie elektrodą pracującą była badana próbka stopu, przeciwelektrodę stanowiła blaszka platynowa, a elektrodą referencyjną była elektroda chlorosrebrna Ag/AgCl.

Badania przeprowadzono dla następujących próbek (Tab. 8.9): 1- brąz cynowy o zawartości 5% Sn, 2 – brąz cynowy o zawartości 10% Sn, 3 – brąz cynowo-ołwioowy o zawartości 10% Sn i 5% Pb oraz próbki referencyjnej 0 – o składzie brązu modelowego M1 o składzie 17% Sn, 5% Sb oraz 1% Pb.

Tabela. 8.9. Oznaczenie próbki do badań korozyjnych brązów

Numer próbki	Oznaczenie próbki
S0	Cu17Sb5Pb1
S1	CuSn5
S2	CuSn10
S3	CuSn10Pb5

Na rysunku 8.22. przedstawiono wyniki badań korozyjnych próbek brązu otrzymane metodą liniowej woltamperometrii (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV). Metoda polega na przyłożeniu liniowo rosnącego potencjału (w tym przypadku szybkość narastania potencjału wynosiła 1mV/s) do próbki badanego materiału (elektrody pracującej) i rejestracji wartości płynącego prądu. Wyniki na rysunku przedstawiono w układzie pół-logarytmicznym.

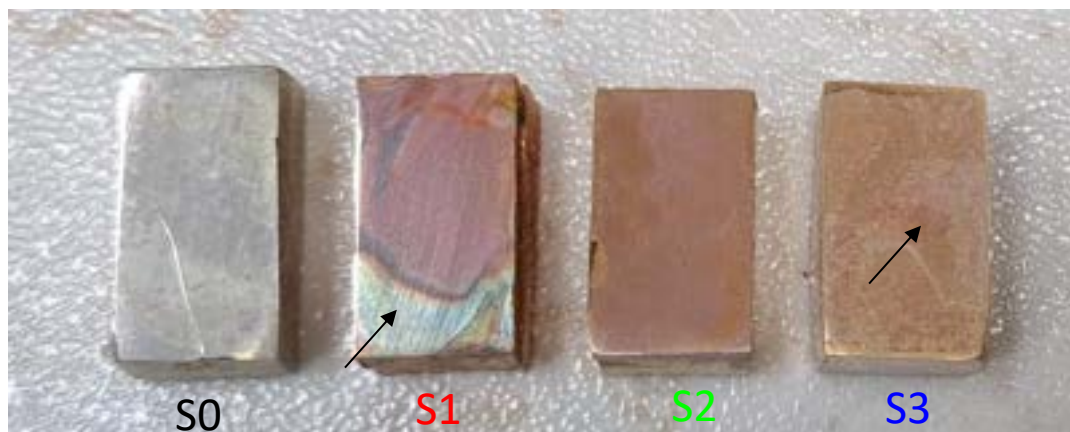


Rys. 8.22. Wyniki badań korozyjnych próbek brązu otrzymane metodą liniowej woltamperometrii (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV)

Krzywe polaryzacji wykonano w wodnym roztworze chlorku sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ($0,1\text{M NaCl}$) w temperaturze pokojowej i w warunkach stacjonarnych.

Aby móc zaobserwować wpływ czasu ekspozycji próbek na działanie agresywnego środowiska, krzywe wykonano w dwóch seriach pomiarowych tj. po polerowaniu (krzywe przerywane – (1)) oraz po 48 godzinach ekspozycji w elektrolicie (krzywe ciągłe – (2)). Wyniki jednoznacznie wskazują, że generalnie materiał ulega korozji elektrochemicznej w obecności chlorków, o czym świadczy wzrost wartości gęstości prądu anodowego. Na powierzchni próbek obserwowane są produkty korozji (zaznaczono strzałkami), które potwierdzają podatność materiału na atak korozyjny. Wykonane krzywe LSV w wodnym roztworze $0,1\text{M NaCl}$ bezpośrednio po polerowaniu powierzchni próbek (krzywe przerywane (1)), wskazują na znaczne różnice w zachowaniu korozyjnym w przypadku próbek stopu S0 i S3 (odpowiednio krzywe w kolorze czarnym i niebieskim). Rozbieżność wiąże się najprawdopodobniej z innym składem pierwiastkowym próbek S0 i S3. Z kolei nie obserwowano znacznych różnic w odpowiedzi elektrochemicznej dla próbek S1 i S2 (krzywe w kolorze czerwonym i zielonym). Obserwacje powierzchni (Rys. 8.23) mogą potwierdzać wyniki badań elektrochemicznych.

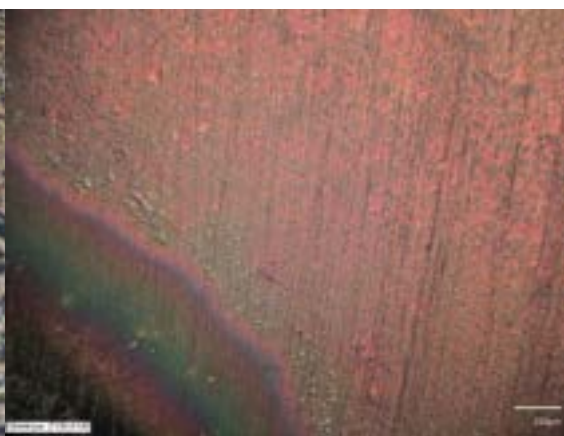
Zdjęcia próbek po 48 godzinach ekspozycji w 0,1M NaCl przedstawiono na rysunku 8.23. Na próbkach S1, S2 i S3 wyraźnie widoczne są powierzchniowe produkty korozji, częściowo lub całkowicie pokrywające powierzchnię próbek. Na próbce S0 produkty korozji nie są widoczne, choć widać zmiany na powierzchni (Rys. 8.23).



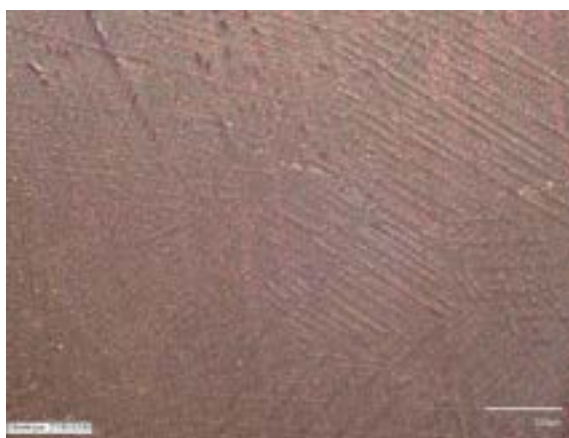
Rys. 8.23. Zdjęcia próbek po 48 godzinach ekspozycji w 0,1M NaCl



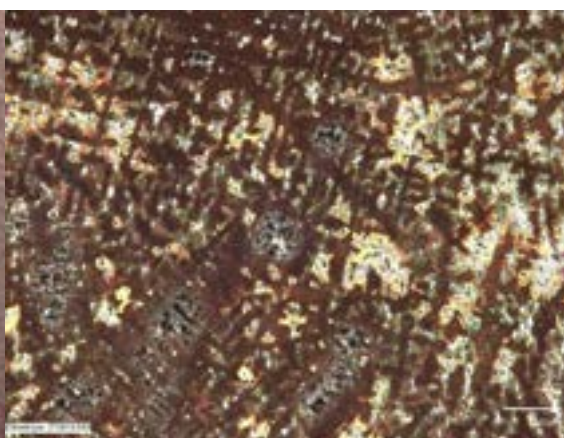
Rys. 8.24. Powierzchnia próbki S0 po badaniach korozyjnych, pow. 200x



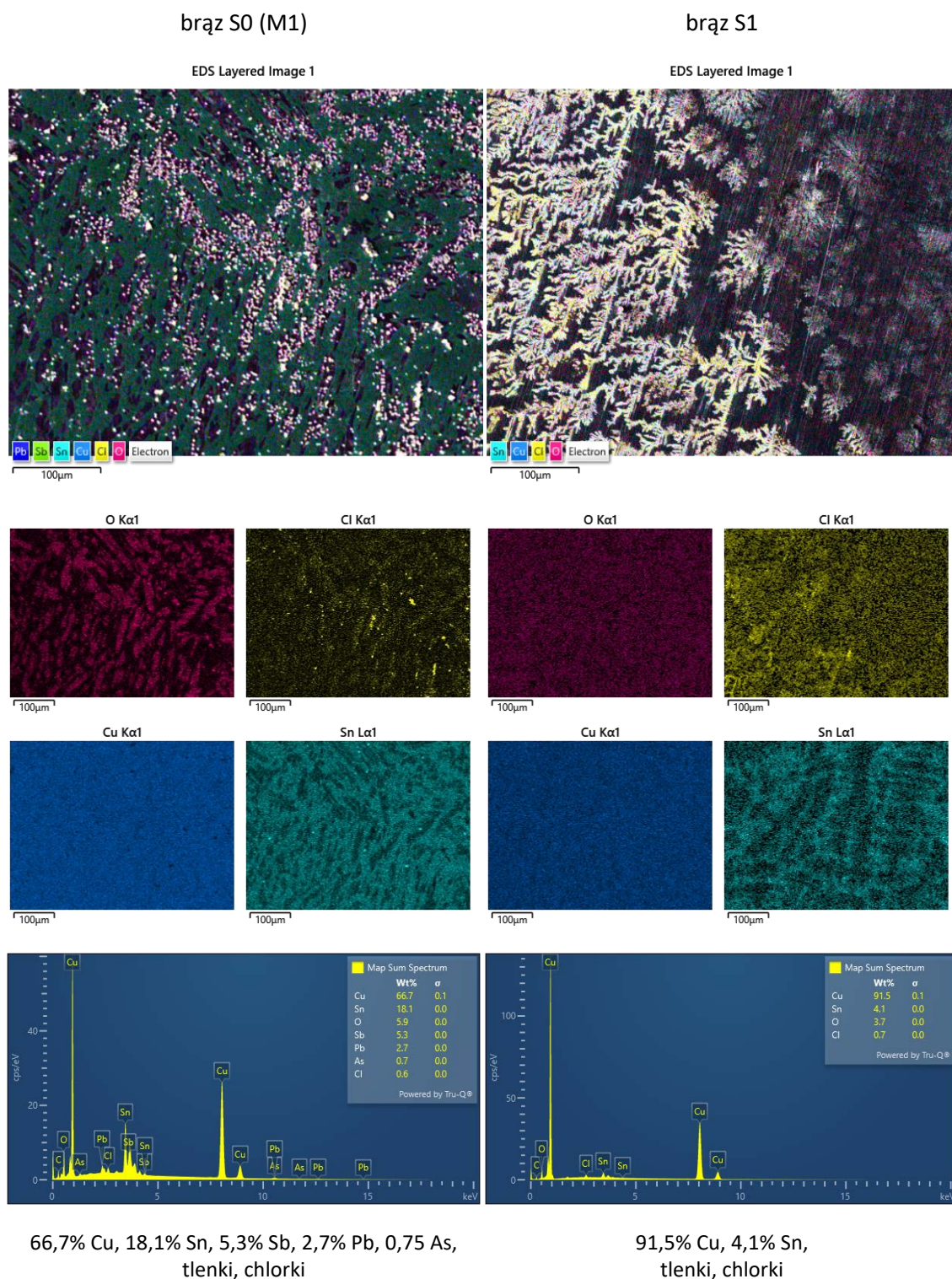
Rys. 8.25. Powierzchnia próbki S1 po badaniach korozyjnych, pow. 100x



Rys. 8.26. Powierzchnia próbki S2 po badaniach korozyjnych, pow. 200x



Rys. 8.27. Powierzchnia próbki S3 po badaniach korozyjnych, pow. 100x



Rys. 8.28. Zestawienie wyników badań powierzchni brązu po badaniach korozyjnych. Obrazy SE powierzchni próbek S0 i S1 wraz z wynikami analizy składu chemicznego metodą EDS (% mas.)

Z obserwacji powierzchni próbek wynika, iż największe zmiany powierzchniowe widoczne są na powierzchni próbki S1 z najniższą ilością cyny (Rys. 8.25, 8.28), a najmniejsze na powierzchni próbki stopu modelowego S0 (M1) z największą ilością

cyny i znacznym dodatkiem antymonu (Rys. 8.24, 8.28). Na rysunku 8.28 pokazano elektronowy obraz mikroskopowy powierzchni wraz z wynikami składu chemicznego w mikroobszarach nielicznych produktów korozji, obecnych na powierzchni próbki S0 (M1). Z analizy powierzchni próbki metodą SEM-EDS wynika, iż obecne są na niej produkty zawierające tlenki i chlorki. W zestawionej dla porównania próbce S1 produktów korozji jest znacznie więcej. Można zatem uznać brąz M1 z dodatkiem 17% cyny i 5% antymonu za bardziej odporny na korozję niż pozostałe brązy poddane analizie.

Dalsze badania chrzcielnicy w kościele Mariackim oparto o symulacje zalewania i krzepnięcia przeprowadzonych w programie MAGMASOFT®.

Analiza zalewania i krzepnięcia czaszy i podstawy chrzcielnicy w kościele Mariackim na podstawie symulacji w programie MAGMASOFT®.

Na podstawie uzyskanych danych przeprowadzono symulację zalewania i krzepnięcia chrzcielnicy w programie MAGMASOFT®. Wirtualny model chrzcielnicy uzyskano w programie SolidWorks (Rys. 8.29 a-8.29 c).



Rys. 8.29 a. Wizualizacja odlewanej chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie



Rys. 8.29 b. Wizualizacja odlewanej chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie



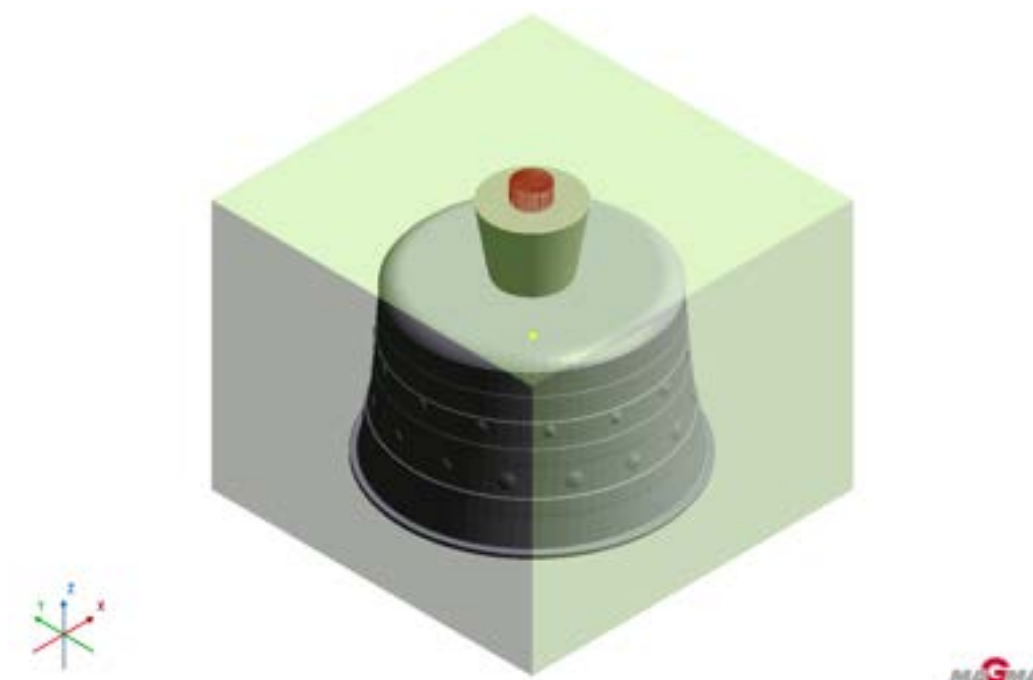
Rys. 8.29 c. Wizualizacja czaszy odlewanej chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie

W oparciu o badania składu chemicznego i obserwacje makroskopowe ustalono, iż czasza i stopa były odlewane oddzielnie. Na obwodzie czaszy nie zaobserwowano płaszczyzny podziału, co zadecydowało, iż symulacji zalewania dokonano, jak w przypadku dla dzwonu formowanego wzornikiem. Metodę tę opisał m.in. Mnich Teofil [97]. Wzornik

wykorzystano do wykonania rdzenia, na który nakładano model woskowy wraz z dekoracjami i liternictwem, a następnie przygotowywano formę zewnętrzną [1]. Symulację przygotowano na podstawie czaszy odwróconej (Rys. 8.30) rozpatrywanej w dwóch wariantach.

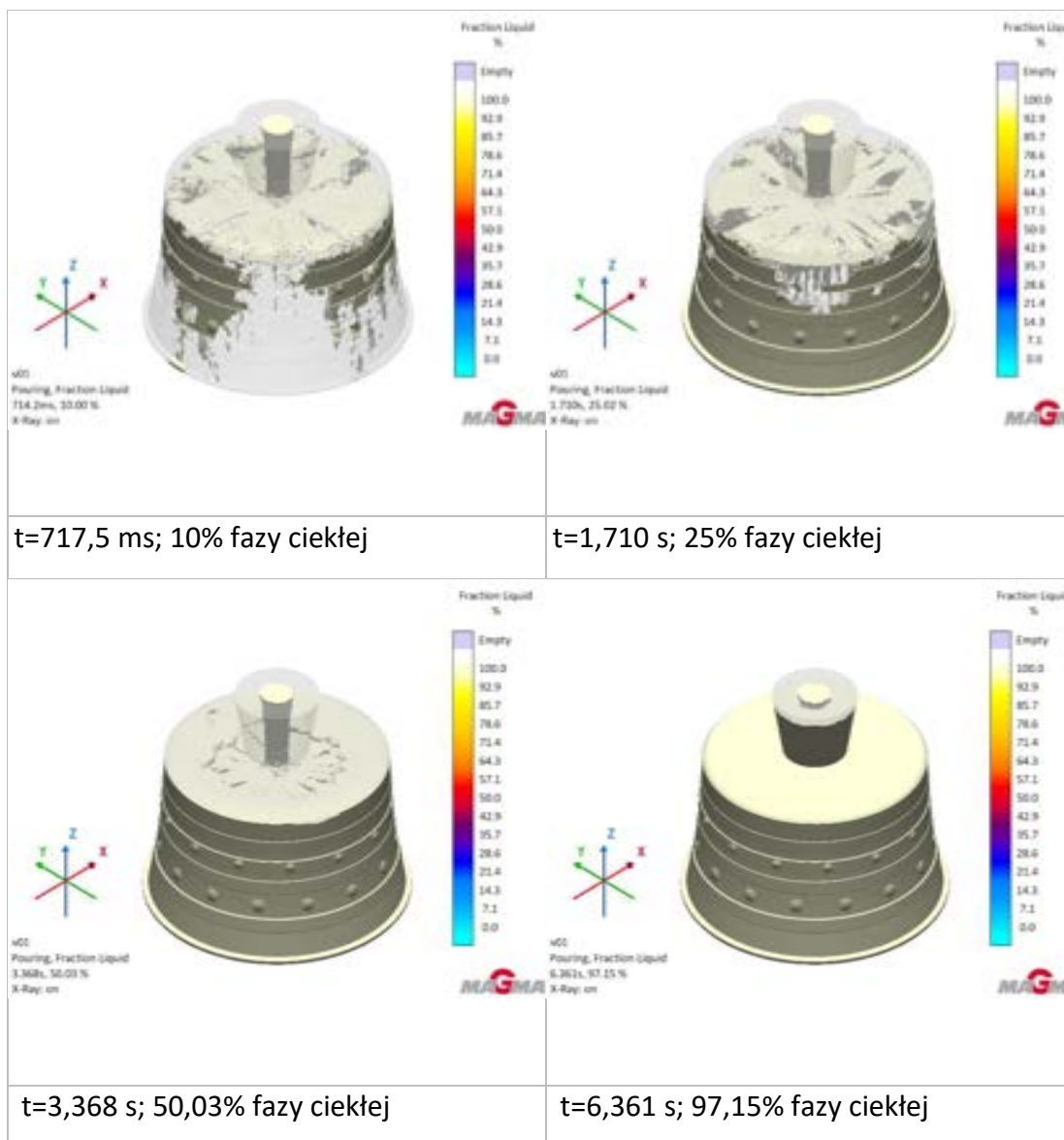
Wariant I

W symulacji zalewania zwrócono uwagę na sposób wypełnienia wnęki formy. Układ wlewowy zaproponowano pojedynczy i masywny (Rys. 8.30).



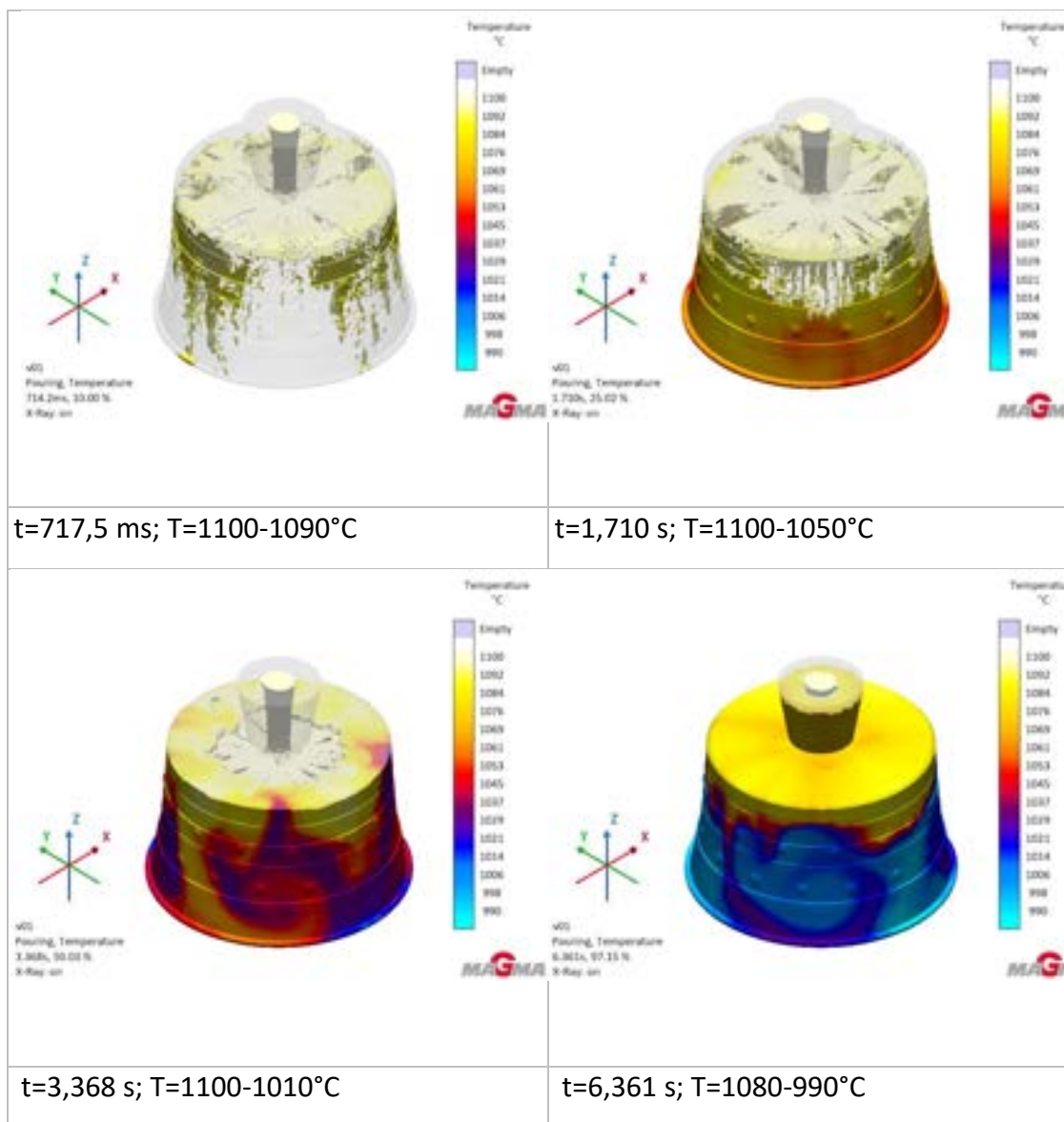
Rys. 8.30. Geometria czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie wraz z układem wlewowym

W tej konstrukcji układu wlewowego wnęka formy wypełniana jest równomiernie (promieniście) we wszystkich kierunkach. Po czasie 714 ms forma jest wypełniona ciekłym metalem w 10%, po 1,7 sekundzie w 25%, natomiast po czasie równym 3,37 sekundy wypełnienie wynosi 50% (Rys. 8.31). Czas zalewania formy czaszy chrzcielnicy został wskazany na podstawie symulacji na 6,4 sekundy.



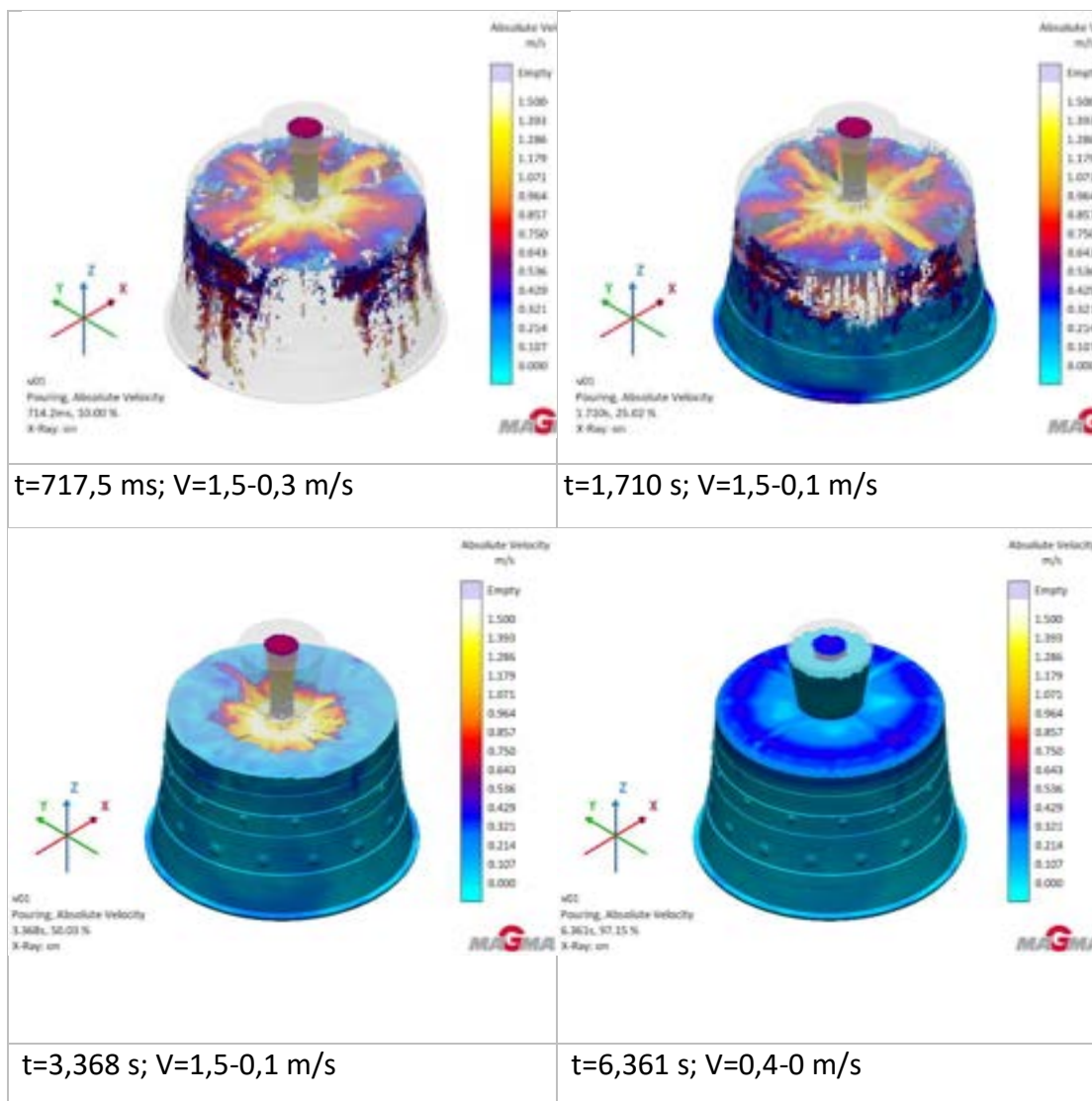
Rys. 8.31. Symulacja zalewanie czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Zawartość fazy ciekłej. Czas zalewania 6,4 sekundy

W kolejnej symulacji zwrócono uwagę na rozkład temperatury podczas zalewania, przy czym temperaturę zalewania założono na poziomie 1100°C (Rys. 8.32). Obniżenie temperatury do ok. 1050°C jest widoczne już przy 25% wypełnieniu wnęki formy. W połowie zalewania, po czasie ok. 3,4 sekund wyraźny spadek do temperatury ok. 990°C występuje w dolnych partiach czaszy chrzcielnicy. Na końcu zalewania tylko górne partie zachowują wysoką temperaturę, zbliżoną do temperatury zalewania.



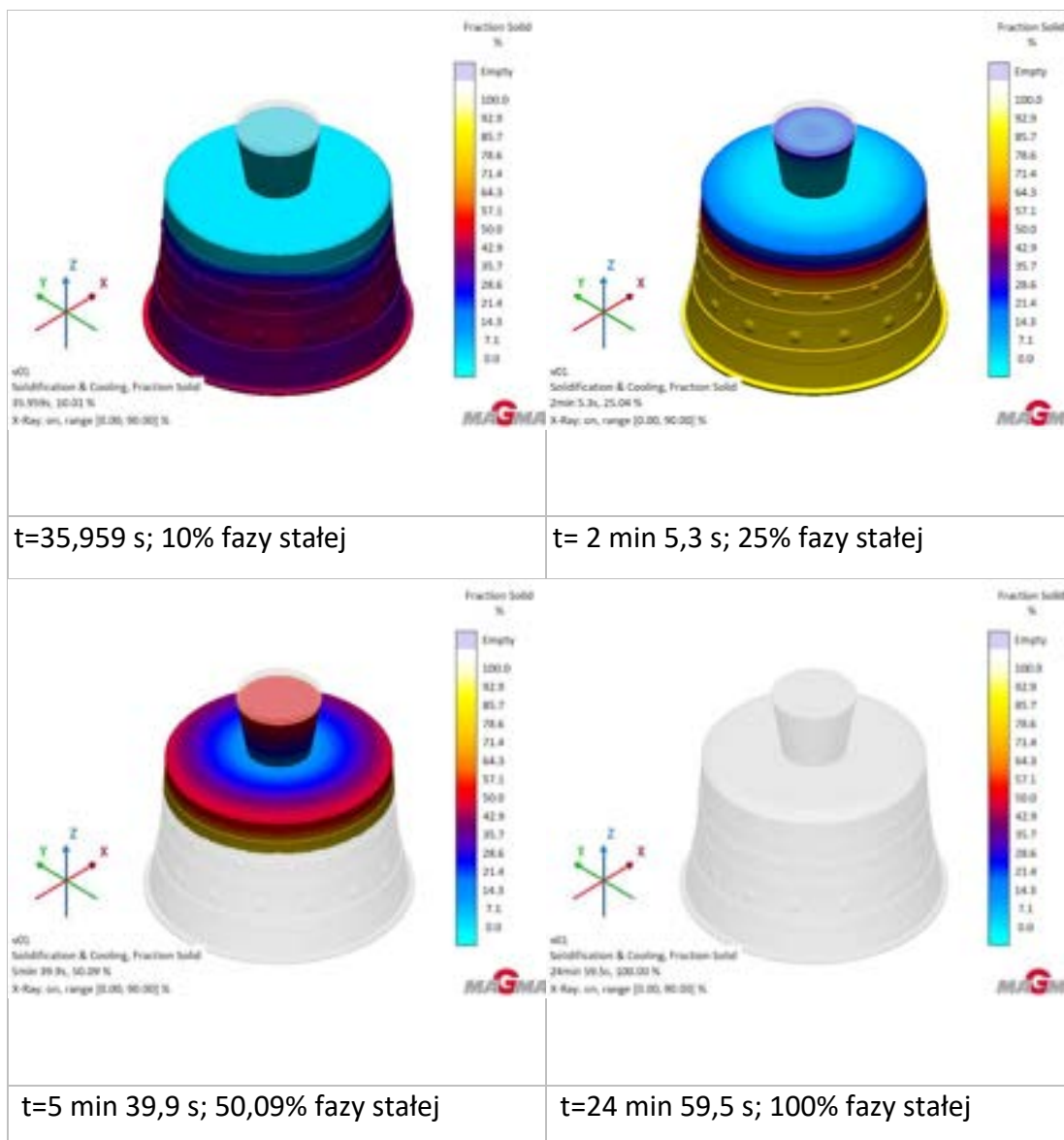
Rys. 8.32. Symulacja zalewanie czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie zalewania. Temperatura zalewania 1100°C . Czas zalewania 6,4 sekundy

W dalszych etapach symulacji zwrócono uwagę na szybkość wypełniania czaszy chrzcielnicy ciekłym stopem. Dane te uzyskano w kolejnych krokach (Rys. 8.33). Zwrócono uwagę na największą prędkość w początkowym etapie zalewania ($1,5 \text{ m/s}$), spadającą gwałtownie po dojściu do gwałtownego załamania bryły na krawędzi czaszy ($0,4 \text{ m/s}$).



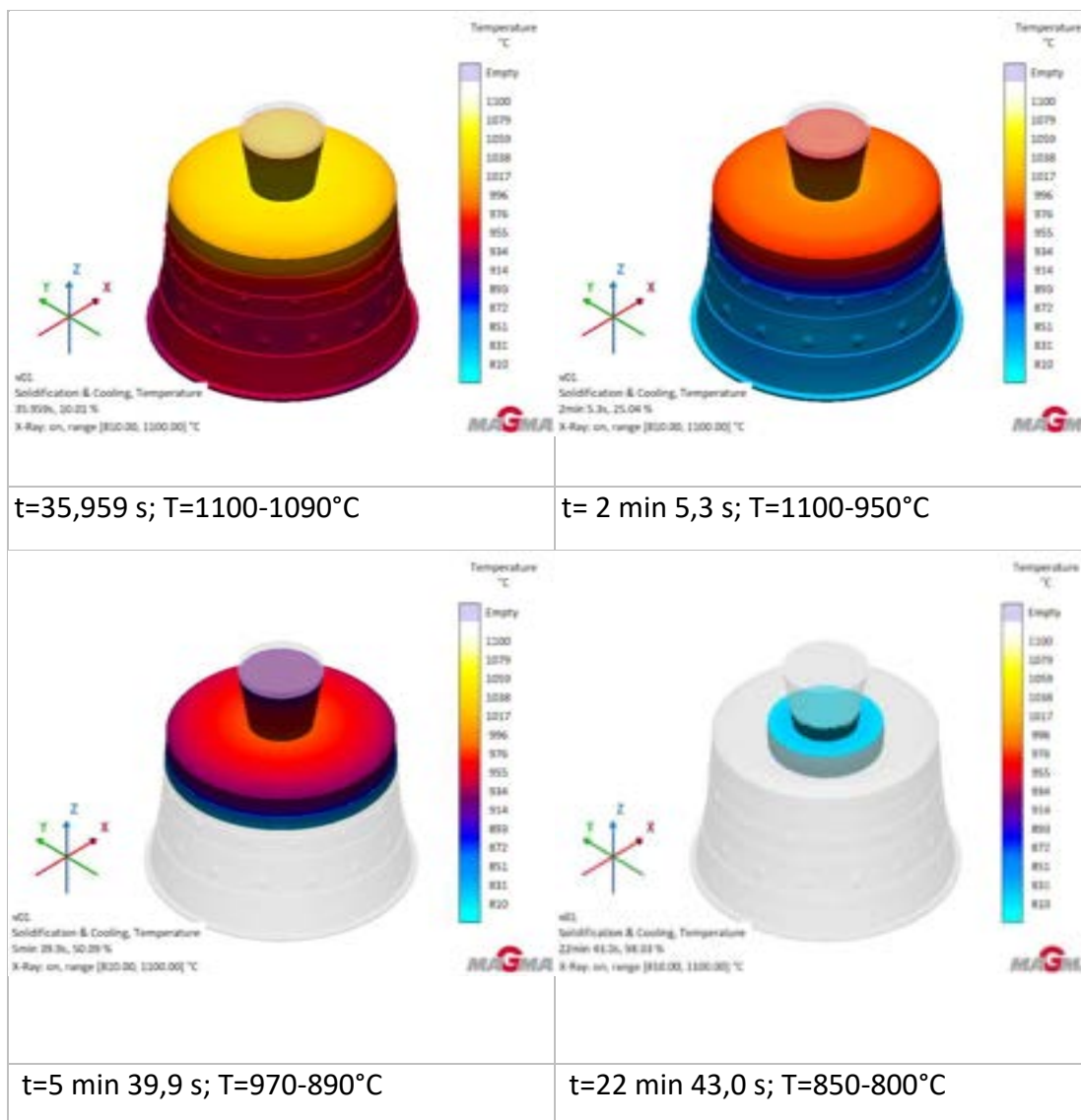
Rys. 8.33. Symulacja zalewanie czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Szybkość wypełniania wnętrza formy. Temperatura zalewania 1100°C. Czas zalewania 6,4 sekundy

W symulacji krzepnięcia zwrócono uwagę m.in. na zawartość fazy stałej (Rys. 8.34). I tak obecność 10% fazy stałej obserwujemy po ok. 36 sekundach procesu krzepnięcia. W dalszym ciągu 25 % fazy stałej pojawia się po 2,5 minucie, natomiast 50% po 5,4 minutach. Cały proces krystalizacji w objętości czaszy chrzcielnicy trwa 25 minut.



Rys. 8.34. Symulacja krzepnięcia czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Zawartość fazy stałej. Czas krzepnięcia 24 min 59,5 s.

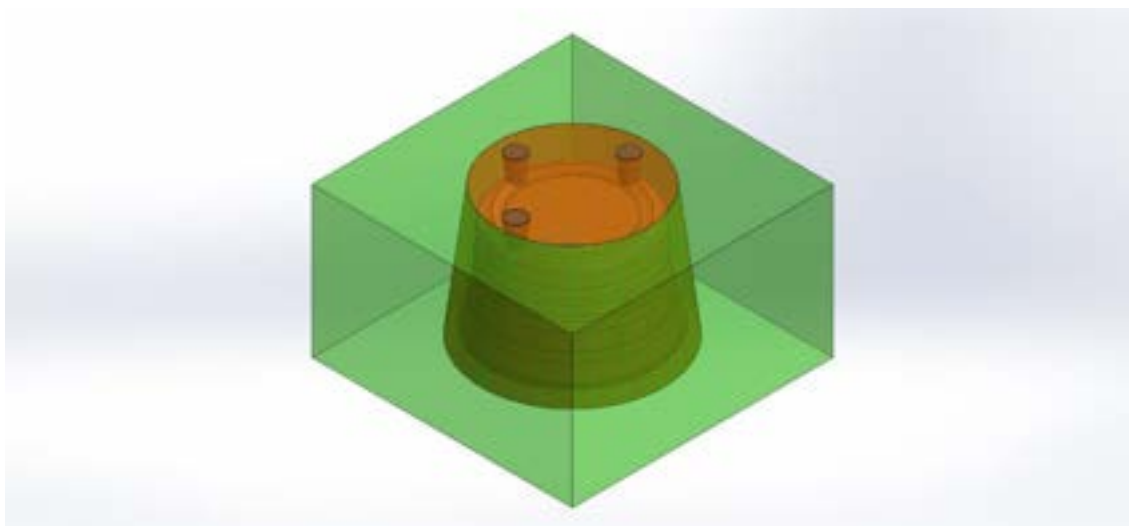
Dla procesu krzepnięcia istotny jest rozkład temperatury, który dla czaszy chrzcielnicy pokazano na rysunku 8.35. I tak krystalizacja, której początek wyznacza temperatura 829°C, rozpoczyna się w dolnych partiach chrzcielnicy, a kończy prawidłowo w najbliższym obszarze układu wlewowego i w samym układzie.



Rys. 8.35. Symulacja krzepnięcia czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie krzepnięcia. Temperatura zalewania 1100°C . Temperatura krzepnięcia 800°C . Czas krzepnięcia $24\text{ min }59,5\text{ s}$.

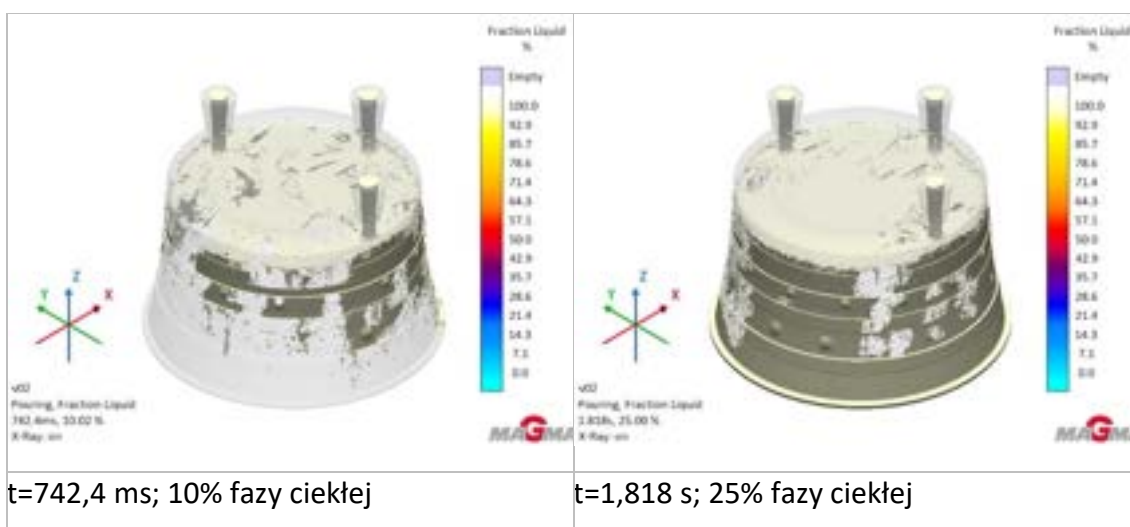
Wariant II

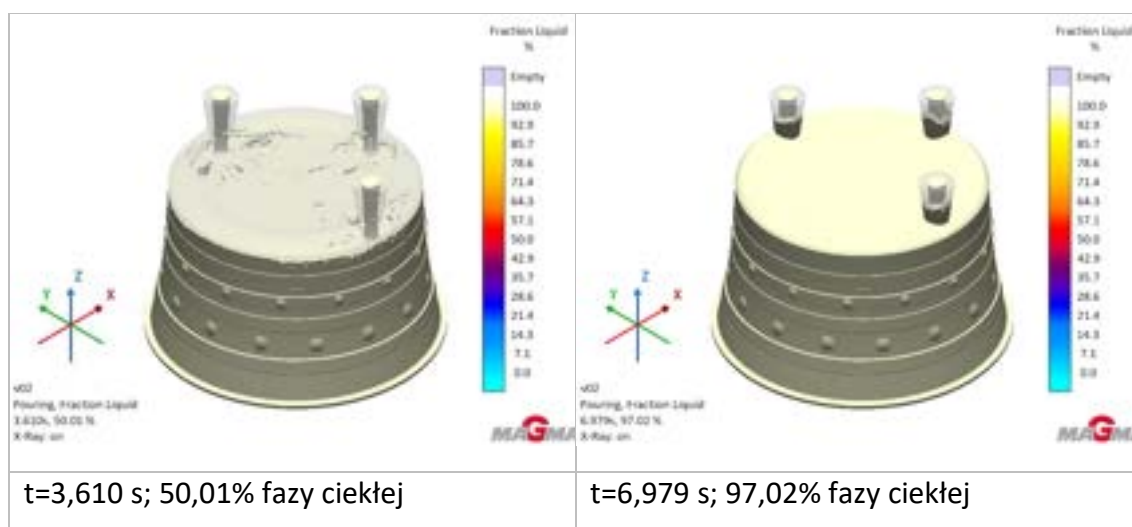
W wariantcie II układ wlewowy zaproponowano potrójny niesymetryczny (Rys. 8.36). Wzorem były pozostałości układu wlewowego widoczne na zewnętrznej stronie podstawy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana.



Rys. 8.36. Geometria czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie wraz z układem wlewowym niesymetrycznym potrójnym

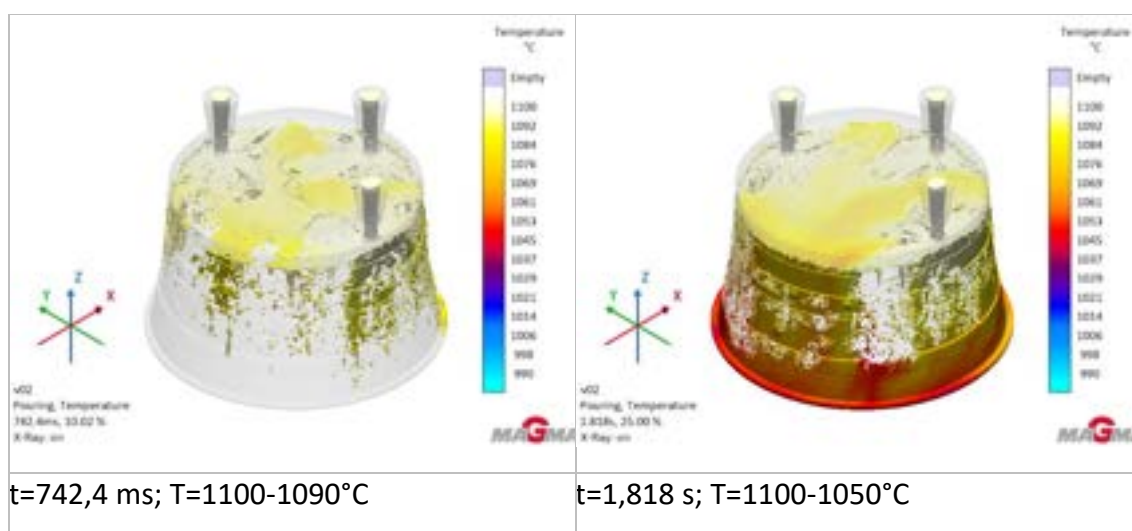
W tej konstrukcji układu wlewowego wnętrza formy wypełniana jest nierównomiernie, a przepływ każdej ze strug ciekłego stopu jest burzliwy. Również poziom metalu w formie podnosi się nierównomiernie, występuje zjawisko oderwania strugi i zjawisko mieszania się stopu w formie. Po 742,4 ms metal wciąż wpływa do formy turbulentnie, forma jest wypełniona ciekłym metalem w 10%, lecz poziom metalu w formie nie podnosi się. Po czasie 1,8 s metal podnosi się w formie, a forma jest wypełniona w 25%, natomiast po czasie równym 3,6 s wypełnienie wynosi 50% a stop sięga już górnej ścianki odlewu (Rys. 8.37). Czas zalewania formy czaszy chrzcielnicy został wyznaczony na podstawie symulacji i wynosi 7 sekund.

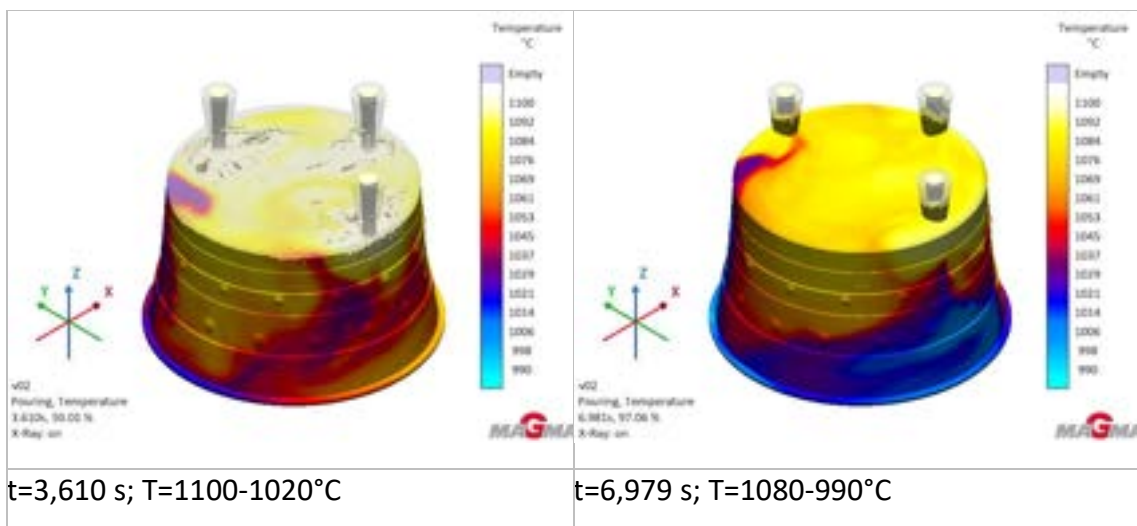




Rys. 8.37. Symulacja zalewanie czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Zawartość fazy ciekłej. Czas zalewania 7 sekund.

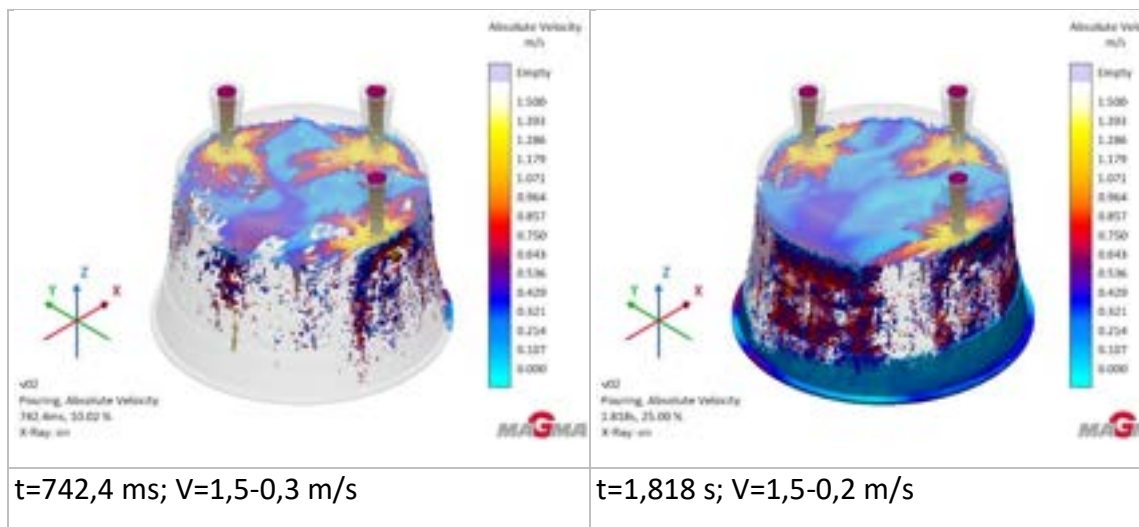
W kolejnej symulacji zwrócono uwagę na rozkład temperatury podczas zalewania, przy czym temperaturę zalewania założono na poziomie 1100°C (Rys. 8.38). Obniżenie temperatury w dolnych partiach odlewu do ok. 1050°C jest widoczne przy 25% wypełnieniu wnęki formy. W połowie zalewania, po czasie ok. 3,6 sekund utrzymuje się temperatura ok. 1030-1020°C, która występuje w dolnych partiach czaszy chrzcielnicy i na środku ścianki bocznej. Na końcu zalewania dolne partie wykazują temperaturę ok 1000°C, natomiast górne partie nadal zachowują wysoką temperaturę, zbliżoną do temperatury zalewania.

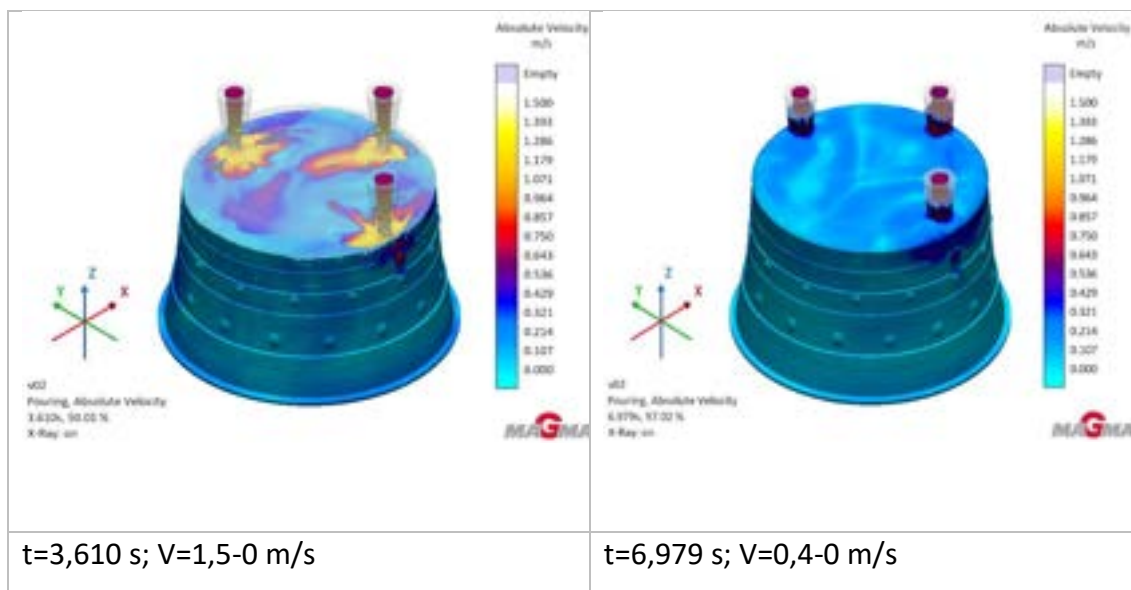




Rys. 8.38. Symulacja zalewanie czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie zalewania. Temperatura zalewania 1100°C. Czas zalewania 7 sekund

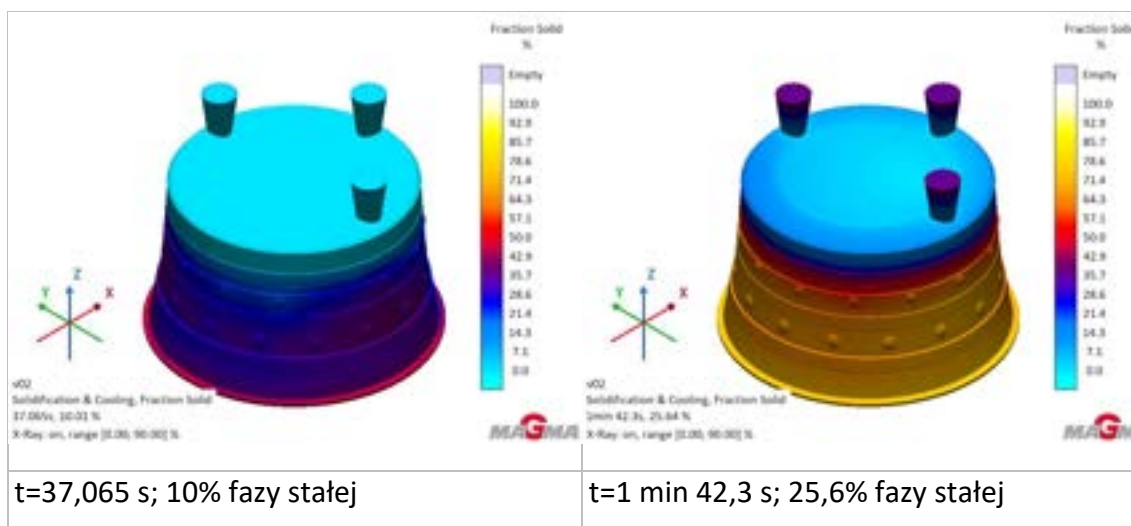
Na dalszych etapach analizowano szybkość wypełniania czaszy chrzcielnicy ciekłym stopem (Rys. 8.39). Zwrócono uwagę na największą prędkość w początkowym etapie zalewania (1,4 m/s), prędkość strugi po ściankach chrzcielnicy (0,5-0,6 m/s) przy równoczesnym bardzo wolnym podnoszeniu się metalu w formie (0,2-0,5 m/s).

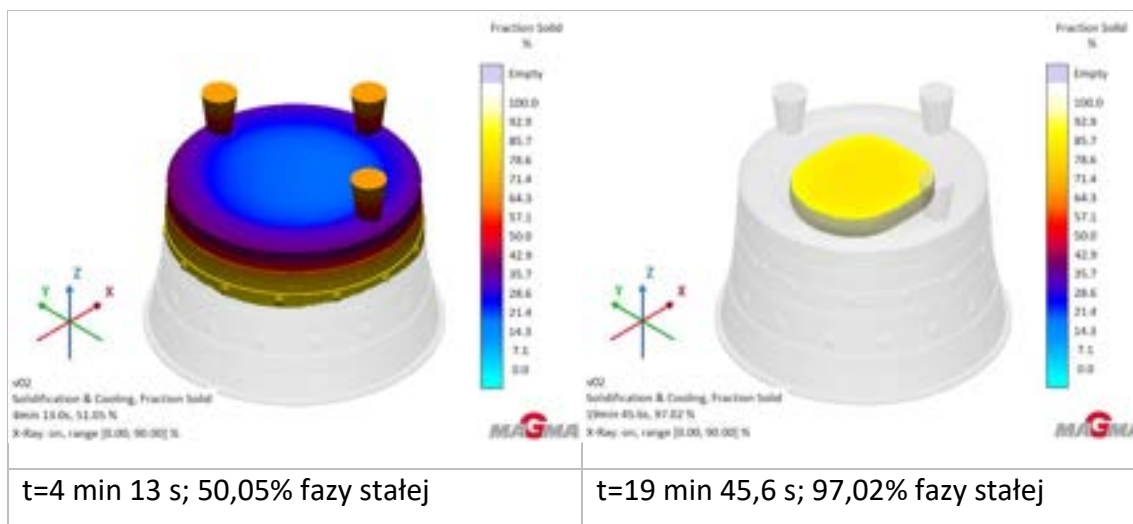




Rys. 8.39. Symulacja zalewanie czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Szybkość wypełniania wnętrza formy. Temperatura zalewania 1100°C. Czas zalewania 7 s.

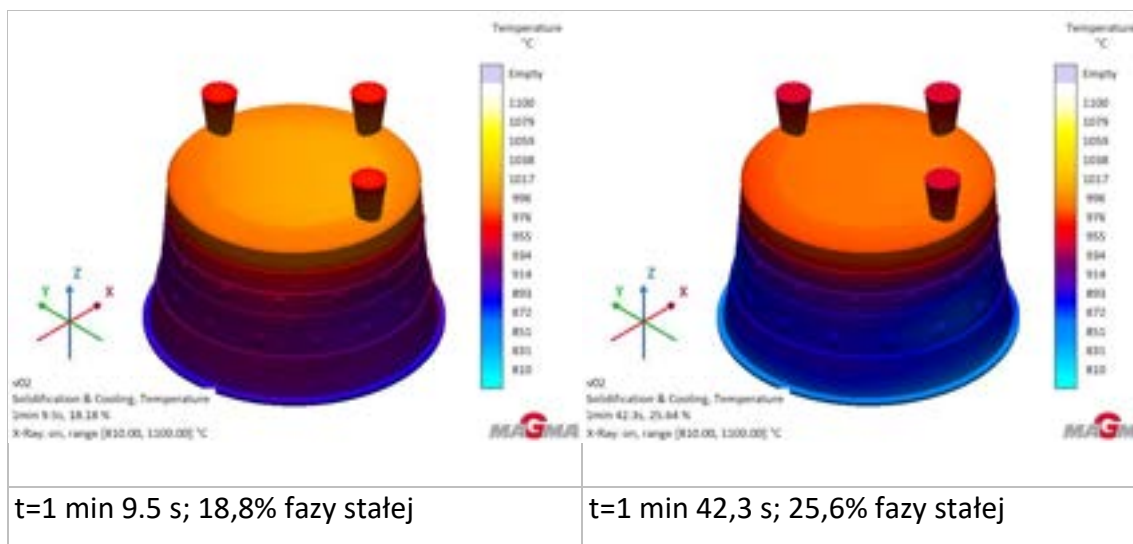
W symulacji krzepnięcia zwrócono uwagę m.in. na zawartość fazy stałej (Rys.8.40). I tak obecność 10% fazy stałej obserwujemy po ok. 37 sekundach procesu krzepnięcia. W dalszym ciągu 25 % fazy stałej pojawia się po 1 minucie i 40 sekundach, natomiast 50% po 4,13 minutach. Cały proces krystalizacji w objętości czaszy chrzcielnicy trwa 20 minut i 26 sekund. Ostatnia partia ciekłego metalu utrzymuje się w górnej części odlewu, gdzie po odwróceniu znajduje się dno czaszy chrzcielnicy.

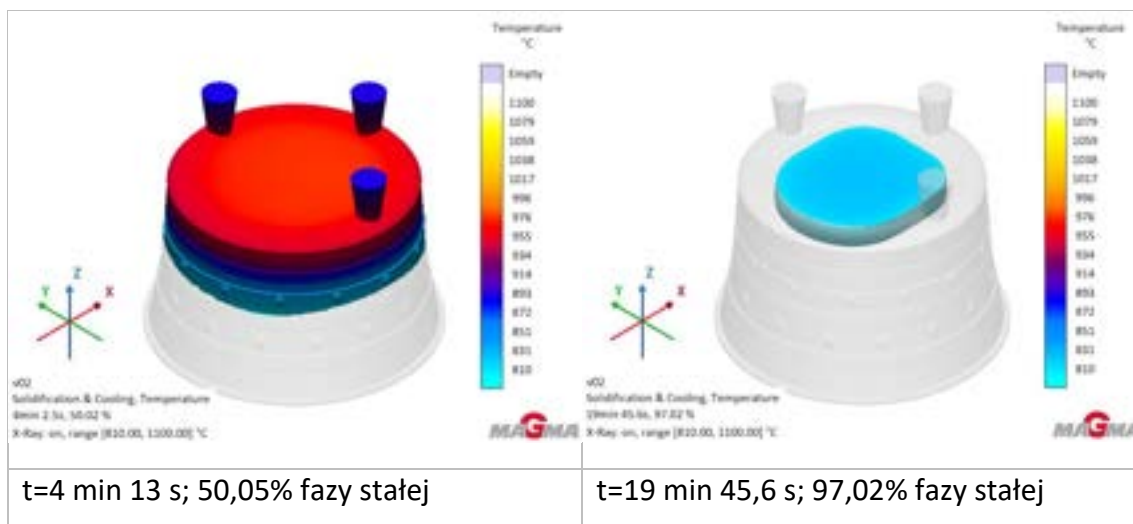




Rys. 8.40. Symulacja krzepnięcia czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Zawartość fazy stałej. Czas krzepnięcia 20 min 26 s.

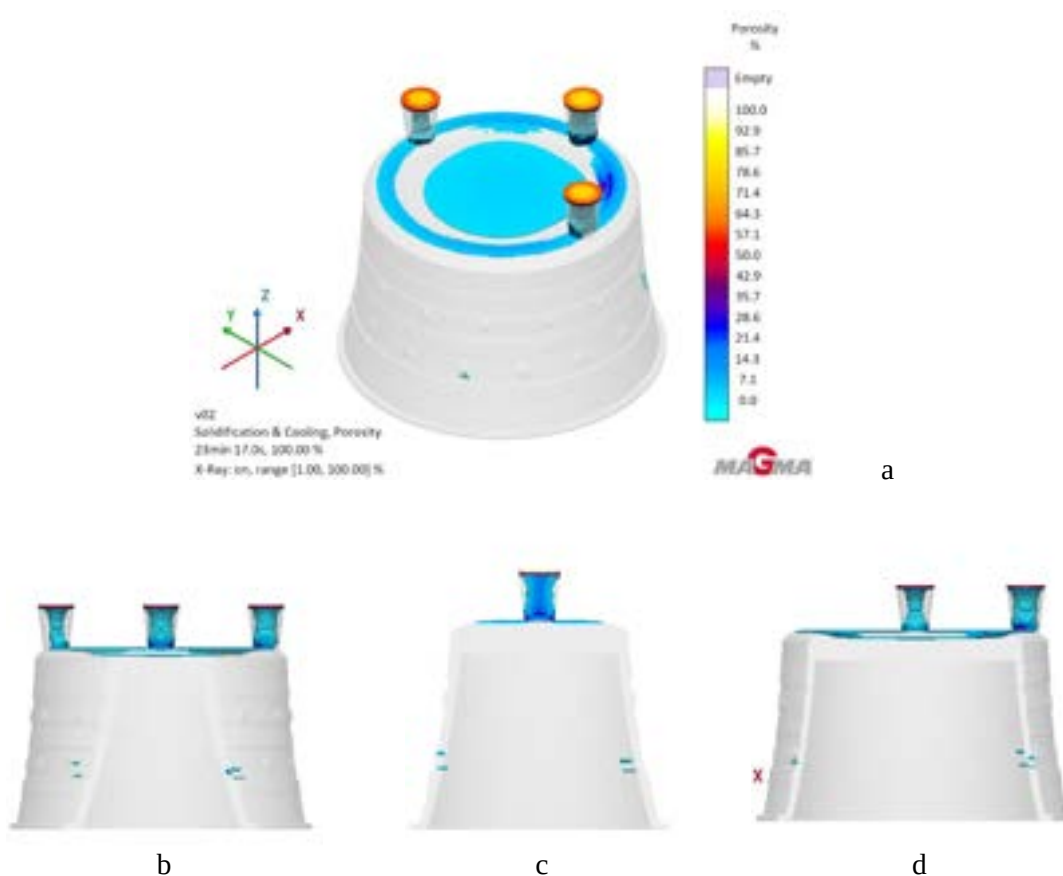
Rozkład temperatury dla czaszy chrzcielnicy pokazano na Rys. 8.41. Krystalizacja, rozpoczyna się w dolnych partiach chrzcielnicy, po upływie ok 1 min i 10 s, której początek wyznacza temperatura 829°C. Koniec krystalizacji związany jest z temperaturą 774°C. Dno chrzcielnicy krzepnie w sposób odizolowany, co może generować wady odlewów.





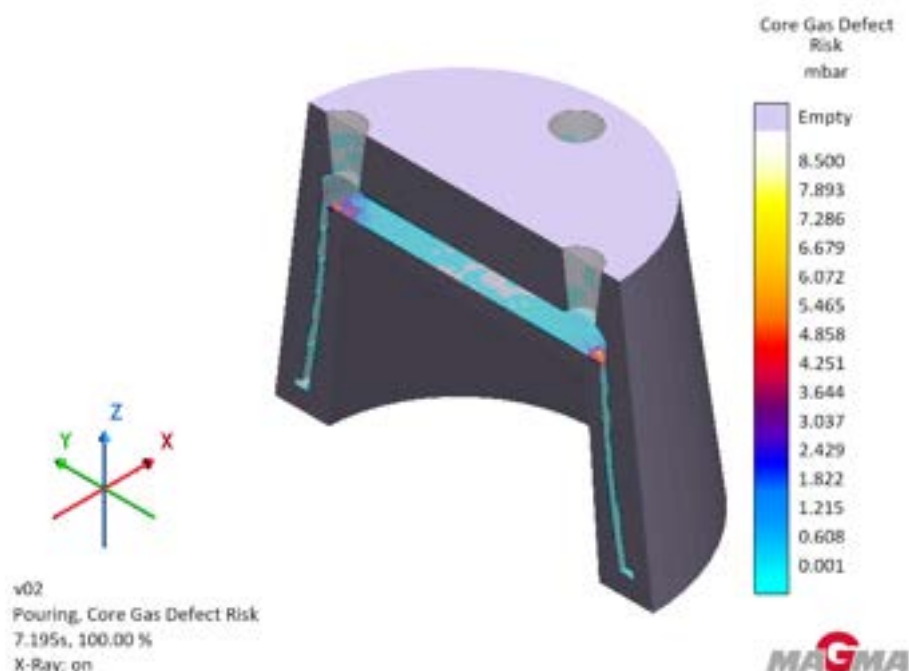
Rys. 8.41. Symulacja krzepnięcia czaszy chrzcielnicy w kościele Mariackim w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie krzepnięcia. Temperatura zalewania 1100°C. Temperatura krzepnięcia 829°C. Czas krzepnięcia 20 min 26 s.

Przy tej konstrukcji układu wlewowego występuje prawdopodobieństwo wystąpienia wad w górnej partii odlewu (Rys. 8.42) stanowiącego dno chrzcielnicy i ściankach bocznych.



Rys. 8.42. Prawdopodobny rozkład porowatości w odlewie czaszy chrzcielnicy w dnie i ściankach czaszy chrzcielnicy

Prawdopodobieństwo wystąpienia wad w odlewie czaszy chrzcielnicy związane jest z m.in. z gazowaniem rdzenia w czasie zalewania (Rys. 8.43).



Rys. 8.43. Występowanie defektów z powodu obecności gazów w rdzeniu czaszy chrzcielnicy

W wariancie I czas zalewania wynosił 6,4 sekundy, natomiast w 2 wariancie 7 sekund, czyli nieznacznie więcej. Odwrotnie natomiast czas krzepnięcia, który wg wariantu I wynosił 25 minut, natomiast wg II wariantu 20 minut i 26 sekund. W wariancie I nie występowały wady, natomiast w wariancie II wady koncentrowały się na dnie czaszy i ściankach bocznych. Na podstawie zachowanych śladów i analizy źródeł bardziej prawdopodobny wydaje się wariant II odlewania.

Podsumowanie

Badania chrzcielnicy w kościele Mariackim doprowadziły do szeregu istotnych wniosków. Na podstawie analizy składu chemicznego określono, że czasza i noga chrzcielnicy musiały zostać odlane osobno. Czaszę jak podają źródła, a potwierdzają obserwacje, formowano na rdzeniu wzornikiem tworząc model woskowy, a następnie zewnętrzną część formy z gliny, piasku i składników organicznych. Skład chemiczny czaszy wskazuje na brąz wysokocynowy o zawartości średniej 17,25 % cyny przy 74,9 % miedzi. Ołów w stopie czaszy znajduje się na poziomie 0,93%, co jest wartością zbyt

małą, aby uznać go za celowy dodatek stopowy. Zapewne został wprowadzony do stopu wraz ze złomem obiegowym brązu. Zwraca natomiast uwagę udział w stopie antymonu na poziomie 5,54 %. Ponadto występują obok niego: arsen (0,77 %), srebro (0,28 %), żelazo (0,17 %) i nikiel (0,14 %). Pierwiastki te pochodzą z rud miedzi i nie zostały usunięte w procesie metalurgicznym wytopu miedzi w procesie prażenia rudy [74]. Są poniekąd świadkami pochodzenia surowca i dowodem autentyczności badanego obiektu. Stop ten na podstawie badań nieniszczących i laboratoryjnych ma bardzo dobre właściwości mechaniczne i znakomitą leżność, dzięki dużej zawartości cyny i antymonu. Cyna w brązie znacznie zwiększa twardość i wytrzymałość na rozciąganie, poprawia leżność, obniża temperaturę topnienia stopu i poszerza zakres krystalizacji. Antymon, podobnie jak cyna, poprawia twardość stopu, zwiększa jego zakres krystalizacji i poprawia leżność. Można uznać więc stop, z którego odlano chrzcielnicę za materiał o bardzo dobrych właściwościach odlewniczych i mechanicznych, choć kosztowny ze względu na wysoką już w średniowieczu cenę cyny. Być może decydujący był tu prestiż odlania chrzcielnicy do dostojnej fary miejskiej na Rynku Głównym w Krakowie, a nie względy ekonomiczne.

Stopa chrzcielnicy różni się pod względem składu chemicznego nieznacznie od czaszy chrzcielnicy Mariackiej. Zawiera nieco więcej cyny, średnio 1,34 %; arsenu średnio 1,12 % oraz antymonu 0,49%. Pozostałe pierwiastki są na podobnym poziomie.

Zwrócono uwagę na widoczne w płaszczyźnie pionowej łączenie nogi chrzcielnicy. Zbadano element, który mógł być lutem i zweryfikowano jego skład chemiczny jako tożsamy ze stopą chrzcielnicy. Zatem noga chrzcielnicy nie była łączona z dwóch połówek, ale odlewana w formie dwuczęściowej z płaszczyzną podziału. Zgrubienie, który początkowo interpretowano jako lut okazało się wadą odlewniczą zwaną zalewką, występującą na płaszczyźnie podziału, w przypadku niedokładnego przylegania do siebie części formy.

Wady zauważono też na powierzchni odlewu w postaci niedokładnego odwzorowania i ornamentyki. Przyczyny tych wad można doszukiwać się w niezbyt precyzyjnie wykonanych modelach woskowych, naklejanych na woskowy płaszcz chrzcielnicy i być może niezbyt dokładnie wykonaną formę glinianą, której pierwsza warstwa powinna być drobnoziarnista i dokładnie wysuszona. Wady wewnętrzne widoczne w obrazach rentgenowskich cyfrowych potwierdzają szereg wad wewnętrznych w objętości odlewu.

Wady te mają charakter drobnych porowatości o charakterze gazowym i większych porowatości o charakterze skurczowym. Ich przyczyną może być niedostatecznie wysuszony gliniany rdzeń, jak i niecałkowicie wysuszona forma zewnętrzna. Po wytopieniu woskowego rdzenia forma powinna bowiem zostać wypalona dla usunięcia pozostałości wilgoci i uzyskania odpowiedniej ogniotrwałości. Wypalanie formy do temperatury 700°C pozwalało na usunięcie z jej wnętrza substancji lotnych, w tym pozostałości wosku, natomiast powyżej 700°C następowało nadtapianie cząsteczek gliny. Uzyskanie temperatury wypalania 1000°C pozwoliłoby na całkowite zestalenie się składników formy i zapewnienie jej wytrzymałości w wysokiej temperaturze.

Analiza termiczno-derywacyjna i proces modelowania termodynamicznego pozwoliły wyznaczyć charakterystyczne temperatury przemian. Po wyznaczeniu ścieżki krystalizacji stopu charakterystycznego dla chrcielnicy Mariackiej zauważono, iż występuje znaczna analogia w procesach krystalizacji – rzeczywistym i modelowanym. Początek temperatury krystalizacji wyznaczono 829°C, a koniec krystalizacji 774°C.

Symulacje pozwoliły zwizualizować i przeanalizować proces zalewania i krzepnięcia chrcielnicy w dwóch wariantach różniących się sposobem doprowadzenia metalu do formy. Przeanalizowano zarówno równomierne, jak i turbulentne wypełnianie wnęki formy. Całkowity czas wypełnienia wnęki formy określono na 6,4-7 sekund, natomiast czas krystalizacji czaszy chrcielnicy na 20,26-25 minut. Krystalizacja rozpoczynała się w dolnej partii odlewu, a kończyła w obszarze układu wlewowego lub w obszarze dna czaszy chrcielnicy. Wskazano prawdopodobieństwo i obszary pojawiania się wad. Wady czaszy chrcielnicy mogą być związane zarówno z konstrukcją układu wlewowego, możliwością gazowania rdzenia, jak i zagazowaniem samego metalu. Biorąc pod uwagę porowatości na ściankach odlewu, których nie wykazały symulacje, źródłem widocznych wad chrcielnicy może być niedoskonałe przygotowanie ciekłego stopu lub niedostateczne wysuszenie formy odlewniczej.

Po wystudzeniu formy, formę glinianą rozbijano i usuwano układ wlewowy. Zewnętrzną część chrcielnicy oczyszczano z pozostałości masy i obrabiano. Czaszę odwracano i ustawiano na stopie, nie łącząc tych elementów w jedną całość.

8.2. Chrzcielnica z kościoła Św. Krzyża

Przedmiotem badań była gotycka chrzcielnica z XV wieku, którą zdobią wypukło rzeźbione postacie świętych (Rys. 8.44-8.46). Jak potwierdziły poniższe badania została odlana z brązu w 1423 roku przez Jana Freudenthala, ludwisarza krakowskiego, według modeli przygotowanych przez mistrza Jakuba [98]. Tylko czasza chrzcielnicy zachowała się oryginalna, wysoka na 40 cm, zwężająca się ku dołowi, posiada górną średnicę wynoszącą 64 cm i dolną 44 cm. Zostały na niej przedstawione następujące postacie i wydarzenia: Adam i Ewa, Zwiastowanie, Chrystus Ukrzyżowany, św. Barbara, św. Katarzyna, św. Dorota (?), św. Agata (?), św. Maciej, św. Tomasz, św. Jerzy, św. Piotr i Paweł oraz godło zakonu duchaków. Chrzcielnica stoi na neogotyckiej podstawie z 2 poł. XIX wieku, która nie została wytypowana do badań ze względu na jej znacznie późniejsze pochodzenie [94-95].

O samym Freudentalu wiemy, że prowadził ludwisarnię w Krakowie przy ul. Poselskiej. W dokumentach wymieniony był jako rusznikarz i ludwisarz. Jego nazwisko odnajdujemy na chrzcielnicy w kościele św. Krzyża, ale także na dzwonie z r. 1438 zwanym „Półzygmunt” w kościele Mariackim [98].



Rys. 8.44. Chrzcielnica z kościoła św. Krzyża [Fot. A. Mikołajska]



Rys. 8.45. Dekoracja czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża w Krakowie [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.46. Dekoracja czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża w Krakowie [Fot. A. Garbacz-Klempka]

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

W pierwszej kolejności dokonano analizy składu chemicznego czaszy chrzcielnicy. Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii. Wyniki zostały przedstawione w tabeli 8.10.

Tab. 8.10. Wyniki pomiarów czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża (% mas.)

Obszar pomiaru	Zawartość pierwiastków (%)							
	Cu	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb
czasza dół	74,64	3,08	5,79	3,26	1,49	0,20	8,00	3,54
czasza góra	71,92	3,31	7,41	3,48	1,27	0,28	8,01	4,33

Na podstawie badań stwierdzono, że chrzcielnica została odlana z brązu wieloskładnikowego o średniej zawartości cyny na poziomie 3,20 %, średniej zawartości ołowiu na poziomie 6,60 % i arsenu na poziomie 8 %; przy średnim udziale 73,28 % miedzi. Pozostałymi pierwiastkami zidentyfikowanymi w czaszy chrzcielnicy były: antymon (średnio 3,94 %), nikiel (średnio 3,37 %), srebro (średnio 0,24 %) i żelazo (średnio 1,38 %).

Analiza struktury na podstawie zdjęć rentgenowskich

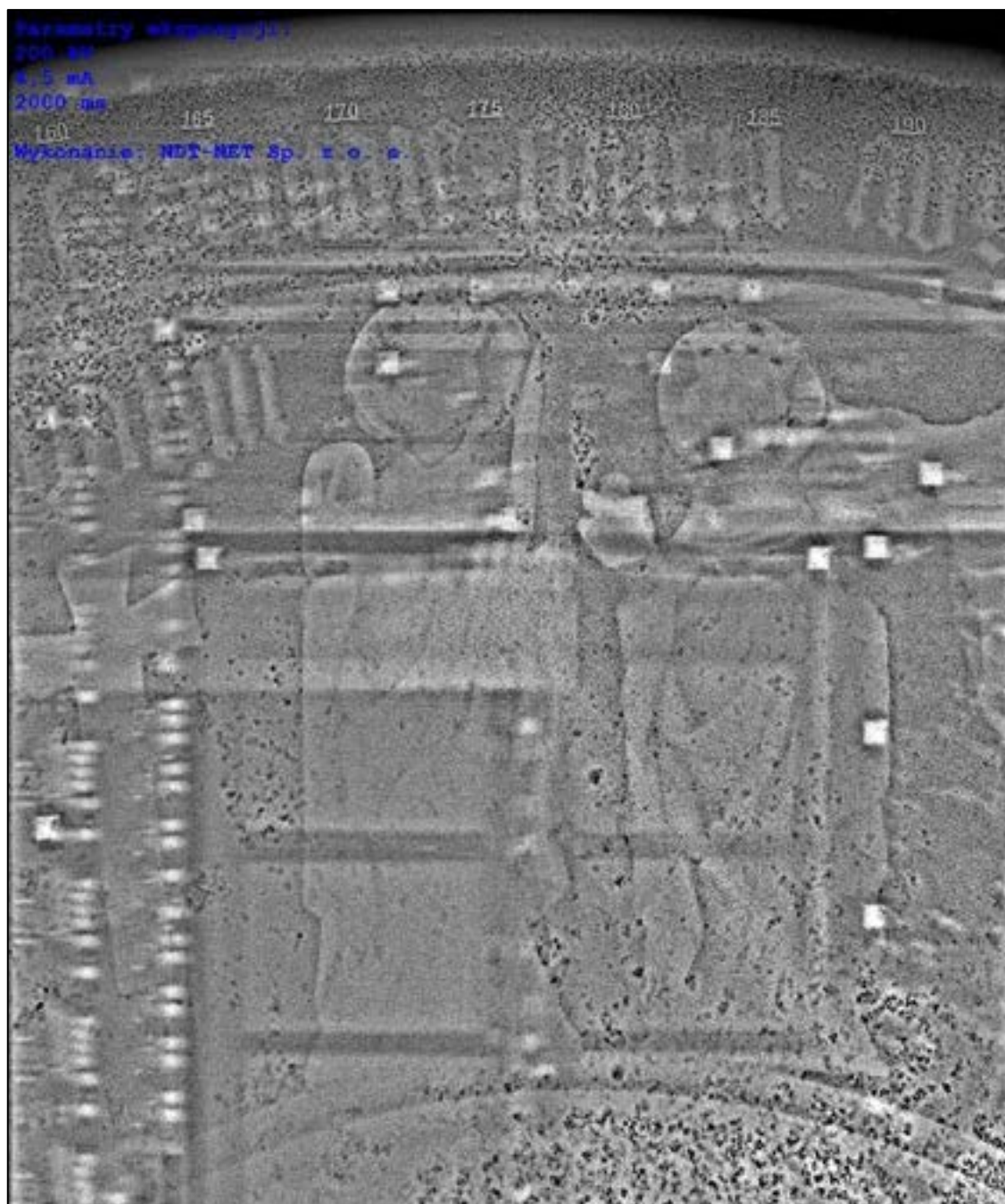
Badania radiograficzne, biorąc pod uwagę ich technikę wykonania, możliwe były do zrealizowania tylko w przypadku części obejmującej czaszę chrzcielnicy (Rys. 8.47-8.48.). Wyniki badań otrzymano w postaci radiogramów, obrazów uzyskanych z wykorzystaniem zjawiska różnego pochłaniania promieniowania rentgenowskiego przez różne materiały. Zastosowano następujące parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA. Kolejne obrazy zestawiono na rysunkach 8.49-8.54.



Rys. 8.47. Chrzcielnica z kościoła św. Krzyża z układem pomiarowym lampy i detektora [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.48. Chrzcielnica z kościoła św. Krzyża z zaznaczonym strzałką obszarem ekspozycji na promieniowanie [Fot. A. Mikołajska]



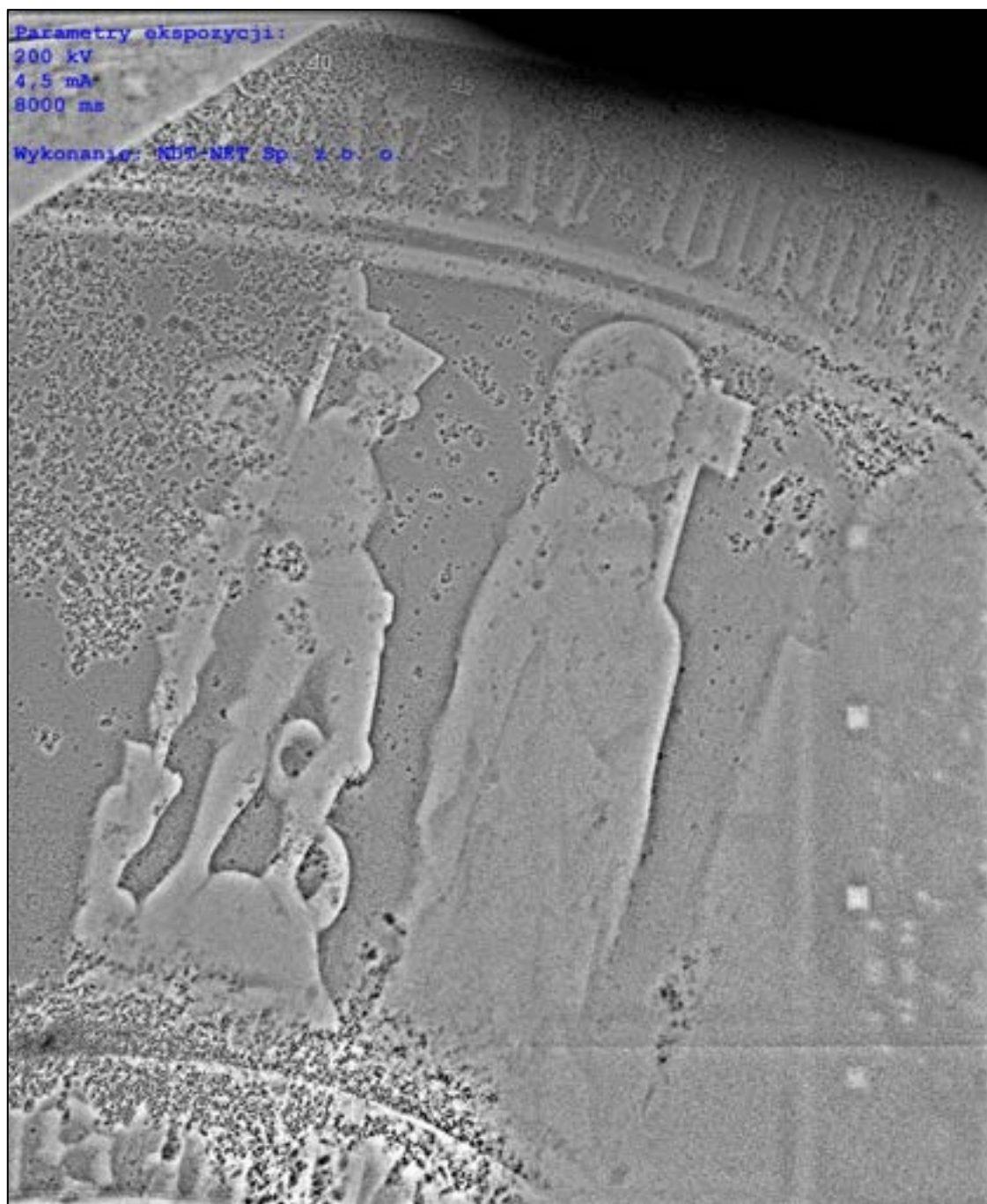
Rys. 8.49. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms



Rys. 8.50. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 4000 ms



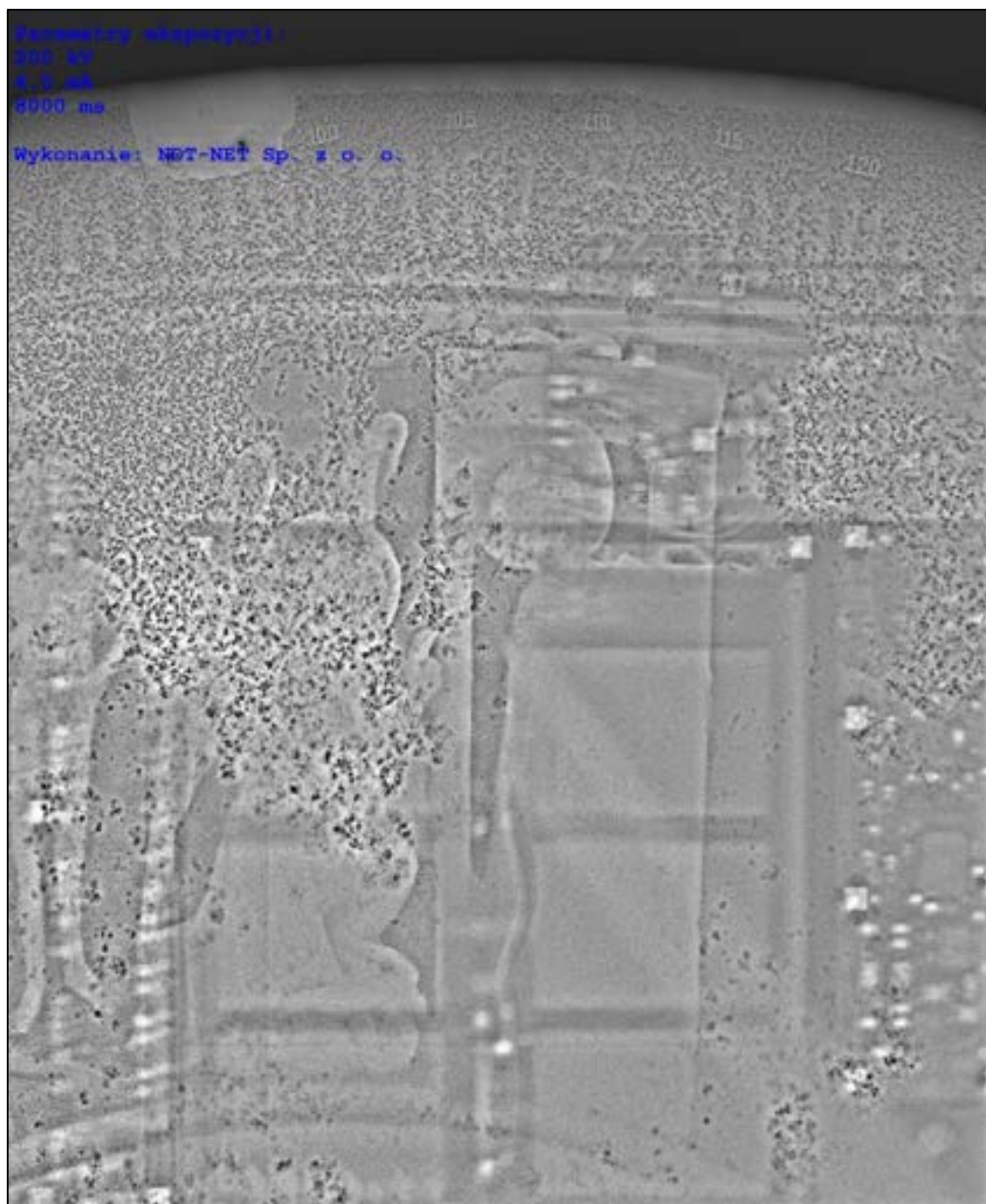
Rys. 8.51. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.52. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.53. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.54. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms

Badania metodą defektoskopii rentgenowskiej wykazały szereg wad wewnętrznych występujących w chrzcielnicy. Były to głównie liczne drobne i mocno skupione porowatości skurczowe i gazowe występujące w górnej i dolnej (przy dnie) części czaszy chrzcielnicy. Zauważyć można również nieliczne porowatości, głównie rozproszone, występujące w środkowej części czaszy chrzcielnicy.

Badanie grubości ścianek chrzcielnicy z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

Chrzcielnicę zbadano pod względem grubości ścianki (Tab. 8.11).

Tab. 8.11. Zestawienie grubości ścianek chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 36

Miejsce pomiaru	Grubość [mm]
czasza góra	22,0
czasza góra	22,5
czasza dół	24,0
czasza dół	24,5

Wyniki badań wskazały, iż grubość ścianki czaszy chrzcielnicy była dość duża i wynosiła 22,0-24,5 mm (Tab. 8.11). Zauważono przy tym większą grubość w obszarze dolnej części chrzcielnicy 24,0 -24,5 mm i mniejszą w górnej części 22,0-22,5. Wahania grubości ścianki, mogą też świadczyć o lokalizacji w tych obszarach wad wewnętrznych co pokrywa się z wynikami z badań radiologicznych.

Badanie twardości chrzcielnicy z wykorzystaniem twardościomierza EQUOTIP 550 – metoda dynamiczna (sonda Leeb D)

Dla chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża przeprowadzono badania twardości metodą dynamiczną z wykorzystaniem sondy Leeb D, Wyniki zestawiono w tabeli (Tab. 8.12).

Tab. 8.12. Wyniki pomiaru twardości wnętrza chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża

Miejsce pomiaru	Wartość danego pomiaru [HB]
Wnętrze chrzcielnicy	114,9

Wartości twardości chrzcielnicy określono jako średnie, wynoszące 114,9 HB we wnętrzu chrzcielnicy.

Podsumowanie

Na podstawie analizy makroskopowej zwrócono uwagę na rozbudowane i precyzyjnie wykonane dekoracje pełne subtelnych szczegółów. Obserwacja krawędzi dekoracji pozwoliła na wysunięciu wniosków o wykonaniu ich na podstawie woskowych modeli,

są bowiem częściowo zatarte, prawdopodobnie pod wpływem temperatury. Technologia odlewania czaszy była więc taka sama jak w przypadku chrzcielnicy z kościoła Mariackiego, jednak w tym przypadku czasza miała nieco inny kształt, a dekoracje pokrywały całe boki chrzcielnicy. Podobnie precyzyjnie na podstawie modeli woskowych zostało oddane liternictwo. Czasza nie ma płaszczyzny podziału co oznacza, że formowana była z wykorzystaniem wzornika. Badania składu chemicznego wykazały, że chrzcielnica została odlana z brązu wieloskładnikowego o zawartości 3,20 % cyny, 6,60 % ołowiu i 8% arsenu, 3,9% antymonu i 3,4% niklu, przy udziale miedzi 73,28 %. Na twardość stopu, którą określono na 114,9 HB wpłynęła oprócz cyny zawartość naturalnych dodatków stopowych m.in. antymonu i niklu. Arsen i antymon poprawiają również leżność stopu.

Badania defektoskopowe ujawniły wady wewnętrzne w postaci mocno skoncentrowanych porowatości występujących w górnej i dolnej części czaszy chrzcielnicy. Zauważyć można również nieliczne porowatości, występujące w środkowej części czaszy chrzcielnicy. Przyczyny ich można szukać w konstrukcji układu wlewowego, nie do końca wysuszonej formy czy rdzenia lub też zagazowanego ciekłego metalu.

Grubość ścianki czaszy chrzcielnicy wynosiła 22,0-24,5 mm.

8.3. Chrzcielnica z kościoła Św. Szczepana

W latach 1933–1938 wybudowano przy ul. Sienkiewicza 19 nowy kościół pod wezwaniem św. Szczepana, do którego przeniesiono siedzibę parafii z kościoła karmelitów. Znalazły się tam też niektóre przedmioty z pierwotnej świątyni. Jednym z cennych zabytków była gotycka chrzcielnica z 1425, która jak głosi inskrypcja została ufundowana przez ówczesnego proboszcza, ks. Stanisława Roya [99]. Chrzcielnica reprezentuje typ kielichowy o kolistej, płaskiej stopie (Rys. 8.55-8.56). Jest wysoka na 98 cm. Czasza chrzcielnicy jest okrągła, równomiernie rozchylająca się ku górze. Jej górna średnica wynosi 60cm, a dolna 40cm. Charakteryzuje się bogatym zdobieniem (Rys.8.56).



Rys. 8.55. Chrzcielnica z kościoła św. Szczepana [Fot. A. Mikołajska]



Rys. 8.56. Czasza chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana po demontażu na potrzeby badań [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.57. Dekoracja chrzcielnicy w kościele św. Szczepana [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.58 Dekoracja chrzcielnicy w kościele św. Szczepana [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.59. Czasza chrzcielnicy w kościele św. Szczepana, ślad po układzie wlewowym [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.60. Czasza chrzcielnicy w kościele św. Szczepana, wady powierzchni [Fot. A. Garbacz-Klempka]

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

W pierwszej kolejności dokonano analizy składu chemicznego czaszy i stopy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (Rys. 8.61). Wykonano 64 pojedyncze pomiary w różnych obszarach chrzcielnicy, a wyniki zostały przedstawione w tabeli 8.13.



Rys. 8.61. Czasza chrzcielnicy w kościele św. Szczepana w trakcie analizy składu chemicznego metodą XRF [Fot. A. Garbacz-Klempka]

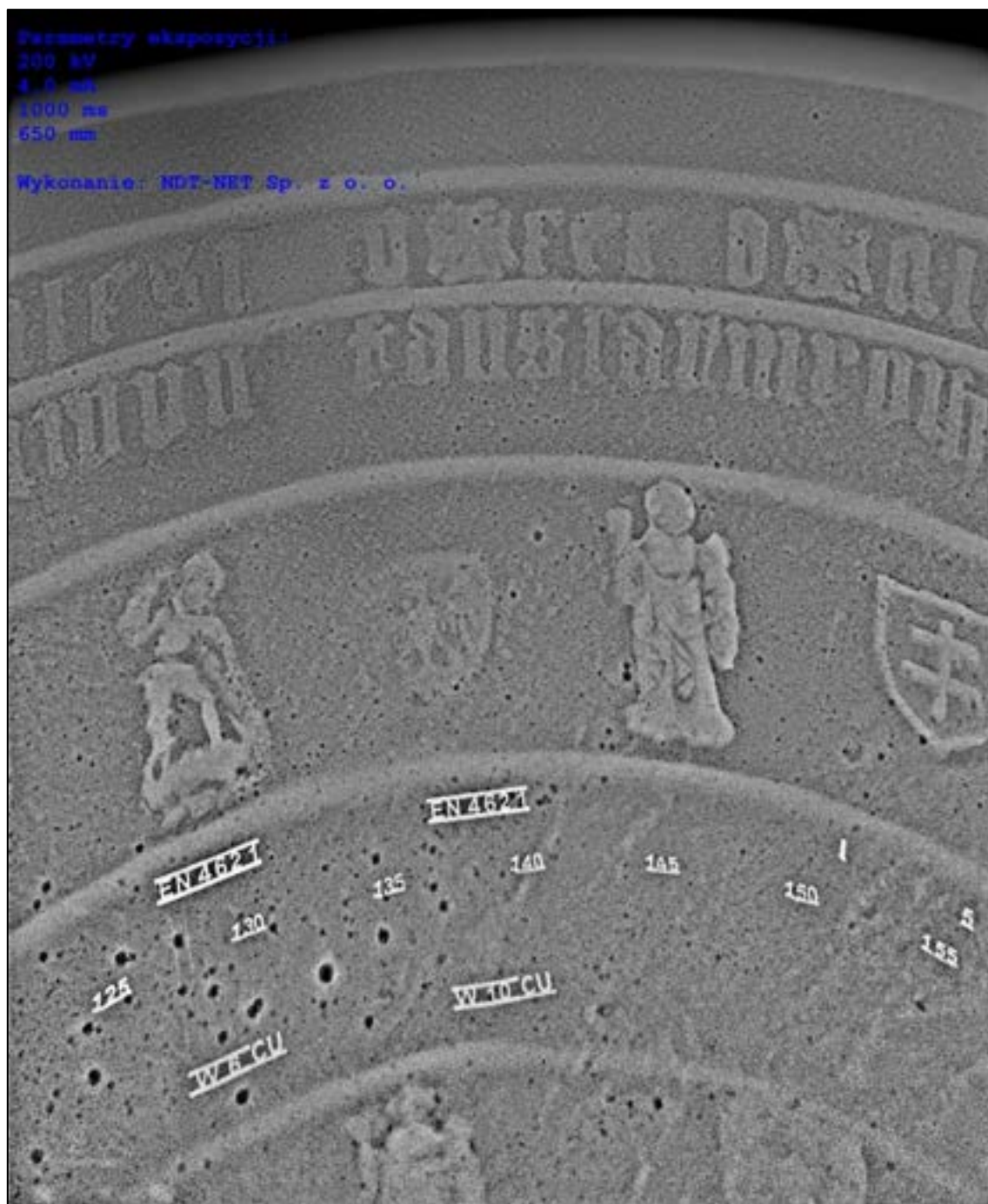
Tab. 8.13. Wyniki pomiarów chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana (% mas)

Obszar pomiaru	Zawartość pierwiastków (%)								
	Cu	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Zn
czasza 1	76,71	13,55	2,19	0,59	0,55	0,16	1,44	4,81	0,00
czasza 2	76,63	13,57	2,38	0,59	0,40	0,14	1,47	4,83	0,00
czasza 3	76,69	13,84	1,94	0,60	0,24	0,12	1,32	5,26	0,00
czasza wewnątrz	78,03	13,10	1,80	0,57	0,28	0,16	1,32	4,70	0,04
czasza dno naprawa zewn.	62,11	20,40	4,65	0,44	0,14	0,15	1,39	7,44	3,28
czasza dno naprawa wewnątrz	65,87	19,00	4,91	0,40	0,15	0,15	1,19	6,29	2,05
stopa przód 1	86,04	3,90	2,46	0,84	0,17	0,19	2,00	4,35	0,03
stopa przód 2	83,25	4,38	3,32	0,98	0,33	0,21	2,40	5,13	0,00
stopa tył 1	84,79	4,26	2,70	0,82	0,16	0,16	2,20	4,88	0,04
stopa tył 2	81,74	5,35	3,60	0,95	0,37	0,18	2,48	5,33	0,00

Na podstawie badań stwierdzono, że chrzcielnica została odlana z brązu cynowego, o dość wysokiej zawartości cyny, który w obszarze czaszy wynosił 13,10-13,84 % przy udziale 76,63-78,03 % miedzi i 1,80-2,38 % ołowiu. Pozostałymi pierwiastkami zidentyfikowanymi w czaszy chrzcielnicy były: antymon (4,70-5,26 %), arsen (1,32-1,37 %), srebro (0,12-0,16 %), żelazo (0,24-0,55 %) i nikiel (0,57-0,60 %). Podstawa chrzcielnicy została odlana z brązu wieloskładnikowego o niskiej zawartości cyny na poziomie 3,90 - 5,35 %, niskiej zawartości ołowiu na poziomie 2,70 % i arsenu na poziomie 2,0 - 2,48 %; przy znacznym udziale 81,74 - 86,04 % miedzi. Pozostałymi pierwiastkami zidentyfikowanymi w czaszy chrzcielnicy były: antymon (4,35 - 5,33 %), srebro (0,16 - 0,21 %), żelazo (0,16 - 0,37 %) i nikiel (0,82 - 0,98 %). Największe różnice występują jednak w obszarze obejmującym naprawę chrzcielnicy, który został uzupełniony fragmentem z brązu cynowego o wysokiej zawartości cyny, który w tym fragmencie wynosił 19,00 - 20,40 % przy niskim udziale 62,11 - 65,87 % miedzi i 4,65 - 4,91 % ołowiu. Pozostałymi pierwiastkami zidentyfikowanymi w czaszy chrzcielnicy były: antymon (4,70 - 7,44 %), srebro (0,15 %), żelazo (0,14 - 0,15 %) i nikiel (0,40 - 0,44 %). We fragmencie obejmującym naprawę został również zidentyfikowany cynk (2,05 - 3,28%). Różnice składu chemicznego świadczą o tym, iż czasza i stopa były odlewane oddzielnie.

Analiza struktury na podstawie zdjęć rentgenowskich

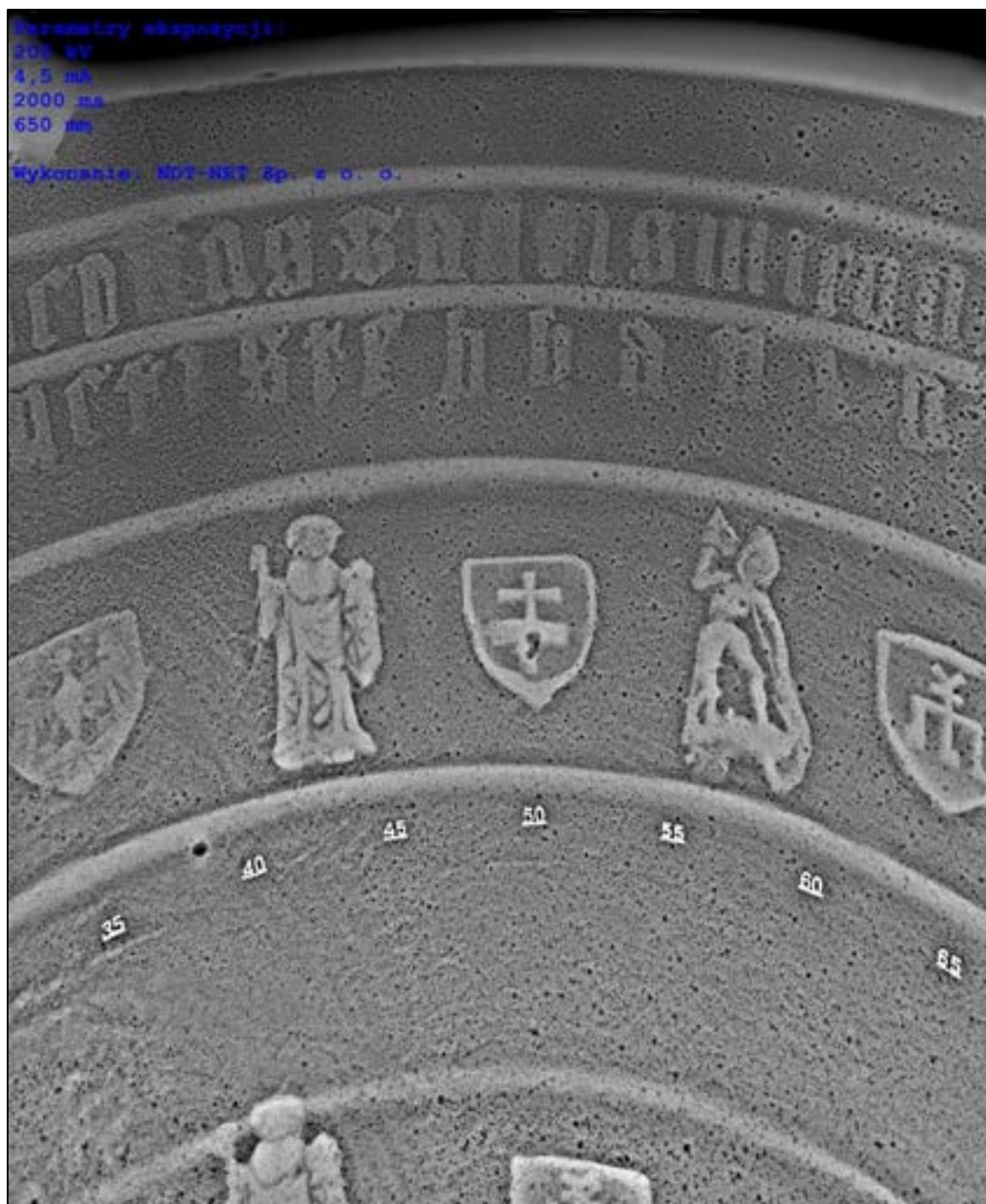
Badania radiograficzne, biorąc pod uwagę ich technikę wykonania, podobnie zresztą jak w przypadku wyżej opisanych chrzcielnic, możliwe były do zrealizowania tylko w przypadku części obejmującej czaszę (Rys. 8.55.). Wyniki badań otrzymano w postaci radiogramów, obrazów uzyskanych z wykorzystaniem zjawiska różnego pochłaniania promieniowania rentgenowskiego przez różne materiały. Zastosowano następujące parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA. Kolejne obrazy zestawiono na Rys. 8.62 - 8.76.



Rys. 8.62. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,0 mA, czas 1000 ms



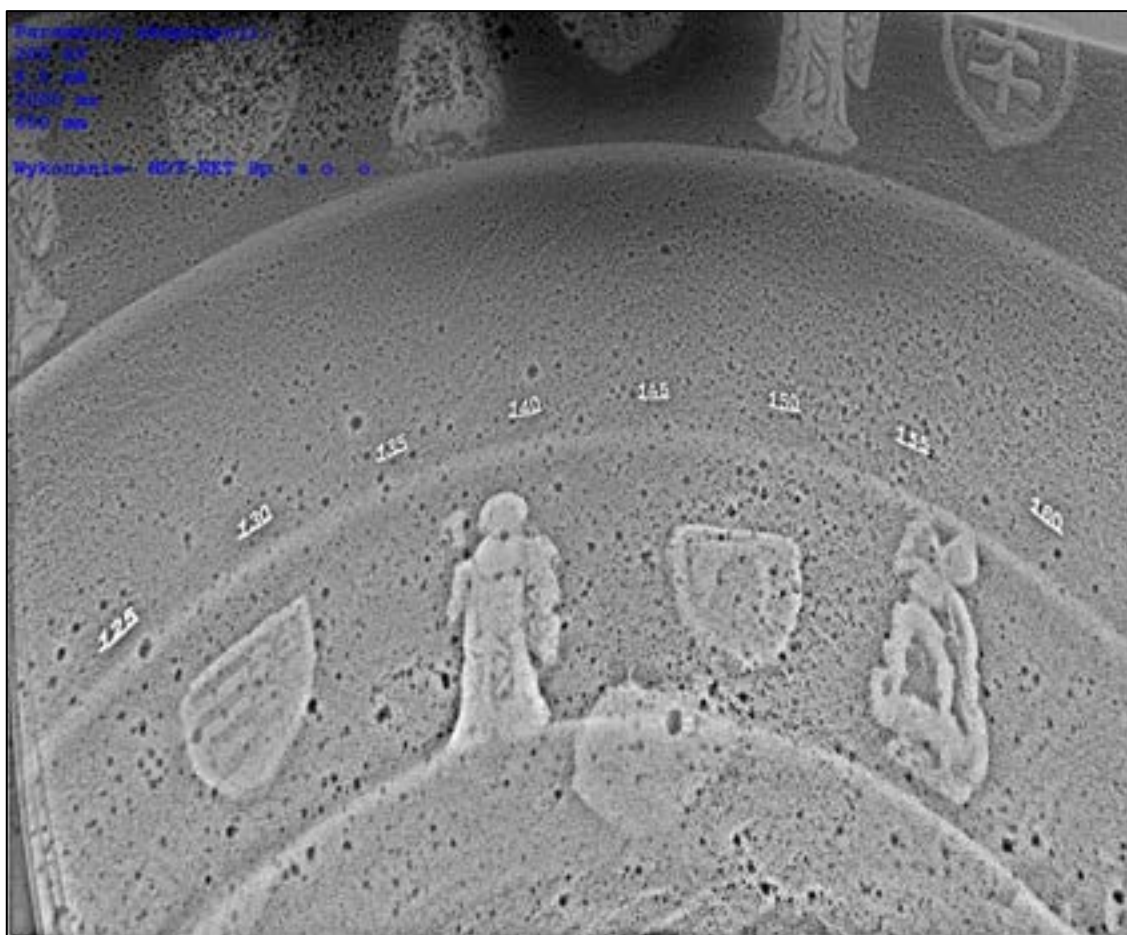
Rys. 8.63. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms



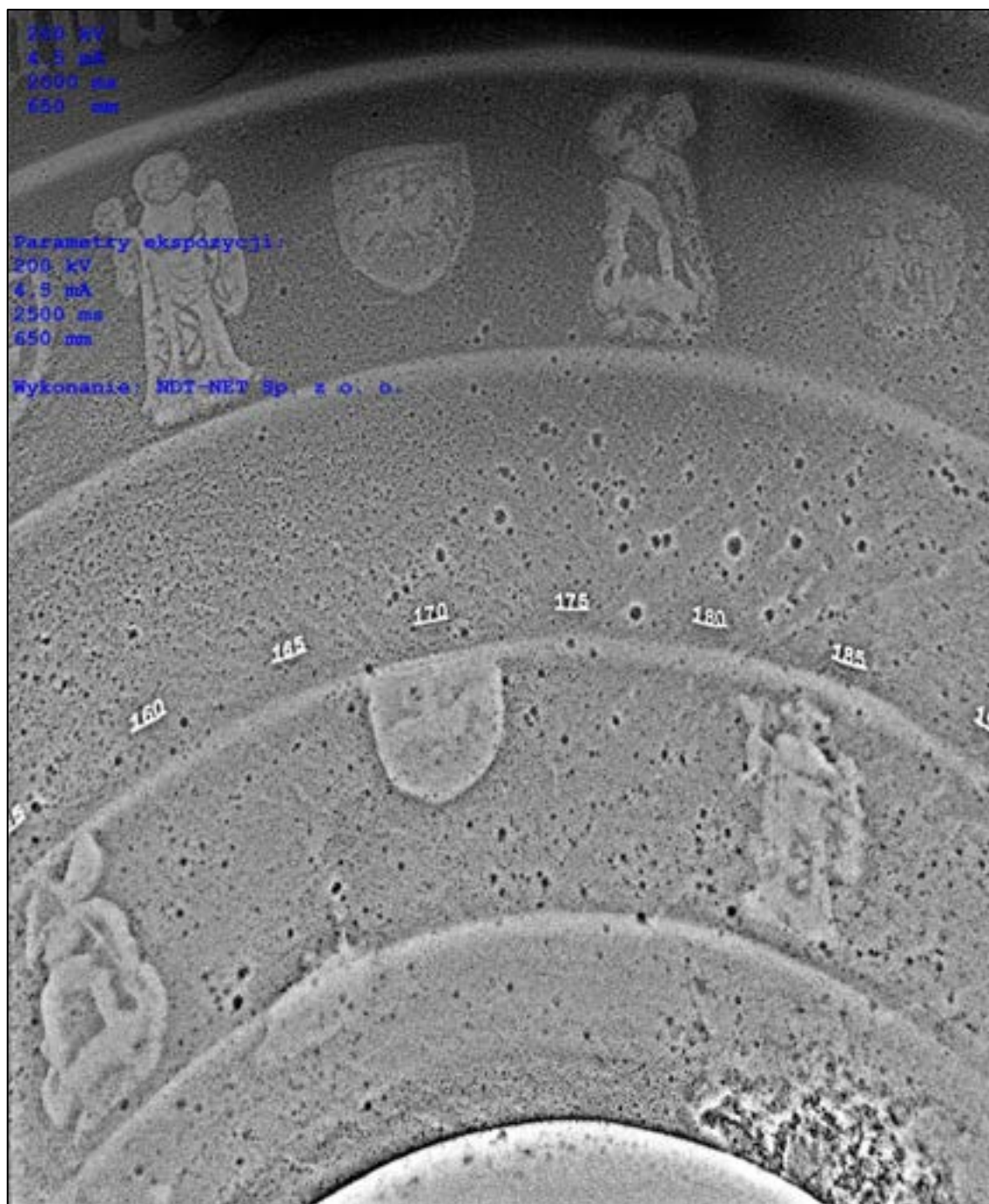
Rys. 8.64. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms



Rys. 8.65. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms



Rys. 8.66. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms



Rys. 8.67. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2500 ms



Rys. 8.68. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2500 ms



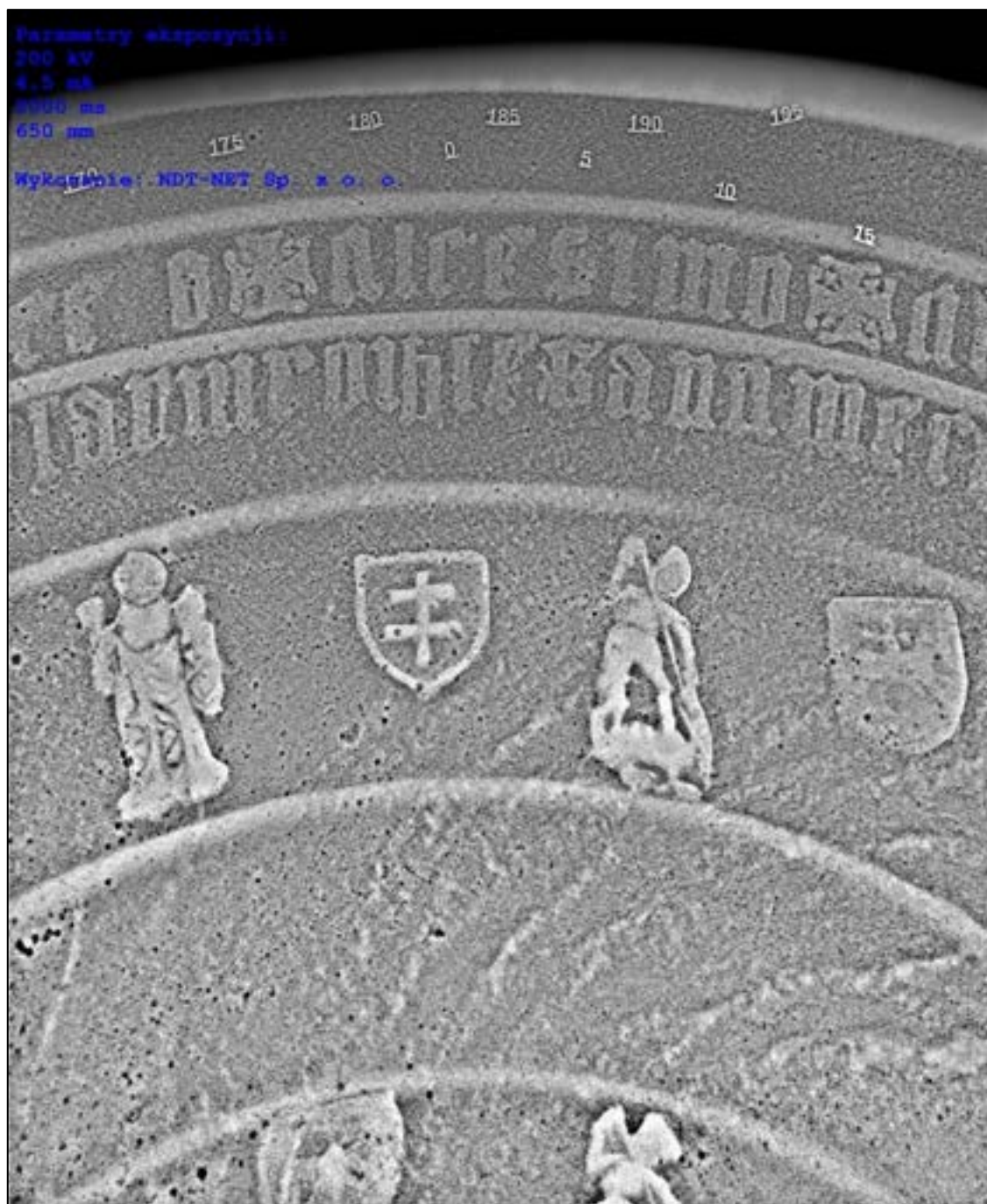
Rys. 8.69. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2500 ms



Rys. 8.70. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2500 ms



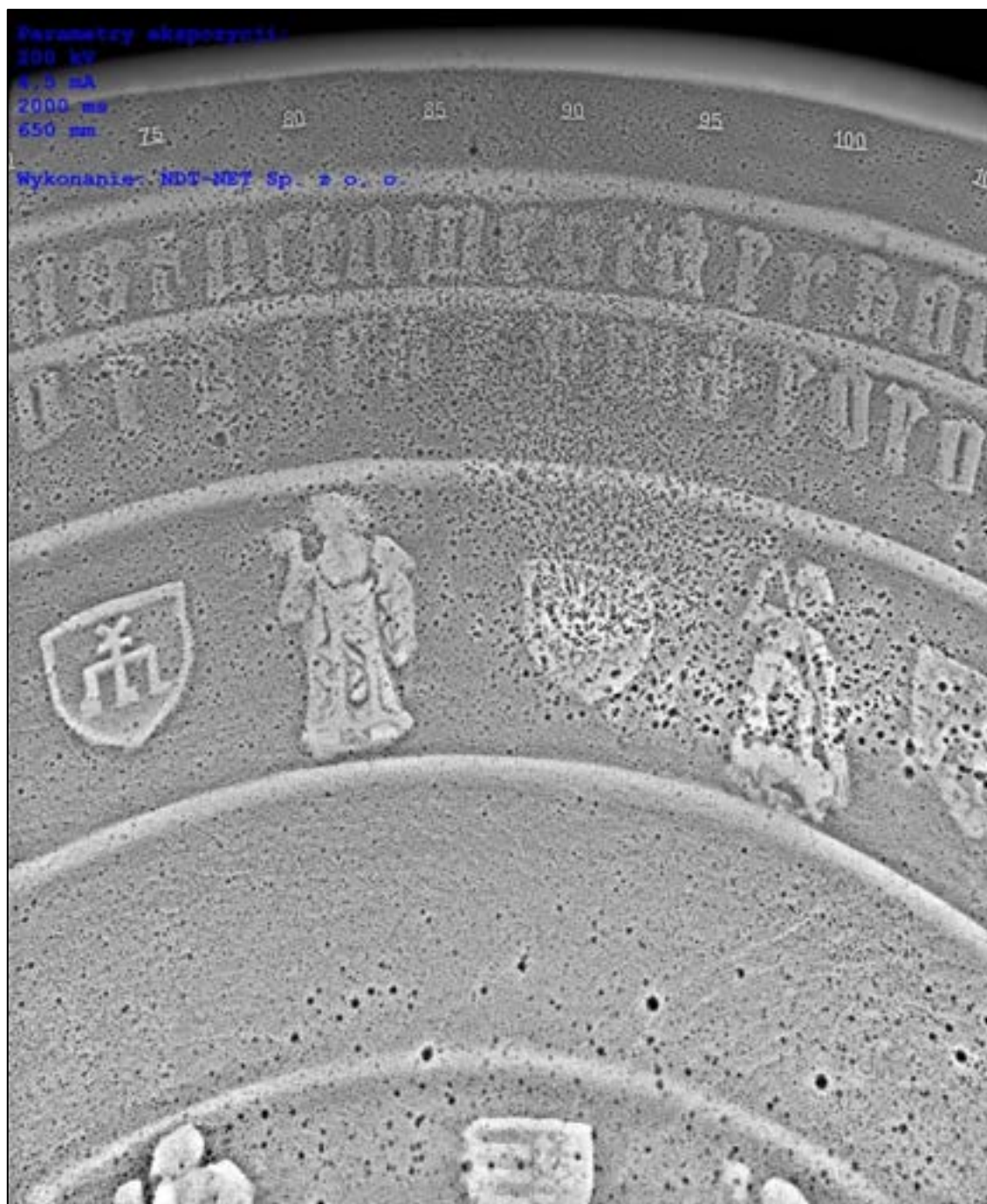
Rys. 8.71. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2500 ms



Rys. 8.72. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms



Rys. 8.73. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms



Rys. 8.74. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms



Rys. 8.75. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms



Rys. 8.76. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 2000 ms

Badania metodą defektoskopii rentgenowskiej wykazały szereg wad wewnętrznych występujących w chrzcielnicy. Były to głównie liczne mocno skupione porowatości występujące w górnej części czaszy chrzcielnicy (Rys. 8.65, 8.74, 8.76). Zauważyć można również liczne porowatości o charakterze gazowym i większe porowatości o charakterze skurczowym, głównie rozproszone, występujące w dolnej części czaszy

chrzcielnicy i możliwe do zaobserwowania na większości radiogramów (Rys. 8.62 – 8.76).

Dalsze badania obejmowały określenie grubości ścianek chrzcielnicy mierzonych za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 36 (Tab. 8.14).

Tab. 8.14. Zestawienie grubości ścianek chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 36

Miejsce pomiaru	Grubość [mm]
czasza	14,44
czasza	13,94
czasza	13,55
czasza	14,20
stopa dół	10,18

Wyniki badań wskazały, iż grubość ścianki czaszy chrzcielnicy wynosiła 13,55 - 14,44 mm (Tab. 8.14). Różnice w grubości ścianek nie są statystycznie znaczące, a nieduże wahania grubości ścianki, mogą też świadczyć o lokalizacji w tych obszarach wad wewnętrznych.

Podstawa chrzcielnicy cechowała się z kolei znacznie cieńszą ścianką odlewu, którą określono na podstawie pomiaru jako 10,18 mm (Tab. 8.14).

Podsumowanie

Obserwacje makroskopowe, potwierdzone badaniami składu chemicznego wykazały, że czasza i podstawa chrzcielnicy zostały odlane osobno. Grubość ścianki czaszy chrzcielnicy wynosiła 13,5 - 14,4 mm. Na czaszy nie znaleziono płaszczyzny podziału, więc należy uznać, że została zaformowana do góry dnem, podobnie jak poprzednio omówione, z wykorzystaniem wzornika. Dekoracje na ściankach czaszy chrzcielnicy sporządzono w postaci woskowych modeli, które zniekształciły się zapewne w procesie przygotowywania i suszenia formy. Układ wlewowy został przygotowany w postaci trzech, niesymetrycznie ułożonych kanałów doprowadzających metal do wnętrza formy. Miejsca po układzie wlewowym zidentyfikowano na spodzie czaszy chrzcielnicy.

Podstawa chrzcielnicy, podobnie jak chrzcielnica Mariacka, posiadała płaszczyznę podziału, co wskazuje, na jej formowanie w formie dzielonej, zapewne piaskowej, z poziomą płaszczyzną podziału. Na czaszy chrzcielnicy i we wnętrzu stopy zaobserwowano liczne wady powierzchni. Obrazy rentgenowskie ujawniły ponadto wady struktury.

Stop, z którego odlano czaszę chrzcielnicy należy do brązów cynowych o zawartości głównego składnika stopowego średnio 13,5 % Sn i 2,1% Pb, przy udziale 77% Cu. Dodatkowo w stopie występował antymon w ilości 4,9% i nikiel 0,6%. Stop o takim składzie należy znać za dobry pod względem właściwości mechanicznych i technologicznych, którego parametry jak twardość dodatkowo podnoszą obok cyny antymon i nikiel. Zarówno cyna jak i ołów wpływają pozytywnie na leżność stopu.

Chrzcielnicę św. Szczepana wiąże się również z warsztatem Freudentala, ale biorąc pod uwagę dokładność i precyzję wykonania obu obiektów, a także skład stopów, należy uznać je za dzieła dwóch odmiennych mistrzów ludwisarstwa.

8.4. Chrzcielnica z kościoła Św. Mikołaja

Kościół św. Mikołaja położony był przy jednym z najstarszych szlaków handlowych prowadzącym z Ratyzbony do Kijowa. Najstarsza wzmianka o kościele pochodzi z dokumentu papieża Grzegorza IX, wystawionego dla benedyktynów w 1229 r., ale został określony jako „capella” (kaplica). W 1327 r. miał już status parafialnego. Nadal znajduje się tam wiele cennych zabytków, a na uwagę zasługuje znajdująca się w prezbiterium zabytkowa chrzcielnica z brązu (Rys. 8.77-8.81). Ufundowana została w 1536 r. przez Stanisława i Katarzynę Czayka. W 1874 r. sprawiono dla niej nową pokrywę zwieńczoną figurką Jana Chrzciciela [101, 102].



Rys. 8.77. Chrzcielnica z kościoła św. Mikołaja [Fot. A Mikołajska]



Rys. 8.78, Demontaż chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja na potrzeby badań [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.79. Naprawy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja wewnątrz czaszy [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.80. Widoczna płaszczyzna podziału podstawy chrzcielnicy [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.81. Demontaż podstawy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja na potrzeby badań [Fot. A. Garbacz-Klempka]

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

W pierwszej kolejności dokonano analizy składu chemicznego czaszy chrzcielnicy. Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Wykonano 64 pojedyncze pomiary w różnych obszarach chrzcielnicy, a wyniki zostały przedstawione w tabeli 8.15.

Tab. 8.15. Wyniki pomiarów chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja (% mas.)

Obszar pomiaru	Zawartość pierwiastków (%)							
	Cu	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb
czasza 1	83,46	9,73	4,34	0,40	0,20	0,10	0,21	1,55
czasza 2	83,74	9,12	4,46	0,43	0,15	0,13	0,37	1,59
czasza 3	82,61	9,78	4,71	0,43	0,25	0,13	0,25	1,83
czasza 4	82,88	9,50	4,86	0,46	0,18	0,14	0,41	1,59
czasza 5	82,28	9,68	5,21	0,44	0,24	0,20	0,35	1,60
czasza wewnątrz dno	81,21	9,51	3,92	0,44	0,18	0,09	0,07	1,71
czasza dno strona zewn.	84,09	9,83	6,06	0,40	0,21	0,15	0,41	1,73
czasza wewnątrz naprawa	73,99	12,60	9,96	0,39	0,18	0,16	0,53	2,21

czasza dno naprawa	75,54	13,12	8,18	0,25	0,26	0	0	2,09
stopa przód	79,20	4,56	13,73	0,32	0,17	0,20	0,41	1,41
stopa tył	79,05	4,50	13,87	0,31	0,20	0,21	0,41	1,46

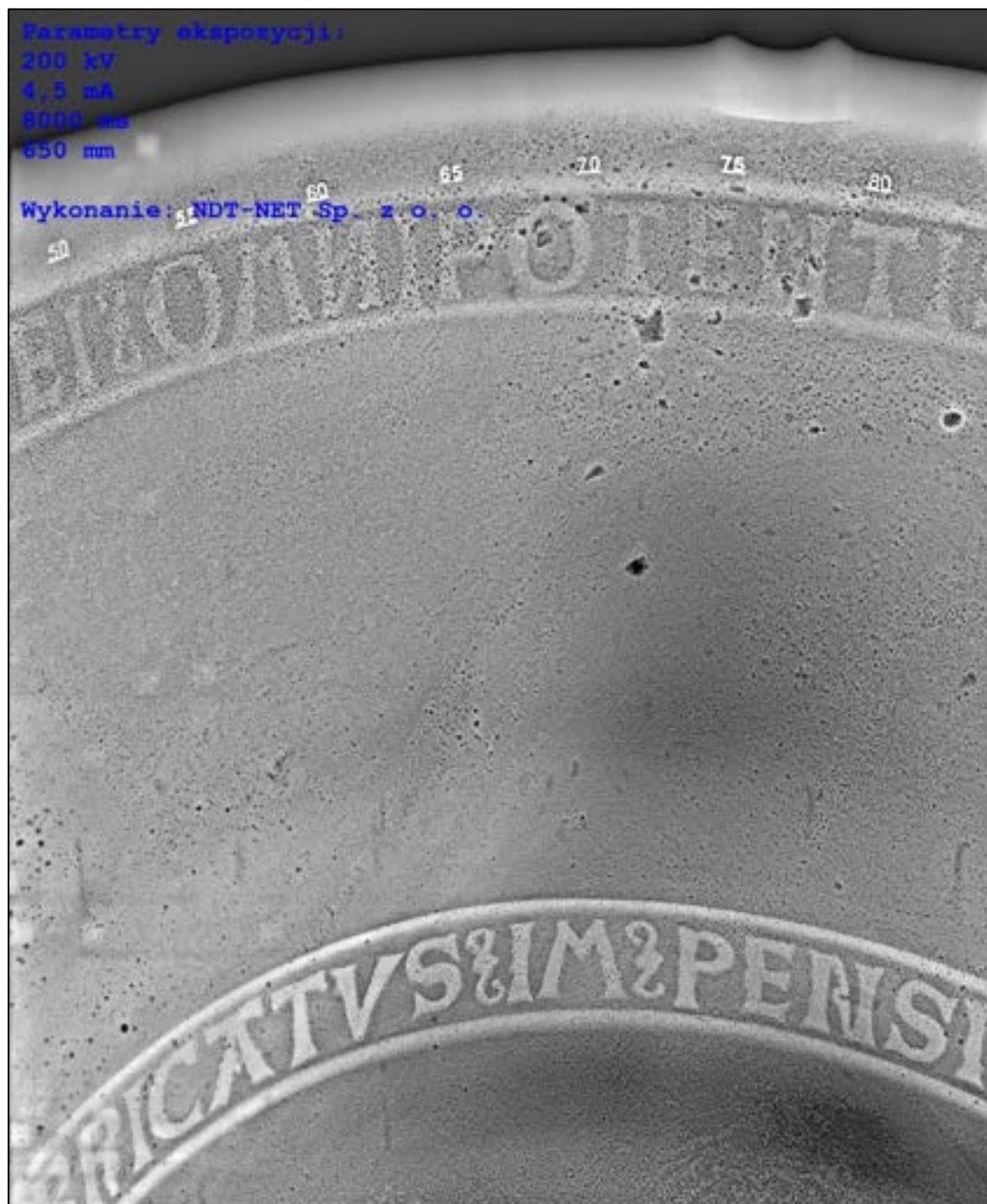
C.d. Tab. 8.15. Wyniki pomiarów chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja (% mas.)

Na podstawie badań stwierdzono, że chrzcielnica została odlana z brązu cynowo – ołowiowego (czasza), o średniej zawartości cyny, który w obszarze czaszy wynosił (9,12 – 9,83 %) przy wysokim udziale (82,28 – 84,09 %) miedzi i znacznym (4,34 – 6,06 %) ołowiu. Pozostałymi pierwiastkami zidentyfikowanymi w czaszy chrzcielnicy były: antymon (1,55 – 1,83 %), arsen (0,07 – 0,41 %), srebro (0,09 – 0,20 %), żelazo (0,15 – 0,25 %) i nikiel (0,40 – 0,46 %). Podstawa chrzcielnicy zawierała mniejszą ilość cyny (średnio 4,53 %) i większą ołowiu (13,80 %), stąd wniosek, że podstawa chrzcielnicy została wykonana z brązu ołowiowo-cynowego. Pozostałymi pierwiastkami zidentyfikowanymi w podstawie chrzcielnicy były: antymon (1,44 %), arsen (0,41 %), srebro (0,21 %), żelazo (0,19 %) i nikiel (0,32 %). Różnice składu chemicznego świadczą, iż czasza i stopa były odlewane oddzielnie. We wnętrzu chrzcielnicy zmierzono również fragmenty obejmujące późniejszą naprawę. Uzupełnienia te zostały wykonane z brązu cynowo – ołowiowego i zawierały mniejszą ilość miedzi (średnia zawartość w tym obszarze 74,77 %) i większą cyny w porównaniu zarówno do czaszy jak i do podstawy. Zawartość ołowiu była większa niż w czaszy i mniejsza niż w podstawie (średnia zawartość 9,07 %). Pozostałymi pierwiastkami zidentyfikowanymi w obszarach naprawy były: antymon (średnio 2,15 %), arsen (0,53 %), srebro (0,16 %), żelazo (0,22 %) i nikiel (0,32 %).

Analiza struktury na podstawie zdjęć rentgenowskich

Badania radiograficzne, biorąc pod uwagę ich technikę wykonania, podobnie zresztą jak w przypadku wyżej opisanych chrzcielnic, możliwe były do zrealizowania tylko w przypadku części obejmującej kielich (Rys. 8.77). Wyniki badań otrzymano w postaci

radiogramów, obrazów uzyskanych z wykorzystaniem zjawiska różnego pochłaniania promieniowania rentgenowskiego przez różne materiały. Zastosowano następujące parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA. Kolejne obrazy zestawiono na rysunkach 8.82-8.96.



Rys. 8.82 Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.83. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



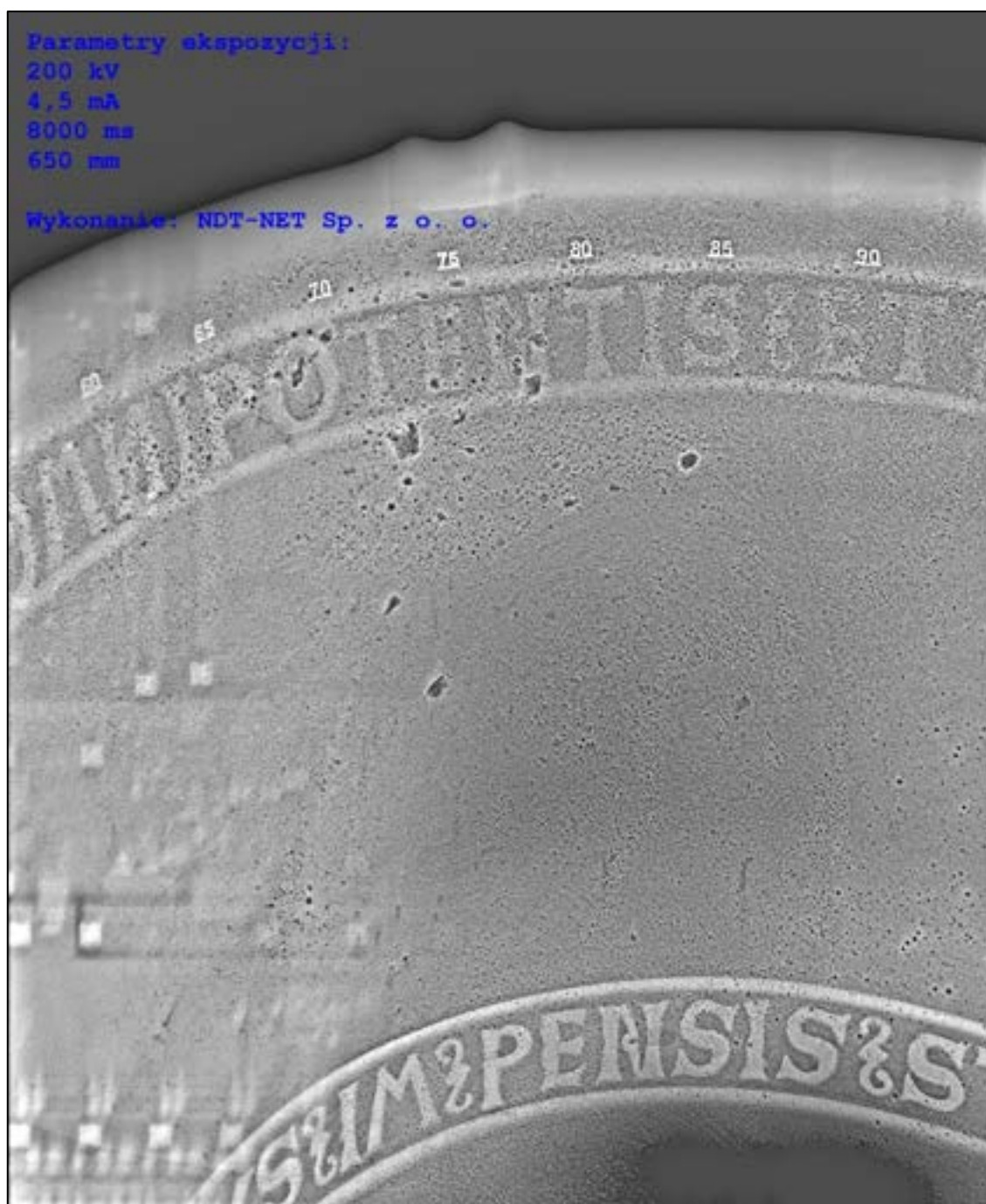
Rys. 8.84. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



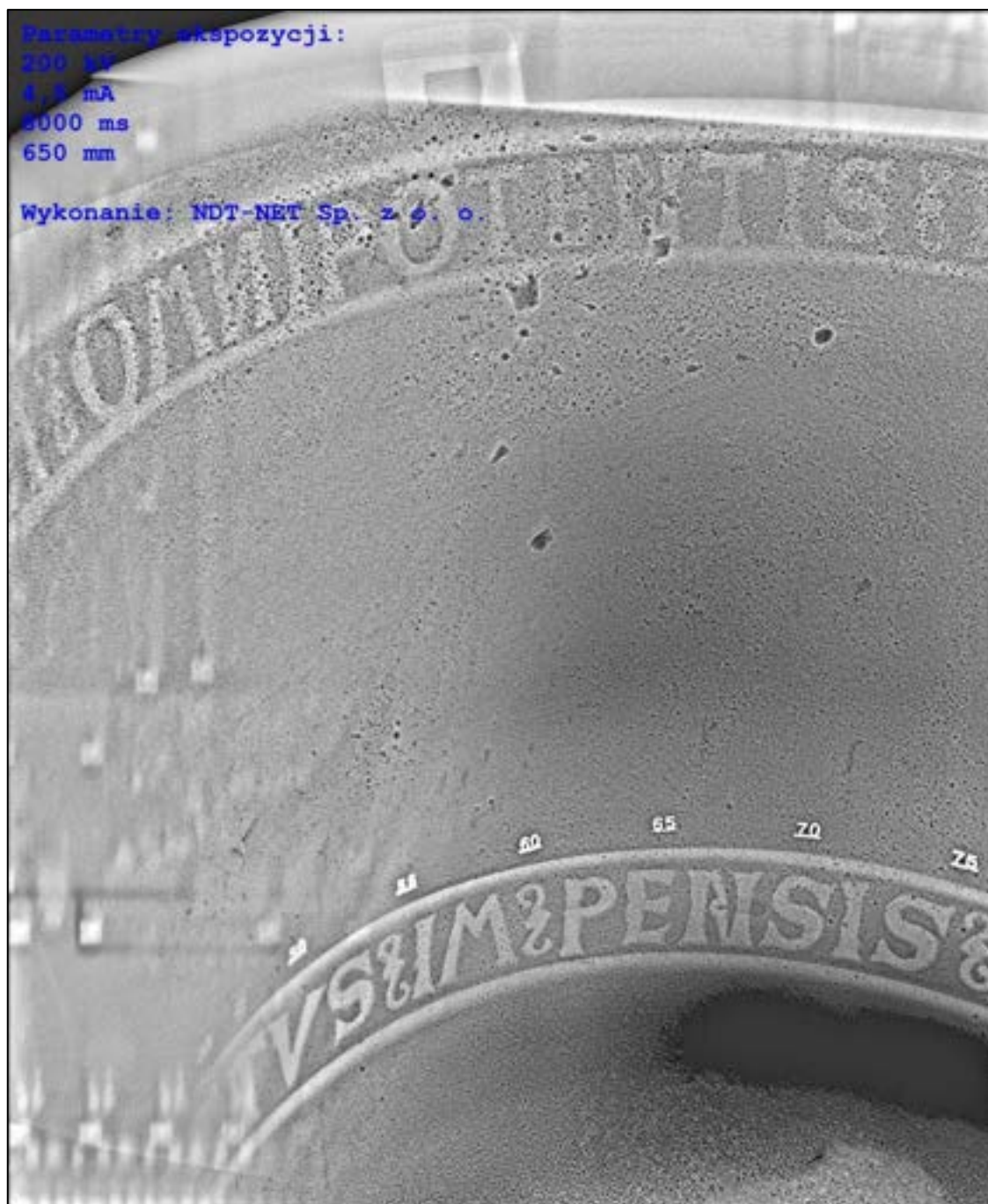
Rys. 8.85. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.87. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.88. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.89. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.90. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



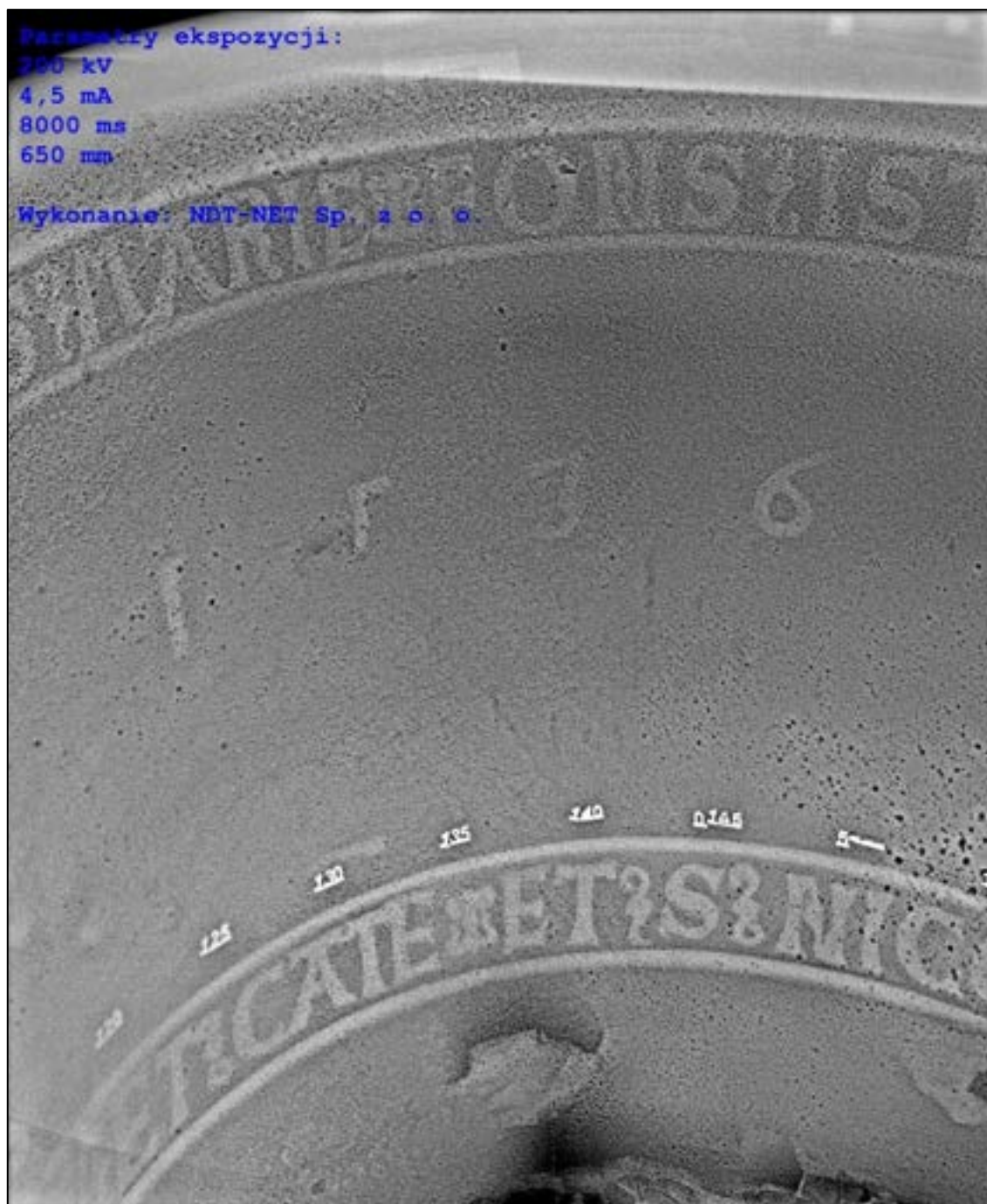
Rys. 8.91. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



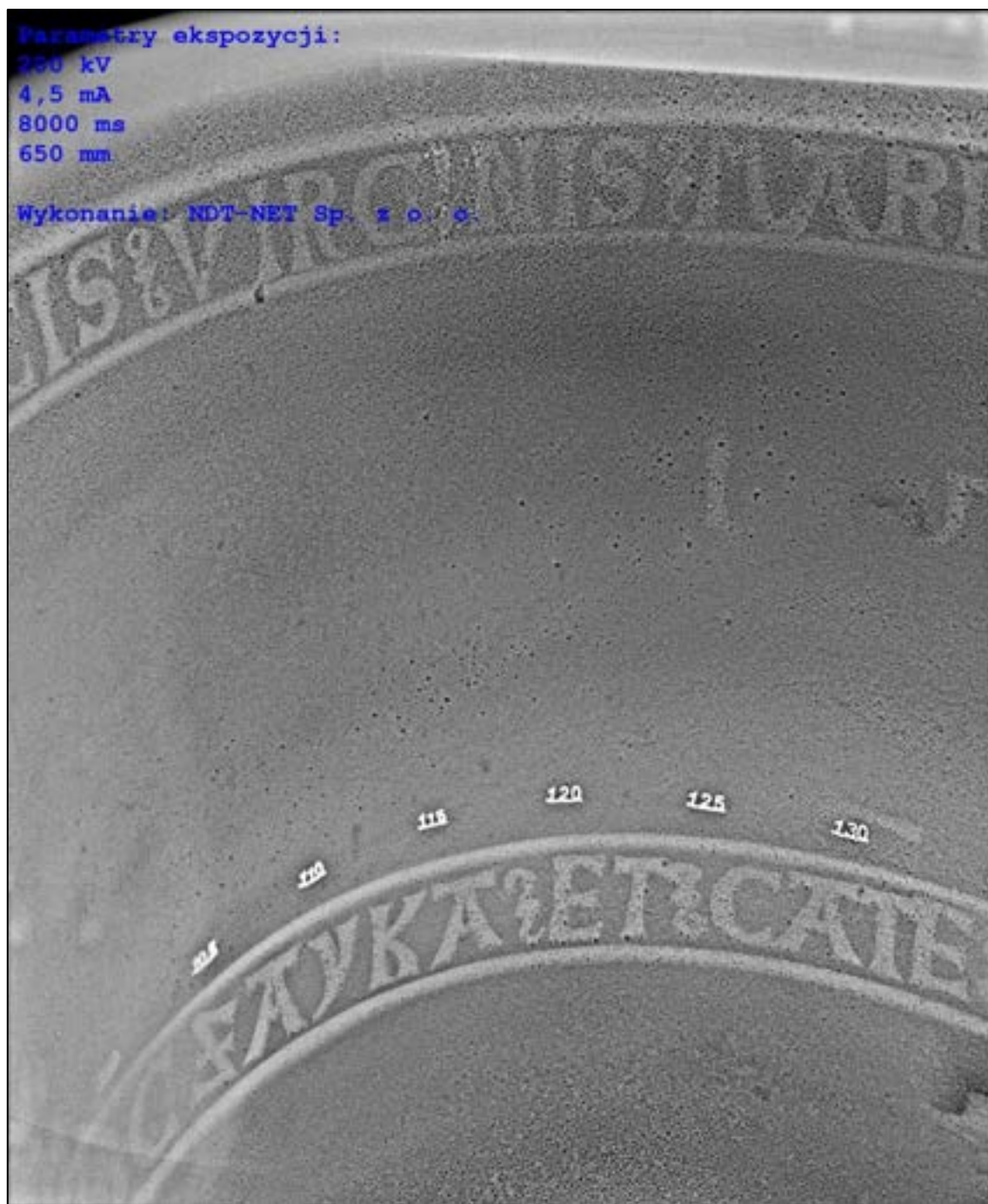
Rys. 8.92. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



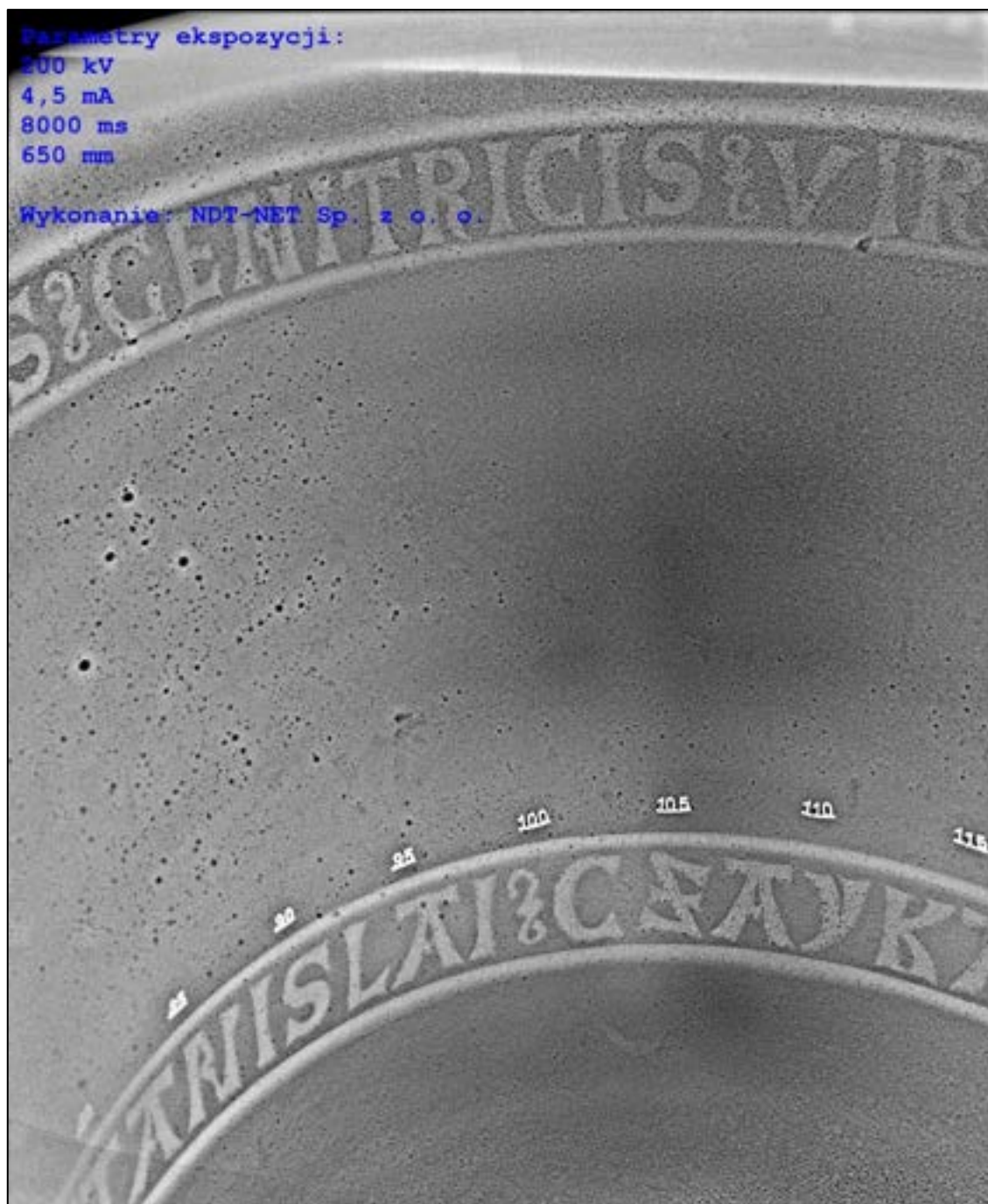
Rys. 8.93. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.94. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.95. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.96. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms

Badania metodą defektoskopii rentgenowskiej wykazały znacznie mniej wad wewnętrznych występujących w chrzcielnicy, w porównaniu z badanymi i opisanymi powyżej chrzcielnicami z kościoła Mariackiego, z kościoła św. Krzyża czy z kościoła św. Szczepana. Były to pojedyncze, a zarazem nieliczne porowatości skurczowe i gazowe występujące w górnej części czaszy chrzcielnicy.

Badanie grubości ścianek chrzcielnicy z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

Ostatnim badaniem ze względu na czas dostępności obiektu był pomiar grubości ścianek czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja metodą ultradźwiękową. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 8.16.

Rys. 8.16. Zestawienie grubości ścianek chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 36

Miejsce pomiaru	Grubość [mm]
czasza górna krawędź	28,00
czasza	10,00
czasza	8,00
stopa	13,44
stopa	13,50

Wyniki badań wskazały, iż grubość ścianki czaszy chrzcielnicy wynosiła w granicach 8,00 – 10,00 mm (tab. 8.12.). Różnice w grubości ścianek nie są statystycznie znaczące, a nieduże wahania grubości ścianki, mogą też świadczyć o lokalizacji w tych obszarach wad wewnętrznych.

Podstawa chrzcielnicy cechowała się z kolei znacznie grubszą ścianką odlewu, którą określono na podstawie pomiaru w granicach 13,44 – 13,50 mm (Rys. 8.80).

Zmierzono również górną krawędź chrzcielnicy, która wynosiła 28 mm. Powyższy wynik został potwierdzony pomiarem za pomocą suwmiarki.

Podsumowanie

Chrzcielnica z kościoła św. Mikołaja powtarza schemat kielicha, znany z innych chrzcielnic krakowskich. Jest jednak znacznie mniej dekoracyjna. Należy jednak zauważyć precyzyjnie wykonaną dekorację w postaci liter. Formowana była jak poprzednie chrzcielnice z wzornikiem. Podstawa ze względu na widoczną płaszczyznę podziału formowana była poziomo w formie dzielonej. Odlew cechuje się mniejszą ilością wad powierzchni i struktury, lecz posiada na dnie ślady wykonanych napraw.

Grubość ścianki czaszy chrzcielnicy wynosiła 8,00 – 10,00 mm, natomiast podstawy 13,4-13,5 mm.

Skład chemiczny czaszy chrzcielnicy wskazuje na odlanie jej z brązu o zawartości średniej 9,6% Sn i 4,8% Pb przy udziale 1,7% Sb, 0,4% Ni i 0,3% As. Stop ten charakteryzuje się dobrymi właściwościami. Stopa chrzcielnicy jest wykonano z gorszego jakościowo stopu o przewadze ołowiu (13,8%) przy znacznie mniejszym udziale cyny (4,5%). Zawartość pozostałych składników charakterystycznych jest podobna, jak w przypadku czaszy, co wskazuje na to samo źródło surowca i dokonaną celową modyfikację stopu w celu zróżnicowania jakości odlewu czaszy i podstawy chrzcielnicy.

8.5. Chrzcielnica z kościoła Bożego Ciała

Gotycka chrzcielnica z kościoła Bożego Ciała datowana na 1. połowę XV wieku znajduje się w kaplicy Zwiastowania N. M. Panny. Jest zdobiona scenami Ukrzyżowania i św. Marcinem na koniu oraz napisem (Rys. 8.97-8.102) [102]. Chrzcielnicę nakrywa miedziana pokrywa, wykonana prawdopodobnie w XVII wieku, która podobnie jak w poprzednich badaniach chrzcielnic nie została wytypowana do badań.



Rys. 8.97. Chrzcielnica z kościoła Bożego Ciała [Fot. A. Mikołajska]



Rys. 8.98. Chrzcielnica z kościoła Bożego Ciała w trakcie badań [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.99. Czasza chrzcielnicy w kościele Bożego Ciała w Krakowie [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.100. Podstawa chrzcielnicy w kościele Bożego Ciała w Krakowie [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 8.101. Dekoracje chrzcielnicy z kościoła Bożego Ciała w Krakowie [Fot. A. Garbacz-Klempka]

Rys. 8.102. Dekoracje chrzcielnicy z kościoła Bożego Ciała w Krakowie [Fot. A. Garbacz-Klempka]

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

W przypadku chrzcielnicy z kościoła Bożego Ciała dokonano tylko analizy składu chemicznego oraz analizy radiograficznej chrzcielnicy. Wynikało to przede wszystkim z dostępności obiektu oraz aparatury na czas badań.

Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii. Wykonano 30 pojedynczych pomiarów w różnych obszarach chrzcielnicy, a wyniki zostały przedstawione w tabeli 8.17.

Tab. 8.17. Wyniki pomiarów chrzcielnicy z kościoła Bożego Ciała w Krakowie (% mas.)

Obszar pomiaru	Zawartość pierwiastków (%)					
	Pb	Fe	Cu	Sn	Zn	Sb
czasza – góra zewnątrzna strona	95,2	1,13	1,18	2,21	0,0	0,28
czasza – środek zewnątrzna strona	97,31	0,57	0,77	1,2	0,15	0,0
czasza – góra wewnętrzna strona	96,19	1,15	1,33	1,0	0,0	0,33
czasza – dół wewnętrzna strona	95,24	1,90	1,16	1,7	0,0	0,0
stopa	95,84	2,92	0,87	0,0	0,39	0,0

Chrzcielnica z kościoła Bożego Ciała została wykonana z ołowiu, który występuje w ilości dominującej 79,18 – 96,19 %. Pozostałymi pierwiastkami występującymi

w składzie chrzcielnicy były: żelazo (0,57 – 2,92 %), miedź (0,77 – 1,33 %), cyna (1,0 – 2,21 %) oraz występujące tylko w dwóch obszarach: cynk (0,15 – 0,39 %) oraz antymon (0,28 – 0,33 %).

Zdjęcia rentgenowskie

Dokonano próby wykonania dwóch zdjęć rentgenowskich (Rys. 8.103 – 8.104), choć skład pierwiastkowy sugerował, że tak duża zawartość ołowiu uniemożliwi penetrację promieniowania rentgenowskiego przez ściankę chrzcielnicy przy tak dużym składzie procentowym ołowiu. Rzeczywiście poniższe zdjęcia wykonane przy maksymalnych parametrach lampy potwierdziły naszą hipotezę, że w tym przypadku ścianki chrzcielnicy zadziałały jak osłona przed promieniowaniem rentgenowskim i całkowicie pochłonęły padające na nie promieniowanie rentgenowskie.



Rys. 8.103. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Bożego Ciała. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms



Rys. 8.104. Zdjęcie rtg czaszy chrzcielnicy z kościoła Bożego Ciała. Parametry ekspozycji: napięcie 200 kV, natężenie prądu 4,5 mA, czas 8000 ms

Podsumowanie

Chrzcielnica z kościoła Bożego Ciała w Krakowie była odmienna od innych badanych chrzcielnic, zarówno pod względem skromności dekoracji, jak i składu chemicznego. Zarówno czasza, jak i podstawa zostały odlane z ołowiu. Czasza z 96% Pb z nieznacznym dodatkiem 1,5% Sn, 1,1% Cu, 1,2% Fe, natomiast stopa z 95,8% Pb, bez udziału cyny, natomiast z naturalnym udziałem Fe na poziomie 2,9%, 0,9% Cu i 0,4% Zn.

8.6. Podsumowanie badań chrzcielnic

Po przeanalizowaniu i porównaniu wyników badań chrzcielnicy z kościoła Mariackiego, z kościoła św. Krzyża, z kościoła św. Szczepana oraz z kościoła św. Mikołaja uznano, że przebadane obiekty łączy wiele cech wspólnych. Chrzcielnice zostały odlane z brązów cynowych o różniącej się między sobą zawartości cyny jako głównego składnika stopowego. W przypadku czaszy chrzcielnicy z kościoła Mariackiego zawartość ta wynosi średnio 17,25% cyny przy 74,9% miedzi, podczas gdy wartość ta dla czaszy chrzcielnicy z kościoła św. Krzyża wynosi 3,2% przy średnim udziale 73,28 % miedzi. Jeśli chodzi o czaszę chrzcielnicy z kościoła św. Szczepana to ilość cyny oscyluje średnio na poziomie 13,5% przy średnim udziale miedzi na poziomie 77%. Podobne wartości prezentuje czasza chrzcielnicy z kościoła św. Mikołaja, gdzie średnia zawartość cyny to 9,6% przy średniej zawartości 83,2% miedzi. Jeśli chodzi o podstawy wyżej wymienionych chrzcielnic, to ich skład pierwiastkowy różni się nieznacznie od ich

górną część (czaszą), co jest dowodem na to, iż były odlewane oddzielnie. Wyjątkiem jest tutaj chrzcielnica z Bożego Ciała, której zarówno czasza jak i podstawa została odlana z ołowiu z jego średnią zawartością na poziomie 96%. Wyróżnia ją bardzo skromna dekoracja w porównaniu do pozostałych czterech chrzcielnic.

W oparciu o badania składu chemicznego, obserwacje makroskopowe, a czasem możliwość demontażu (jak w kościele św. Szczepana, w kościele św. Mikołaja, w kościele Bożego Ciała) dowiedziono, że czasze i stopy chrzcielnic były odlewane oddzielnie. Technologia odlewania dla czasz wszystkich omawianych chrzcielnic: z kościoła Mariackiego, z kościoła św. Krzyża oraz z kościoła św. Szczepana, a także św. Mikołaja i Bożego Ciała była podobna do technologii odlewania dzwonów opisywanej przez Mnicha Teofila [97]. Formowano je na rdzeniu wzornikiem tworząc model woskowy, a następnie zewnętrzną część formy z gliny, piasku i składników organicznych. Podstawy chrzcielnic z kościoła Mariackiego, z kościoła św. Szczepana oraz z kościoła św. Mikołaja posiadają płaszczyznę podziału, co wskazuje na ich formowanie w formie dzielonej, piaskowej lub glinianej, z poziomą płaszczyzną podziału.

Wady wewnętrzne, które zostały ujawnione i zlokalizowane dzięki zastosowaniu radiografii cyfrowej, zlokalizowane są w różnych partiach bocznych ścianek odlewów. Wady te mają charakter drobnych porowatości o charakterze gazowym i większych porowatości o charakterze skurczowym i są zlokalizowane zazwyczaj w górnej i dolnej partii czaszy badanych chrzcielnic. Zapewne dużo jest ich także w obszarze dna, których prześwietlenie nie było możliwe. Świadczą o tym jednak przeprowadzone symulacje i widoczne od środka chrzcielnic naprawy dna (chrzcielnic w kościele św. Szczepana, chrzcielnic w kościele św. Mikołaja). Symulacje przeprowadzone w programie MAGMASOFT®, które pozwoliły zwizualizować i przeanalizować proces zalewania i krzepnięcia czaszy chrzcielnic dały częściowe odpowiedzi w kwestii przyczyn powstawania wad. W dwóch wariantach różniących się sposobem doprowadzenia metalu do formy, czas zalewania był podobny i wynosił 6,4 oraz 7 sekund, natomiast czas krzepnięcia był krótszy dla 2 wariantu czyli układu z potrójnym układem wlewowym i wynosił ok. 20 minut i 26 sekund. Na podstawie zachowanych śladów i analizy źródeł bardziej prawdopodobny wydaje się wariant 2 konstrukcji układu wlewowego, który pokazuje też więcej wad w odlewie. Wydaje się, iż największe prawdopodobieństwo wystąpienia wad w odlewie czaszy chrzcielnic związane jest z m.in. z gazowaniem

rdzenia w czasie zalewania (Rys. 8.43). Przy tej konstrukcji układu wlewowego występuje prawdopodobieństwo wystąpienia wad w górnej partii odlewu (Rys. 8.42) stanowiącego dno chrzcielnicy i ściankach bocznych. Podsumowując przyczyn wad można szukać w niewłaściwej konstrukcji układu wlewowego, niedostatecznie wysuszonym glinianym rdzeniu, jak również niecałkowicie wysuszonej formie zewnętrznej. Powodów obecności wad można też szukać w niewłaściwie przeprowadzonym sposobie topienia, którego konsekwencją jest zagazowanie stopu.

Zastosowanie defektoskopii ultradźwiękowej do badań grubości ścianek poszczególnych elementów chrzcielnicy pozwoliło na określenie średniej grubości ścianek.

Ostatnim badaniem nieinwazyjnym było badanie twardości chrzcielnic, które w połączeniu z analizą składu chemicznego umożliwiło ocenę badanych stopów jako materiału o bardzo dobrych właściwościach odlewniczych i mechanicznych.

W przypadku chrzcielnicy z kościoła Mariackiego wykonano dodatkowe badania właściwości mechanicznych i technologicznych stopu, z którego odlano chrzcielnicę, a określono je na podstawie badań stopu modelowego. Zastosowane analizy w postaci analizy termiczno-derywacyjnej i modelowania termodynamicznego pozwoliły na wyznaczenie charakterystycznych temperatur przemian.

Przeprowadzono także badania korozyjne próbek brązu otrzymane metodą liniowej woltamperometrii (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV) w celu określenia podatności stopu na korozję. Badania właściwości stopu modelowego pozwoliły wykazać bardzo dobre właściwości mechaniczne i technologiczne, a także korozyjne stopu, z którego odlano chrzcielnicę Mariacką.

9. Wyniki badań i ich analiza. Średniowieczne i renesansowe odlewane płyty epitafijne

Drugą grupę zabytków metalowych, które zostały wytypowane do badań stanowiły XV- i XVI-wieczne metalowe płyty nagrobne z warsztatu Vischerów, jak i płyty z niezidentyfikowanych warsztatów. Udało się zidentyfikować stopy metali, z których te cenne obiekty zostały wykonane oraz przeanalizować technologię wykonania większości gotycko – renesansowych metalowych płyt nagrobnych znajdujących się w kościele Mariackim, w kościele Dominikanów oraz w katedrze na Wawelu. W tym celu wykonano badania nieniszczące, które zostały przeprowadzone w miejscu ekspozycji danego obiektu ze względu na jego charakter i brak możliwości przeniesienia go do laboratorium. Wykorzystano następujące techniki badawcze: spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej oraz defektoskopię ultradźwiękową. Analizę składu chemicznego przeprowadzono metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF) z wykorzystaniem spektrometru SPECTRO xSORT. W badaniach zastosowano metodę Standard 10s, bazę dla stopów Cu oraz folię zabezpieczającą okno pomiarowe PE75. Analizę wad wewnętrznych i badanie grubości płyt przeprowadzono metodą ultradźwiękową za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 36 oraz defektoskopu Krautkrämer USM 100.

W przypadku płyt nagrobnych nie było możliwości zastosowania radiografii cyfrowej ze względu na brak możliwości demontażu obiektu (płyty są na stałe wmurowane w ścianę) i umieszczenia detektora za daną płytą nagrobną. W związku z tym zdecydowano o wykonaniu stopu modelowego na podstawie badań XRF dla wybranej płyty i przeprowadzeniu dodatkowych analiz niszczących oraz symulacji komputerowych.

9.1. Płyta nieznanej kobiety

Zespół odlewanych płyt epitafijnych w Krakowie otwiera XV-wieczna płyta nagrobna nieznanej kobiety (rys. 9.1), znajdująca się w południowej ścianie prezbiterium kościoła Mariackiego (niegdyś w posadzce przed cyborium). Pierwotnie nałożona była na płytę kamienną, obecnie niezachowaną, stąd jej widoczne zniszczenia w postaci zatartego wizerunku postaci. Płyta uchodzi za dzieło miejscowe. Wizerunek zachowuje cechy sztuki późnogotyckiej, m.in. ze względu na układ postaci i silnie udrapowane szaty.

W wyniku obserwacji zwrócono uwagę, iż płyta składa się z dwóch części, które zostały do siebie dopasowane, tak, aby miejsce łączenia było niewidoczne. Wyniki części górnej i dolnej zestawiono w tabelach 9.1 i 9.2.



Rys. 9.1. Płyta nieznanej kobiety w Kościele Mariackim w Krakowie [Fot. Aldona Garbacz-Klempka]

Tab. 9.1. Wyniki składu chemicznego górnej części płyty nieznanej kobiety z kościoła Mariackiego w Krakowie (% mas.)

Obszar badania	Zawartość pierwiastków (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
płyta kobiety góra 1	13,70	0,36	0,81	0,06	0,38	0,17	0,53	0,44	82,6
płyta kobiety góra 2	14,20	0,39	1,01	0,06	0,37	0,2	0,47	0,55	82,1
płyta kobiety góra 3	13,70	0,38	0,91	0,05	0,36	0,16	0,00	0,36	83,4
płyta kobiety góra 4	13,80	0,38	0,91	0,06	0,37	0,18	0,38	0,45	82,7
płyta kobiety góra	13,85	0,38	0,91	0,06	0,37	0,18	0,35	0,45	83,42

Tab. 9.2. Wyniki składu chemicznego dolnej części płyty nieznanej kobiety z kościoła Mariackiego w Krakowie (% mas.)

Obszar badania	Zawartość pierwiastków (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
M płyta kobiety d1	14,20	0,69	0,55	0,09	0,33	0,17	0,71	0,53	82,10
M płyta kobiety d2	14,90	0,55	0,58	0,10	0,33	0,18	0,70	0,60	81,40
M płyta kobiety d3	14,50	0,88	0,58	0,09	0,37	0,23	0,37	0,51	81,70
M płyta kobiety d4	14,60	0,71	0,57	0,09	0,34	0,19	0,59	0,55	81,70
M płyta kobiety dół	14,55	0,71	0,57	0,09	0,34	0,19	0,59	0,55	82,38

Na podstawie analizy składu chemicznego możemy uznać, że płyta kobiety została odlana ze stopu miedzi ze znaczącą zawartością cynku. W związku z tym stop ten możemy określić mosiądzem. Płyta górna różni się nieznacznie składem od płyty dolnej i zawiera 13,7-14,2% cynku oraz 0,36-0,39% cyny i 0,81-1,01% ołowiu. W składzie stopu zidentyfikowano ponadto: antymon (0,36-0,55%), arsen (0,-0,53%), żelazo (0,33-0,37%), srebro (0,17-0,23%) i nikiel (0,09-0,10%). Bazę stopu stanowi miedź, zidentyfikowana w płycie górnej w zakresie 82,1-83,4%.

Płyta dolna z kolei zawiera 14,20-14,90% cynku przy udziale 0,55-0,88 cyny i 0,55-0,58% ołowiu na bazie miedzi na poziomie 81,40-82,1%. Podobnie jak powyżej zidentyfikowano pozostałe pierwiastki jak: antymon (0,51-0,60%), arsen (0,37-0,71%), żelazo (0,33-0,37%), srebro (0,17-0,23%), nikiel (0,09-0,10%).

Po policzeniu wartości średnich z badanych obszarów należy uznać, że płyta górna została odlana ze stopu miedzi o zawartości 13,85% cynku i 83,42% miedzi przy udziale 0,38% cyny i 0,91% ołowiu. Natomiast profil chemiczny płyty dolnej wskazuje na udział w stopie większej ilości cynku na poziomie 14,55%, 0,71% cyny i mniejszej ilości ołowiu na poziomie 0,57%, przy zawartości miedzi 82,38%. Nieco wyższy niż w górnej płycie jest też udział antymonu i arsenu.

Można więc uznać, że płyta została odlana z mosiądzu w dwóch różnych procesach przygotowania i topienia surowca, o składach nieznacznie się różniących. Mosiądz przy tej zawartości cynku cechuje się strukturą jednofazową α . Faza α jest bardzo plastyczna, a wzrostem zawartości cynku plastyczność fazy α początkowo rośnie, podobnie jak wytrzymałość na rozciąganie i twardość. Na podstawie danych literaturowych można

uznać, że mosiądz o zawartości 14-15% cynku charakteryzuje się wytrzymałością na rozciąganie ok. 180-220 MPa i wydłużeniem A_5 na poziomie 28% [12]. Dane nie uwzględniają wpływu tzw. dodatków naturalnych pochodzących z rud, a pozostałych w stopie w wyniku procesu wytopienia rudy miedzi.

9.2. Płyta Mikołaja Salomona w kościele Mariackim w Krakowie

Mikołaj Salomon (zm. 1509)

Metalowa płyta nagrobna Mikołaja Salomona znajduje się w Krakowie, w kościele Mariackim, na południowej ścianie chóru (Rys. 9.2). Grawerowa płyta pochodzi z ok. 1509 roku i jak podają źródła została odlana w warsztacie Piotra Vischera Starszego. Na płycie nagrobnej przedstawiono mężczyznę ubranego w zbroję. Stoi on frontalnie, na posadzce z płytek, które wykreślono zgodnie z zasadami perspektywy linearnej. Kompozycję po bokach zamykają dwie kolumny o wysokich postumentach. Z małych kapiteli tych kolumn wyrastają ku górze bujne pędy, które łączą się ze sobą u wierzchołka tworząc baldachim. U stóp rycerza leży herb z przedstawieniem łabędzia. Został on w ten sposób przedstawiony jako członek rodziny Salomonów – właścicieli miasta Łabędź. Jego wzrok jest skierowany na wprost, a włosy w formie długich loków opadają na ramiona. Ręce ma uniesione do wysokości piersi, a dłonie złożone w geście modlitewnym. Lewym ramieniem podtrzymuje drzewiec chorągwi, natomiast prawym ramieniem duży miecz. Inskrypcja zaczyna się u stóp zmarłego. Początek i koniec inskrypcji rozdziela herb. Ponieważ nie zachowała się cała inskrypcja przypisanie płyty do konkretnego członka rodziny Salomonów nie jest pewne. Prawdopodobnie jest to Mikołaj – brat Emmerama i Piotra, zmarły w 1509 r. [6].

Stylistyczne porównania rodzą przypuszczenia, że płyta powstała ok. 1504/1505. Szczególnie forma baldachimu z pędów roślinnych znajduje analogie w innych zabytkach z odlewni Vischerów, a mianowicie podobieństwa widzimy w płycie nagrobnej Sophie von Sachsen (Torgau, kościół Mariacki) i płycie nagrobnej Johanna von Heringen (Erfurt, katedra). Z kolei forma litery ‘A’ w napisie „Anno” wykazuje podobieństwo do napisu z płyty nagrobnej Eberharda von Rabensteina (Bamberg, katedra). Z drugiej strony sposób przedstawiania postaci i zbroi mogą świadczyć o nieco późniejszym wykonaniu

plyty. Identyczny typ zbroi występuje bowiem na nagrobku księcia Friedricha von Sachsen (Miśnia, katedra) i Andrzeja z Szamotuł (Szamotuły, kościół św. Stanisława).

W tabeli 9.3. zestawiono pierwotne i obecne wymiary płyty i jej poszczególnych elementów.

Tab. 9.3. Pierwotne i obecne wymiary płyty i jej poszczególnych elementów

Płyta Mikołaja Salomona	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
całkowita wielkość płyty	176 x 75,5
pierwotna całkowita wielkość z uwzględnieniem szerokości bordiury z tekstem	194,5 x 112,5
wysokość figury	130
szerokość bordiury z napisem	18,5
wielkość liter	ok. 6



Rys. 9.2. Płyta nagrobna Mikołaja Salomona w kościele Mariackim w Krakowie [6]

Płyta Mikołaja Salomona nie zachowała się w całości (tab. 9.3.). Na wysokości gołeni widoczna jest delikatna nierówność, którą można przypisać do modelu odlewniczego i uznać za ślad pracy mistrza z luźnymi częściami formy. Może to być też wada odlewnicza spowodowana pęknięciem formy. Przedstawienie zmarłego zostało wygrawerowane, podobnie zresztą jak baldachim i inskrypcja, która wydaje się lekko wypukła. Tło inskrypcji zagłębiono na ok. 1 mm i ozdobiono znakami okrągłej puncy. Stan zachowania płyty określić można jako dobry [6].

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej płyty nagrobnej Mikołaja Salomona z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Wyniki zostały przedstawione w tabeli 9.4.

Tab. 9.4. Wyniki pomiarów XRF dla płyty Mikołaja Salomona (% mas.)

Obszar badania	Zawartość pierwiastków (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
płyta Mikołaja Salomona 1	14,00	0,40	2,83	0,26	1,59	0,15	0,00	0,10	80,70
płyta Mikołaja Salomona 2	13,90	0,39	3,28	0,26	1,58	0,16	0,34	0,11	80,00
płyta Mikołaja Salomona 3	14,10	0,43	3,29	0,25	1,56	0,19	0,26	0,078	79,80
płyta Mikołaja Salomona 4	13,90	0,29	4,15	0,19	1,38	0,17	0,43	0,10	79,40
płyta Mikołaja Salomona 5	13,90	0,22	2,78	0,25	1,71	0,15	0,26	0,00	80,70
płyta Mikołaja Salomona 6	14,00	0,45	3,41	0,25	1,59	0,22	0,26	0,14	79,70

płyta Mikołaja Salomona 7	14,00	0,36	3,29	0,25	1,57	0,17	0,28	0,096	80,00
płyta Mikołaja Salomona 8	13,97	0,36	3,29	0,24	1,57	0,17	0,26	0,09	80,04

C.d. Tab. 9.4. Wyniki pomiarów XRF dla płyty Mikołaja Salomona (% mas.)

Z analizy składu chemicznego wynika, że głównym składnikiem stopu jest miedź w zakresie 79,40-80,70%, a dodatkami stopowymi są cynk (13,90-14,10%) i ołów (2,83-4,15%). W składzie chemicznym zidentyfikowano też cynę w niewielkiej ilości (0,22-0,45%), żelazo (1,38-1,71%), arsen (0-0,43%), nikiel (0,19-0,26%), srebro (0,15-0,22%) oraz antymon (0-14%).

Analiza wad wewnętrznych i badanie grubości płyty Mikołaja Salomona z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

Dodatkowo wykonano analizę wad wewnętrznych i badania grubości płyty Mikołaja Salomona z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej. Poszczególne grubości ścianek płyty Mikołaja Salomona przedstawiono w tabeli 9.5.

Tab. 9.5. Poszczególne grubości ścianek płyty Mikołaja Salomona zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Miejsce pomiaru	Grubość [mm]
płyta główna – twarz postaci	5,42
płyta główna – twarz postaci	5,27
płyta główna – dolna część prawej nogi postaci	6,22
płyta główna – dolna część prawej nogi postaci	6,31
płyta główna – dolna część lewej nogi postaci	4,49
dolna listwa - litera	5,52
dolna listwa - litera	5,58
dolna lewa krawędź płyty gł.	5,18
lewa krawędź płyty gł. - środek	4,92
drzewiec chorągwi - środek	8,14
drzewiec chorągwi - środek	8,15

dolna część płyty - herb	4,87
dolna krawędź płyty – poniżej herbu	4,38
dolna krawędź płyty – listwa dolna	4,98
prawy dolny róg płyty	5,81
prawa krawędź płyty głównej - dół	4,81
prawa krawędź płyty głównej - dół	4,50
prawa krawędź płyty głównej - środek	6,19
prawa krawędź płyty głównej - góra	6,53

C.d. Tab. 9.5. Poszczególne grubości ścianek płyty Mikołaja Salomona zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Podsumowanie

Zachowane pole z postacią i fragment inskrypcji zostały odlane w jednym kawałku. Świadczą o tym obserwacje makroskopowe i badania składu chemicznego, które wskazują na jednorodność materiału w różnych obszarach badań. Należy wnioskować, iż płyta została odlana ze stopu miedzi o składzie 13,97% cynku i 3,29% ołowiu przy udziale 80,04% miedzi i nieznaczej zawartości cyny na poziomie 0,36%. Można ją zatem zakwalifikować do mosiądzów o strukturze jednofazowej. Znaczący jest w niej udział pierwiastków dodatkowych, w tym głównie ilość żelaza na poziomie 1,57%. Może ona świadczyć o podniesionym poziomie siarki w stopie, co oznaczałoby niedokończony proces metalurgiczny, opierający się na prażeniu surowca [74]. Z pozostałych pierwiastków warto zwrócić uwagę, iż zawartość niklu i arsenu jest na podobnym poziomie, natomiast niższa jest w stopie zawartość antymonu. Stop ten może zatem pochodzić z innego źródła, niż mosiądz wykorzystany do odlania płyty kobiety.

Po odlaniu powierzchnia płyty została opracowana artystycznie, a detale podkreślone przez grawerowanie. Na podstawie analizy grubości ścianki odlewu zauważono wahania w grubości płyty w zakresie: 4,38-8,15 mm, przy czym najmniejsza grubość jest przy dolnej krawędzi płyty i przy prawej krawędzi. Najgrubsza ścianka odlewu występuje na drzewcu chorągwi. Należy zatem uznać, iż nierówności płyty wynikają z celowych zabiegów artystycznych zróżnicowania wizerunku poprzez miejscowe zwiększenie grubości płyty. Jedynie pomiar w obszarze oznaczonym jako „płyta główna – dolna część lewej nogi postaci” może wskazywać na mniejszą grubość ścianki, związaną być może z obecnością wad wewnętrznych.

9.3. Płyta Emmerama Salomona w kościele Mariackim w Krakowie Emmeram Salomon (zm. 1504)

Odlewana płyta nagrobna Emmerama Salomona znajduje się w Krakowie, w kościele Mariackim, na ścianie zachodniej, w przedsionku wejścia północnego (rys. 9.3). Ozdobna płyta pochodzi z ok. 1510 roku i została odlana w warsztacie Piotra Vischera Starszego. Pierwotnie płyta (podobnie jak pozostałe z tej rodziny) umieszczona była w posadzce kaplicy Salomonów (w przyziemiu wieży południowej kościoła), stąd jej zły stan zachowania i mocne przetarcia.



Rys. 9.3. Fotografia przedstawiająca płytę Emmerama Salomona w kościele Mariackim w Krakowie i płyta w trakcie badań spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej [6, Fot. Aldona Garbacz-Klempka]



Rys. 9.4. Fragment dekoracji i łączenia płyty Emmerama Salomona w kościele Mariackim w Krakowie [Fot. Aldona Garbacz-Klempka]

Powierzchnia płyty jest mocno przetarta, tak że w niektórych partiach nie można już odczytać rysunku. Inskrypcja wykonana jest gotycką minuskułą z dużymi literami:

„Anno Domini ▪ M ▪ CCCCC ▪ IIII ▪ Ipso die Sancte Marci ▪ Obyt Generosus Ac Nobilis domin(us) Emeramus Salomon capitane(us) / et zupparius Drohobutziensis ▪ Et Ciuis Cracouiensis ▪ Orate p(ro) eo” czyli:

„W roku 1504, w tym dniu świętego Marka, zmarł honorowy i szlachetny człowiek Emmeram Salomon, starosta i żupnik Drohobyski. I mieszkaniec Krakowa. Módl się za niego”

W polu obrazowym płyty dominuje postać mężczyzny nadnaturalnej wielkości ukazana w widoku trzy/czwarte. Stoi on na posadzce, w której płytki wykreślono zgodnie z zasadami perspektywy linearnej. Nad postacią widnieje łuk okienny typowy dla architektury późnogotyckiej. Emmeram Salomon został przedstawiony w pełnym rynsztunku, z dużym mieczem u boku, jednak w berecie na głowie, spod którego spływają do ramion długie loki. Wzrok ma skierowany wyraźnie na lewo, a jego ręce są uniesione do wysokości piersi i złożone do modlitwy. U jego stóp spoczywają hełm i herb z łabędziem. Po bokach, ulokowano dwa niewielkie filary, każdy z wizerunkiem świętego. Tło dla postaci stanowi zasłona.

Emmeram Salomon, brat Piotra i Mikołaja, których płyty nagrobne również znajdują się w Kościele Mariackim, był członkiem znamienitego rodu patrycjusza i kupców. Z rodu tego wywodziło się tak wiele znamienitych dla Krakowa postaci, że w kościele Mariackim posiadali własną kaplicę. Kontakty z warsztatem Vischerów mogły zostać związane za sprawą szwagra Emmerama Salomona - Johanna Thurzona Starszego, który razem z Johannesem Heydecke należał do grona zleceniodawców na wykonanie ołtarza przez Wita Stwosza dla kościoła Mariackiego. Heydecke i Thurzo byli związani w latach 90. XIV w z Kallimachem [6].

Nie zachowały się niestety żadne dokumenty archiwalne dotyczące powstania płyty. Ze względu na sposób opracowania liter w dacie i inskrypcji zabytek musiał powstać później niż podaje data w inskrypcji (1504 r.). Płyta nagrobna, którą można połączyć z jego bratem Mikołajem, pokazuje rycerza w podobnym rynsztunku i fryzurze. Także jego frontalne przedstawienie postaci, jak również roślinny baldachim mogą wskazywać na jego wcześniejsze pochodzenie. Przedstawienie zmarłego w 1513 roku Andrzeja

z Szamotuł na jego płycie nagrobnej, może być określone jako kopia postaci Emmerama. Przyjmuje się datowanie na ok. 1510, krótko przed dziełem z Szamotuł.

W tabeli 9.6. zestawiono wymiary płyty Emmerama Salomona i jej poszczególnych elementów.

Tab. 9.6. W tabeli zestawiono wymiary płyty Emmerama Salomona i jej poszczególnych elementów [6]

Płyta Emmerama Salomona	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
całkowita wielkość płyty	278,5 x 154,5
pole z postacią	236,5 x 114
wysokość figury	201,5
szerokość bordiury z napisem	20,5
wielkość liter	9,5-12

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej płyty nagrobnej Emmerama Salomona z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Dla płyty zostały przeprowadzone 43 pomiary w wybranych obszarach. Wyniki zostały przedstawione w tabeli nr 9.7.

Tab. 9.7. Wyniki pomiarów XRF dla poszczególnych części płyty Emmerama Salomona (% mas.)

Obszar pomiaru	Zawartość pierwiastków (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
płyta E. Salomona główna dół	14,7 5	0,43	2,80	0,29	1,03	0,16	0,31	0,19	80,05
płyta E. Salomona główna środek	14,3 2	0,19	3,23	0,20	1,04	0,21	0,07	0,14	80,61
płyta E. Salomona główna góra	12,9 0	1,10	3,62	0,23	1,00	0,18	0,22	0,13	80,63
płyta E. Salomona główna góra 2	14,3 8	0,69	3,27	0,22	1,28	0,18	0,16	0,13	79,70
płyta E. Salomona główna góra łączenie	13,8 0	0,82	3,71	0,23	1,48	0,11	0,00	0,11	79,74
płyta E. Salomona listwa lewa górna	13,6 3	0,36	2,14	0,27	1,40	0,16	0,13	0,07	81,85
płyta E. Salomona listwa lewa dolna	13,8 0	0,11	2,72	0,22	1,13	0,15	0,10	0,17	81,61
płyta E. Salomona listwa lewa spód	13,4 0	1,14	2,29	0,27	1,43	0,21	0,00	0,06	81,20
płyta E. Salomona listwa prawa spód	14,2 5	0,28	1,44	0,20	1,05	0,12	0,10	0,17	82,38
płyta E. Salomona listwa prawa dolna	15,2 0	0,27	2,94	0,24	1,37	0,16	0,24	0,12	79,46
płyta E. Salomona listwa prawa górna	15,1 8	0,00	2,15	0,21	1,21	0,17	0,19	0,18	80,71
płyta E. Salomona listwa prawa szczyt	13,5 0	0,38	3,35	0,24	1,20	0,15	0,08	0,04	81,06

W badaniach składu chemicznego wykazano w stopie obecność: miedzi (79,46-82,38%), cynku (12,90-15,20%), ołowiu (1,44-3,71%) i cyny (0-1,14%). Udział pozostałych pierwiastków jest niewielki, z wyjątkiem żelaza, którego zawartość wynosi 1-1,48%. Nikiel zidentyfikowano na poziomie 0,20-0,29%, srebro w granicach 0,11-0,21%, arsen 0-0,31 i antymon 0,04-0,19%.

Podsumowanie

Płyta składa się z czterech fragmentów, do których dodano po bokach listwy z inskrypcją, co daje razem 12 elementów. Na stykających się krawędziach fragmentów tekstu, które składają się z wypukłych liter i puncowanego tła, widoczne są przesunięcia. Szerokie kontury zewnętrzne i linie wewnętrzne tworzące rysunek postaci mają przekrój w kształcie litery U i zostały wydobyte z modelu odlewniczego na ok. 1 mm.

W składzie chemicznym widać niewielkie zróżnicowanie pod względem zawartości głównych składników jak cynk, cyna, ołów i miedź, co świadczy o odlewaniu poszczególnych fragmentów płyt w odrębnych cyklach odlewniczych, różniących się nieznacznie składem. I tak najniższą zawartość cynku ma fragment oznaczony jako „płyta E. Salomona główna góra” i zawiera 12,90% cynku, przy większym, niż w innych przypadkach udziale cyny na poziomie 1,10% i ołowiu 3,62%. Z kolei fragment „płyta E. Salomona listwa prawa górna” z drugim najwyższym udziałem cynku sięgającym 15,18%, charakteryzuje się brakiem cyny w stopie i udziałem ołowiu na poziomie 2,15%. O ile wahania zawartości ołowiu mogą być związane z segregacją ołowiu w stopie, to zawartość cyny zapewne związana jest z użyciem surowca mosiężnego, zawierającego pewne ilości tego pierwiastka. Źródło pochodzenia surowca do odlania wszystkich elementów płyty jest zapewne wspólne, o czym świadczy podwyższona we wszystkich obszarach zawartość żelaza i podobny skład w zakresie pozostałych domieszek naturalnych.

Uśredniając uzyskane wyniki można uznać płytę Emmerama Salomona za płytę mosiężną, odlewaną ze stopu o następującym profilu chemicznym: 80,75% Cu, 14,09% Zn, 0,48% Sn, 2,81% Pb oraz przy udziale 1,22% Fe, 0,24% Ni, 0,16% Ag, 0,13% As i Sb.

9.4. Płyta Piotra Salomona w kościele Mariackim w Krakowie Peter Salomon (zm. 1504)

Odlewana płyta nagrobna Piotra Salomona znajduje się w Krakowie, w prezbiterium kościoła Mariackiego (Rys. 9.5). Płyta reliefowa pochodzi z ok. 1505/1510(?) roku i została odlana w warsztacie Piotra Vischera Starszego przy współpracy Piotra Vischera Młodszego [6].



Rys. 9.5. Płyta nagrobna Piotra Salomona w kościele Mariackim w Krakowie [103]

Odlew płyty w dzisiejszym kształcie składa się z siedmiu części. Stan zachowania można określić jako bardzo dobry. Inskrypcja została wykonana gotycką minuskułą z dużymi literami:

„Hic ▪ Iacet ▪ Nobilis ▪ Vir ▪/D(omi)n(u)s Petrus Salomon de benedictowycze konsul
Cracouiensis ▪ etc(etera) / [...] / Obyt ▪ Anno d(omi)ni ▪ M^o ▪ ccccco ▪ <I ▪ VI ▪> cui(us)
a(n)i(m)a Requiescat in pace ▪ “

Co oznacza:

„Tu spoczywa szlachetny człowiek, Peter Salomon gospodarz Benedyktowic, konsul krakowski etc. [...]. Umarł w Roku Pańskim 1516. Którego dusza niech odpoczywa w pokoju.”

Na płycie ukazano rycerza w ujęciu trzy/czwarte, który stoi na wąskim pasku podstawy pod trójlistnym łukiem wspartym na drobnych kolumnach owiniętych ozdobnymi pasami. Postać ubrana jest nie tylko w zbroję, ale także długi, obszyty futrem płaszcz. Na głowie ma futrzany kapelusz, spod którego spływają na ramiona długie pofalowane włosy. Rycerz w prawej ręce trzyma miecz schowany w pochwie, wokół którego luźno owija się pasek, a lewą podtrzymuje poły płaszcza. Głowa Piotra Salomona skierowana jest na prawo, w kierunku przeciwnym niż cała postać. Tło przedstawienia wypełnia drewniana boazeria, którą zamyka od góry pas z grawerowanymi festonami i głowami aniołów. Nad nim przebiega zdobiony okrągły łuk otoczony murem. W klinach trójlistnego łuku unoszą się płaskorzeźbione fantastyczne stwory ze skrzydłami, męskimi korpusami i rybimi podbrzuszami oplecionymi wiciami roślinnymi. Ten po lewej trzyma piorun, ten po prawej włóczę. Dolną krawędź pola obrazowego ogranicza listwa z dwoma grawerowanymi smokami, pomiędzy którymi znajduje się herb Salomonów. Z pozostałych trzech stron obramienie budują listwy z inskrypcjami. Pomiędzy polem z obrazem, a listwami z inskrypcją przebiega wąski pas dekorowany wicią z liści akantu.

Piotr Salomon, brat Emmerama i Mikołaja Salomona, był rajcą i rycerzem krakowskim. W 1495 r. nastąpiło jego przyjęcie do bractwa Najświętszej Marii Panny w kościele Mariackim, gdzie jego rodzina posiadała kaplicę, która pełniła również rolę miejsca pochówku. Po studiach na Uniwersytecie Krakowskim, szybko wszedł do elity władzy miejskiej. Salomon złożył zamówienie na swój nagrobek w Norymberdze jeszcze w ciągu życia. W dacie śmierci w inskrypcji zostały odlane tylko litery roku 1500, natomiast cyfry 'IVI' dodano później, wykonując je poprzez cyzelowanie na gotowym odlewie. Ich wysokość nie jest taka sama jak tych odlanych, jak również nie mają wypucowanego tła. W związku z tym można uznać, że płyta powstała pomiędzy 1500 a 1516 rokiem, prawdopodobnie jeszcze przed 1510, w przeciwnym razie zostałaby jeszcze odlana 'X'. Jako przykład porównawczy może posłużyć płyta nagrobna Piotra Kmity w krakowskiej katedrze, która została odlana po 1505 roku. Obaj rycerze stoją pod trójlistnym łukiem. Również ukształtowanie twarzy z mocnym modelowaniem partii policzków, wierconymi oczyma, długimi włosami wydaje się podobne. Prawdopodobne jest jej późniejsze pochodzenie, tj. bliżej 1510 roku.[6, 103].

Wyższą jakością artystyczną charakteryzują się płaskorzeźby dwóch stworów znajdujące się w klinach nad łukiem. Pierwowzorem są prawdopodobnie dwaj mężczyźni walczący na zwierzętach morskich we fryzie wiciowym kraty Fuggerów, która została odlana

ok. 1515 r. Podobieństwo widzimy w wyrazistej fizjonomii i łuskowatych płetwach grzbietowych obu potworów morskich, które odpowiadają szlaczkom podbrzuszy krakowskich hybryd. Można także powiązać dwie figury z fryzu z lunetą figuralną na płycie nagrobnej Goderta Wigerincka z Lubeki. Luneta zwraca uwagę na Piotra Vischera Młodszego i czyni prawdopodobnym jego współudział przy wykonaniu płyty nagrobnej Piotra Salomona w Krakowie.

Płytę w trakcie badań i szczegóły dekoracji pokazano na rys. 9.6-9.7.



Rys. 9.6. Płyta nagrobna Piotra Salomona w kościele Mariackim w Krakowie w trakcie badań [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 9.7. Fragmenty dekoracji odlewanej płyty Piotra Salomona w kościele Mariackim w Krakowie [Fot. A. Garbacz-Klempka]

W tabeli 9.8. zestawiono dokładne wymiary płyty Piotra Salomona i jej poszczególnych elementów.

Tab.9.8. Wymiary płyty Piotra Salomona i jej poszczególnych elementów [6]

Płyta Piotra Salomona	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
całkowita wielkość płyty	186,5 x 126
pole z postacią	170 x 85,5
wysokość figury	143
szerokość górnej bordiury z napisem	16,5
wielkość liter	ok. 6,5

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej płyty nagrobnej Piotra Salomona z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Wyniki zostały przedstawione w tabelach nr 9.9 - 9.11.

Tab. 9.9. Wyniki pomiarów XRF głównej części płyty Piotra Salomona (% mas.)

Obszar badania	Zawartość pierwiastków (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
płyta P. Salomona główna 1	15,70	0,33	2,13	0,25	1,04	0,18	0,36	0,09	79,90
płyta P. Salomona główna 2	15,10	0,27	2,00	0,25	1,13	0,14	0,30	0,00	80,70
płyta P. Salomona główna 3	15,60	0,32	2,07	0,26	1,09	0,11	0,36	0,07	80,20
płyta P. Salomona główna 4	15,50	0,31	2,07	0,25	1,09	0,14	0,34	0,07	80,30
płyta P. Salomona główna 5	15,48	0,31	2,07	0,25	1,09	0,14	0,34	0,05	80,28

Główna część płyty Piotra Salomona została odlana ze stopu miedzi, zawierającego 15,10-15,70% cynku oraz 2,00-2,13% ołowiu i 0,27-0,33% cyny. Bazą stopu była miedź w ilości 79,90-80,70%. Do pozostałych pierwiastków należą: żelazo, arsen, nikiel, srebro, antymon.

Tab. 9.10. Wyniki pomiarów XRF dla prawej dolnej części płyty Piotra Salomona (% mas.)

Obszar badania	Zawartość pierwiastków (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
płyta P. Salomona listwa prawa dół 1	15,10	1,00	3,05	0,25	1,34	0,12	0,31	0,00	78,80
płyta P. Salomona listwa prawa dół 2	14,10	1,07	3,56	0,25	1,40	0,12	0,38	0,12	79,00
płyta P. Salomona listwa prawa dół 3	15,00	1,01	3,07	0,26	2,11	0,19	0,46	0,10	77,80
płyta P. Salomona listwa prawa dół 4	14,70	1,03	3,23	0,25	1,62	0,14	0,38	0,09	78,50
płyta P. Salomona listwa prawa dół 5	14,73	1,03	3,23	0,25	1,62	0,14	0,38	0,08	78,55

Wyniki pomiarów dolnej prawej części płyty Piotra Salomona (listwy dekoracyjnej) wskazują na stop miedzi o zawartości 14,10-15,10% cynku, 3,05-3,56% ołowiu i 1,00-

1,07% cyny. Bazę stopu stanowi miedź w zakresie 77,80-79,00%. Pozostałe pierwiastki to żelazo, arsen, nikiel, srebro.

Tab. 9.11. Wyniki pomiarów XRF dla lewej dolnej części płyty Piotra Salomona (% mas.)

Obszar badania	Zawartość pierwiastków (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
płyta P. Salomona listwa lewa dół 1	15,40	1,10	4,32	0,25	1,23	0,22	0,47	0,07	77,00
płyta P. Salomona listwa lewa dół 2	15,10	1,07	3,71	0,25	1,41	0,20	0,26	0,08	77,90
płyta P. Salomona listwa lewa dół 3	14,60	1,00	3,61	0,25	1,50	0,23	0,26	0,09	78,40
płyta P. Salomona listwa lewa dół 4	15,00	1,06	3,88	0,25	1,38	0,22	0,33	0,08	77,80
płyta P. Salomona listwa lewa dół	15,03	1,06	3,88	0,25	1,38	0,22	0,33	0,08	77,78

Odlew lewej dolnej ozdobnej listwy został wykonany ze stopu miedzi o zawartości 14,60-15,40% cynku, 3,61-4,32% ołowiu, 1,00-1,10% cyny i matrycy miedzianej o udziale 77,00-78,40%. Dalsze pierwiastki o mniejszym znaczeniu to: żelazo, arsen, nikiel, srebro, antymon.

Badanie grubości płyty Piotra Salomona z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

Wewnętrzne wady odlewów oraz grubość płyty Piotra Salomona oceniano na podstawie defektoskopii ultradźwiękowej. Wyniki zestawiono w tabeli 9.12.

Tab. 9.12. Poszczególne grubości płyty Piotra Salomona zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Miejsce pomiaru	Grubość [mm]
płyta główna – popiersie postaci	9,78
płyta główna – pas postaci	10,44
płyta główna – kolano prawej nogi postaci	10,44
płyta główna – tło po prawej stronie przy szacie okrywającej lewą rękę postaci	8,88
prawa listwa – środek - krawędź	4,31
płyta główna – dolna część tła	8,09
płyta główna – szata nad herbem	10,00
listwa lewa – krawędź - środek	5,73
listwa lewa – krawędź – prawa strona	5,48
listwa lewa – krawędź – prawa strona	4,73
płyta główna – miecz – rękojeść	10,52

Podsumowanie

Pole centralne płyty wraz z inskrypcją zostało odlane w jednej części prawdopodobnie w oparciu o drewniany rzeźbiony przestrzenny model. Płyta ma wiele płaszczyzn, podkreślonych m.in. przez układ szat, co wzmacnia wrażenie jej trójwymiarowości. Dodatkowo powierzchnię płyty opracowano na etapie obróbki wykończeniowej poprzez cyzelowanie, co różnicuje jej kolejne fragmenty, Tło inskrypcji ozdobiono przez puncowanie. Za pomocą odpowiednich ryłców opracowano powierzchnię herbu i wewnętrzny rysunek wzoru na płaszczu. Opracowano też tło dla postaci, odtwarzając drewnianą okładzinę z widocznymi słojami drewna. Bogata dekoracja została odtworzona z bardzo dużą dokładnością i precyzją. Zarówno techniczna strona wykonania odlewu, jak i jego opracowanie na etapie obróbki estetycznej są na bardzo wysokim poziomie. Na powierzchni płyt nie zarejestrowano wad odlewniczych. Na stykach bocznych listew występują nieznaczne przesunięcia.

Na podstawie pomiarów oceniono, iż grubość wahała się od 4,31-10,52 mm. Najmniejszą grubość zarejestrowano przy krawędziach i w obszarze tła, największą z kolei na elementach plastycznych jak szata, rękojeść miecza, pas oraz wysunięte ku widzowi

kolano. Tej większej grubości należy upatrywać w celowym zabiegu poprawy artystycznego odbioru płyty, a nie w błędach technologicznych.

Średni skład chemiczny płyty głównej: 15,48% Zn, 2,07% Pb, 0,31% Sn oraz 80,28% Cu stanowi o mosiądzu jednofazowym. Mniejszą zawartość cynku ma dolna płyta prawa, w której zidentyfikowano średnio 14,73% Zn, 3,23% Pb, 1,03% Sn oraz 78,55% Cu. Dolna lewa z kolei charakteryzuje się udziałem 15,03% Zn, 3,88% Pb, 1,06% Sn oraz 77,78 Cu. Fragmenty te mogły zostać odlane w jednym procesie odlewniczym z tego samego stopu lub tej samej partii surowca, ponieważ skład części różni się nieznacznie. Również surowiec, charakteryzujący się podwyższoną zawartością żelaza, podobną ilością arsenu i niklu oraz znacznie niższą antymonu musiał pochodzić z tego samego źródła.

Daje to średni skład płyty 15,08% Zn, 3,06% Pb, 0,8% Sn i 78,87% Cu. Towarzyszą im: żelazo (1,36%), arsen (0,35%), nikiel (0,25%), srebro (0,17%), antymon (0,07%).

9.5. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu Piotr Kmita, wojewoda krakowski (zm. 16.04.1505)

Odlewana płyta nagrobna Piotra Kmity znajduje się w Krakowie, w katedrze na Wawelu (rys. 9.8). Płyta zlokalizowana jest w południowej nawie bocznej katedry. Płyta reliefowa została odlana po 1505 roku w warsztacie Piotra Vischera Starszego.



Rys. 9.8. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu [Fot. A. Mikołajska]

Płyta została odlana w 15 częściach - oddzielnie pole figuralne oraz dwie graniczące z nim listwy figuralne i wreszcie inskrypcja w 10 kawałkach (niektóre bardzo małych rozmiarów). Obecna inskrypcja została źle zmontowana. Stara fotografia dokumentuje początek tekstu u góry po lewej. Stan zachowania płyty można określić jako dobry. Inskrypcja napisana została gotycką minuskułą z dużymi literami:

„▪ Anno D(Omi)ni ▪ Millesimo Quingentesimo Quito/▪ die ▪ merkury ▪ sedecima ▪ aprilis
Magnificus domin(us) Petrus Kmytha de Vysnycze ▪/ (et) heres ▪ Pallatinus (et)

Cracouien(sis) Regniq(ue) / Polonie Marschal(cus) Et Capit(aneus) Scephusien(sis) vita funct(us) est ▪ oret(ur) pro eo ▪ ut in s(an)cta pace Req(ui)escat ▪ „

co oznacza:

„W Roku Pańskim 1505, w środę 16 kwietnia [zmarł] Piotr Kmita z Wiśnicza. A spadkobierca, jako wojewoda krakowski, marszałek koronny i starosta spiski służył dożywotnio. Módl się za niego, aby spoczywał w świętym pokoju.”

Postać rycerza w zbroi, stoi w ujęciu trzy/czwarte, w wyraźnym kontrapoście, na posadzce z płytek, pod łukiem trójlistnym (Rys. 9.8-9.11). W lewej ręce trzyma miecz przytwierdzony do pasa, w prawej chorągiew, ze znakiem heraldycznym rodu Kmitów. Tuż obok znajduje się kolejny miecz - skierowany czubkiem do góry, jakby zawieszony w powietrzu. Umieszczony jest w pochwie, wokół niego luźno owija się pasek. Na posadzce po prawej spoczywa hełm. Pomiędzy nogami widnieje tarcza herbowa ze zwieńczeniem zawierającym elementy zbroi – zwracają uwagę dekoracyjne rogi przy hełmie. Za tło sceny figuralnej służą: zasłona umocowana na drążku i drewniana boazeria. W klinach nad łukiem umieszczono dwa centaury skierowane na przeciw siebie, w walecznych pozach (Rys. 9.12). Scenę centralną flankują dwa wąskie pola. W dolnej części pól przedstawiono łodygi owinięte liściastym pędem, w górnej dwie postaci – św. Piotra i św. Pawła. Po obwodzie kompozycji biegnie inskrypcja tworząc ramę.

Piotr Kmita, którego ojciec był kasztelanem Lwowa, był jednym z najbogatszych i najbardziej wpływowych ludzi w ówczesnej Polsce. Był młodszym synem Stanisława Kmity i Katarzyny z Tarnowskich. W 1494 został marszałkiem koronnym, w 1499 kasztelanem sandomierskim, w 1501 wojewodą krakowskim. Z katedrą na Wawelu łączyły go bliskie powiązania. W 1504 ufundował drogocenny ornat z wypukłymi haftami, które ukazywały sceny z życia św. Stanisława, jak również figurę fundatora z jego herbem. Skutkiem tego był między innymi pochówek wojewody w katedrze. Nagrobek odlano po śmierci Kmity. Jest bardzo bliski nagrobkowi z grawerowanym wizerunkiem księcia Albrechta Odważnego z Miśni, który mógł powstać zaraz po 1500 roku. Typ ryzштunku przypomina, poza gładkim napierśnikiem, ten z Miśni na płycie nagrobnej księcia Fryderyka - Wielkiego Mistrza Zakonu Krzyżackiego. Wzorem postaci Kmity oraz innych elementów nagrobka był prawdopodobnie boczne skrzydła ołtarza Albrechta Dürera zwanego Ołtarzem Paumgartnerów, który został wzniesiony ok. 1504 r. w kościele św. Katarzyny, w Norymbergii [6].

Obie płaskorzeźby apostołów z płyty Kmity wpasowują się w przedstawienia apostołów warsztatu Vischera, jak statuetki z nagrobka arcybiskupa Ernesta Wettina z magdeburskiej katedry. Można z tego wnioskować, że modele do dwóch krakowskich apostołów zostały przygotowane w warsztacie Vischerów, prawdopodobnie przez samego Piotra Vischera Starszego.

Jednak w przypadku figury rycerza nie widać tutaj już żadnego podobieństwa. Przede wszystkim kształt głowy z modną długą fryzurą i wyraziste rysy twarzy trudno porównać do jakiegokolwiek innego dzieła Vischerów (Rys. 9.9-9.10). Podobieństwo znajdziemy jedynie na płycie nagrobnej Piotra Salomona, która jako całość jest mocno zależna od pomnika Piotra Kmity. Możliwe, że do modeli obu rycerzy wykonywał model rzeźbiarz zewnętrzny.

Na rysunku 9.13 i 9.15 ukazano szczegóły dekoracji wykonanych techniką odlewania, cyzelowania, punktowania, puncowania, rytowania. Z kolei na rysunku 9.14 przedstawiono znaki montażowe na powierzchni płyty Piotra Kmity. Na rysunkach 9.16 i 9.17 uwidoczniono nieliczne dostrzeżone niedoskonałości montażu lub braku dekoracji.



Rys. 9.9. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu, fragment płyty centralnej [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 9.10. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu, fragment postaci [Fot. A. Garbacz-Klempka]



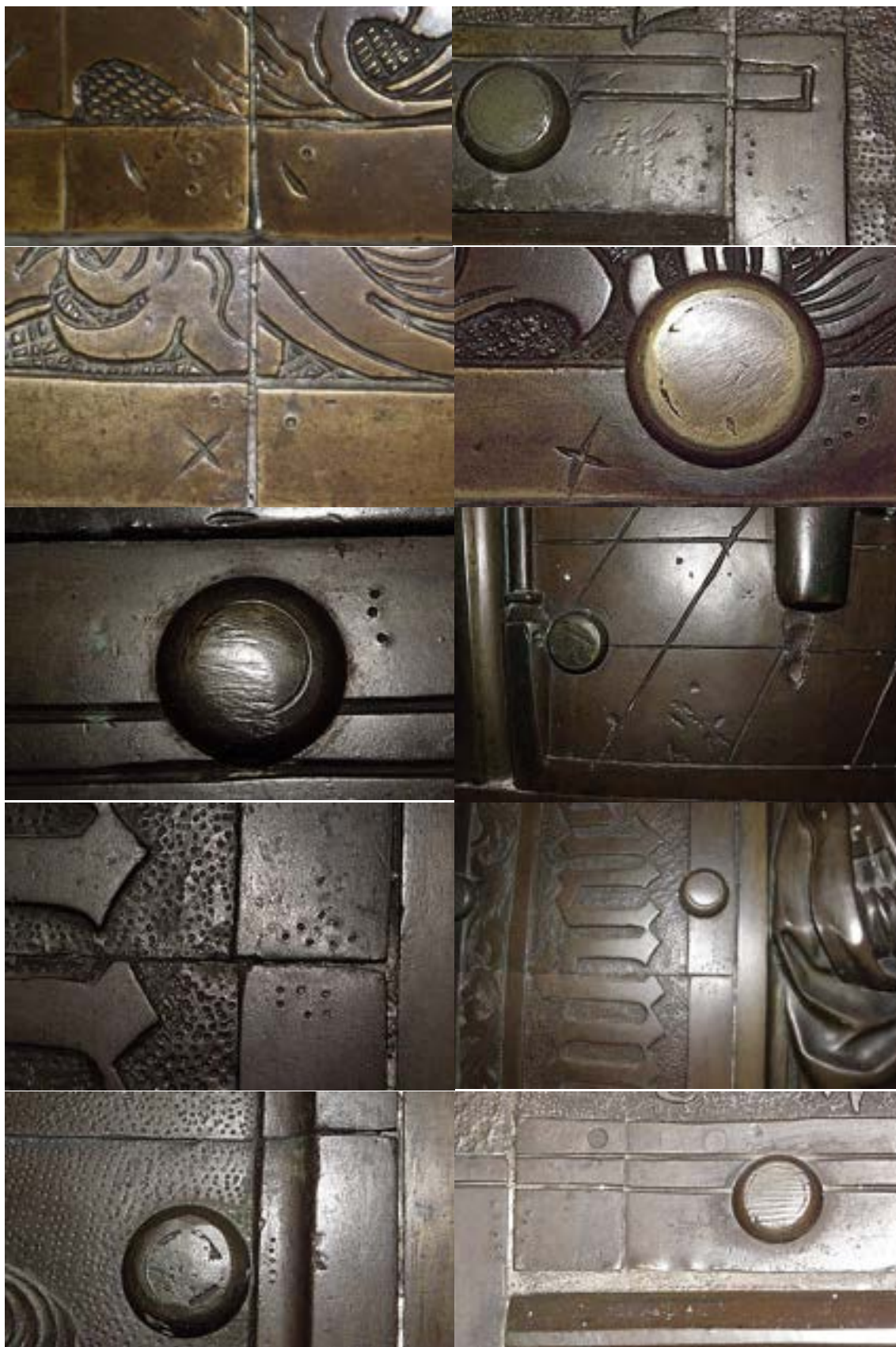
Rys. 9.11. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu, fragment postaci [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 9.12. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu, dekoracje w górnych rogach płyty [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 9.13. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu, szczegóły dekoracji wykonanych techniką odlewania, cyzelowania, punktowania, puncowania, rytowania [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 9.14. Znaki montażowe na powierzchni płyty Piotra Kmity w katedrze na Wawelu
[Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 9.15. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu, liternictwo wykonane techniką odlewniczą i techniką cyzelowania [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 9.16. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu, nieliczne dostrzeżone wady powierzchni [Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 9.17. Płyta Piotra Kmity w katedrze na Wawelu, nieliczne dostrzeżone niedoskonałości montażu lub braku dekoracji

W tabeli 9.13. zestawiono dokładne wymiary płyty Piotra Kmity i jej poszczególnych elementów [6]

Tab.9. 13. Wymiary płyty Piotra Kmity i jej poszczególnych elementów [6]

Płyta	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
całkowita wielkość płyty	250 x 157,5
pole z postacią	208 x 75,5
wysokość figury	172
wysokość Apostoła	48
szerokość listwy z napisem	18,5
wielkość liter	ok. 6,5-7

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej płyty nagrobnej Piotra Kmity z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Dla płyty Piotra Kmity wykonano 68 pomiarów. Wyniki średnie dla badanych obszarów zostały przedstawione w tabeli nr 9.14.

Na rysunku nr 9.18 zaprezentowano fragment płyty Piotra Kmity w trakcie badań z użyciem przenośnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej.



Rys. 9.18. Badania składu chemicznego płyty Piotra Kmity w katedrze na Wawelu [Fot. A. Garbacz-Klempka]

Tab. 9.14. Wyniki pomiarów XRF dla poszczególnych elementów płyty Piotra Kmita (% mas.)

Obszar badania	Zawartość pierwiastka (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
katedra P. Kmita 1d	14,66	0,34	1,80	0,21	1,05	0,02	0,38	0,13	81,41
katedra P. Kmita 9d	14,37	2,39	7,80	0,21	1,17	0,09	0,44	0,16	73,38
katedra P. Kmita 7g	14,23	1,51	5,49	0,23	1,37	0,08	0,20	0,10	76,82
katedra P. Kmita 2fig	14,50	0,31	1,85	0,22	0,97	0,05	0,30	0,09	81,71
katedra P. Kmita 1w	14,84	0,35	1,54	0,23	1,16	0,00	0,12	0,08	81,69
katedra P. Kmita 3l	14,98	0,03	1,62	0,25	1,03	0,02	0,31	0,04	81,72
katedra P. Kmita 4l	15,16	0,88	2,43	0,23	1,23	0,02	0,35	0,00	79,70
katedra P. Kmita 5l	17,76	0,13	1,65	0,19	0,49	0,16	0,47	0,52	78,62
katedra P. Kmita 8l	15,10	0,76	2,20	0,25	1,56	0,02	0,27	0,08	79,75
katedra P. Kmita 3p	14,36	1,39	2,48	0,24	1,49	0,13	0,52	0,08	79,31
katedra P. Kmita 4p	14,82	1,07	4,38	0,22	1,07	0,05	0,59	0,08	77,73
katedra P. Kmita 5p	15,47	0,00	1,96	0,25	0,29	0,09	0,00	0,00	81,95
katedra P. Kmita 6p	14,80	0,42	2,14	0,23	1,06	0,13	0,22	0,15	80,86
katedra P. Kmita n1-l	26,64	2,40	2,70	0,35	0,92	0,04	0,25	0,14	66,56
katedra P. Kmita n2-s	28,30	1,24	1,55	0,60	1,29	0,15	0,29	0,12	66,46

Oznaczenia zastosowane w tabeli: d – dół płyty , g – góra płyty, l-lewa strona, p – prawa strona, s – środek, fig – postać, n – nit, w – wnęka.

Z badań wynika, iż dolne części płyty zawierają podobną ilość 14,37-14,66% cynku, ale różnią się zawartością cyny i ołowiu, gdyż w jednej części zidentyfikowano 2,39% Sn i 7,80% Pb, natomiast w drugiej jedynie 0,34% Sn i 1,80% Pb. Odbiega od nich składem chemicznym również górna część płyty, która oprócz 14,23% cynku, zawiera 1,51% cyny i 5,49% ołowiu. Poszczególne elementy tworzące lewą stronę płyty wahają się w procentowym udziale cynku od 14,98% do 17,76%. Mają też zmienny, choć niski poziom cyny (0,03-0,88%) i nieco wyższy ołowiu (1,62-2,43%). Również zróżnicowana pod względem składu chemicznego jest prawa strona płyty i przyjmuje wartości w zakresie 14,36-15,47% cynku, 0,0-1,39% cyny i 1,96-4,38% ołowiu. Nie są to duże różnice składu chemicznego, lecz na tyle istotne, iż można przyjąć, że fragmenty te powstawały w tym samym warsztacie lecz prawdopodobnie w osobnych wytopach z użyciem tego samego surowca, jednak nieznacznie modyfikowanego dodatkiem cyny lub ołowiu, lub zmienianego poprzez dodatek złomu obiegowego. Sama figura Piotra Kmity powstała z udziałem 14,50% cynku, 0,31% cyny i 1,85% ołowiu. W składzie wszystkich elementów płyty powtarzają się pierwiastki charakterystyczne pochodzące z rud miedzi jak: żelazo, arsen, nikiel, srebro i antymon. Zawartość miedzi we wszystkich elementach płyty waha się w przedziale 77,73-81,95%. Odmienny skład jest zbadanych dwóch nitów łączących elementy płyty: 26,64-28,30% Zn, 1,24-2,40% Sn, 1,55-2,70% Pb, 66,46-66,56% Cu. Charakterystyczna jest tu znacznie podniesiona zawartość cynku. Udział pierwiastków charakterystycznych jest tu jednak podobny, jak we wszystkich elementach płyty, co pozwala domniemywać o tym samym pochodzeniu surowca, ale też tym samym czasie powstania. Można więc uznać nity za autentyczną część pierwotnego montażu płyty.

Badanie grubości płyty Piotra Kmity z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

Analizę wad wewnętrznych i pomiar grubości poszczególnych elementów dokonano metodą ultradźwiękową (Rys. 9.19). Dane zestawiono w tabeli 9.15.



Rys. 9.19. Badania grubości płyty Piotra Kmity w katedrze na Wawelu
[Fot. A. Garbacz-Klempka]

Tab. 9.15. Poszczególne grubości ścianek płyty Piotra Kmity zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Miejsce pomiaru	Grubość [mm]
płyta główna – miecz zawieszony w powietrzu - środek	10,23
płyta główna – zbroja – środek prawej ręki postaci	16,75
płyta główna – środek - tło	5,27
płyta główna – środek - tło	5,26
listwa prawa - środek	4,73
płyta główna – lewa strona - tło między chorągwią a ręką	4,18
płyta główna – lewa strona - tło między chorągwią a ręką	3,26
płyta główna – lewa strona - tło między chorągwią a ręką	10,74
płyta główna – lewa strona - tło między chorągwią a ręką	10,57
płyta główna – lewa strona - tło między chorągwią a ręką	10,45
płyta główna – popiersie postaci	11,63
płyta główna – popiersie postaci	11,67
hełm	9,44
prawa listwa - dół	5,13
prawa listwa – dół - krawędź	5,35
płyta główna – wypukły element pod postacią św. Pawła	11,51

Szereg przeprowadzonych pomiarów pozwolił wyznaczyć grubość płyty w zakresie 3,26-16,75 mm. Rozrzut wyników jest bardzo duży, ale związany jest zapewne w dużym stopniu z plastycznym wymodelowaniem postaci. Największą grubość 16,75 mm osiąga płyta w obszarze zbroi (obszar oznaczony jako „płyta główna – zbroja – środek prawej ręki postaci”). Samo tło oznaczone jako „płyta główna – lewa strona - tło między chorągwią a ręką” jest bardzo zróżnicowane pod względem grubości i wynosi kolejno: 3,26 mm, 4,18 mm, a dalej 10,45 mm, 10,57 mm i 10,74 mm. Może to budzić pewne wątpliwości, czy w tym obszarze nie pojawiły się wady odlewnicze, na które wskazywałaby znacznie cieńsza, niż w pozostałych partiach ścianka odlewu.

Podsumowanie

Płaskorzeźbione części płyty zostały odlane na podstawie drewnianego lub woskowego modelu. Zapewne model samej postaci został przygotowany osobno i zespolony z płytą, która również posiada elementy przestrzenne. Biorąc pod uwagę stopień skomplikowania elementów płyty i samej postaci, należy przyjąć odlanie ich w oparciu o model woskowy, który według Biringuccia stosowano do skomplikowanych płyt płaskorzeźbionych [4]. Model ten wykonywano w oparciu o rzeźbiony projekt dostarczony do pracowni odlewniczej. Na modelu przygotowywano formę z gliny.

Jak widać na fotografiach wiele elementów dekoracji płyty zostało wykonanych techniką odlewniczą na modelu. Są one precyzyjne wyrzeźbione i dobrze odlane. W modelu prawdopodobnie również oddano ozdobne litery napisu, ozdobiono techniką puncowania tło napisu i wygrawerowano zróżnicowany wzór tła. Na gotowym odlewie przeprowadzono obróbkę wykończeniową dodatkowo wzbogacając wartość estetyczną płyty. Na zimno różnymi rylcami wypracowano damaskinaż na broni, co miało upodobnić ją do stali damasceńskiej. Na stykach listew z napisem umieszczono znaki montażowe w postaci haczyków, kreseczek, krzyżyków i kółek, pomocnych w składaniu płyty w całość.

Biorąc pod uwagę różnorodność składu chemicznego całej płyty (bez nitów), można przyjąć odlewanie osobno poszczególnych jej części, na co wskazuje dość duży rozkład składników stopu: udział cynku w granicach 14,23-17,76%, 0-2,39% cyny, 1,54-7,8% ołowiu i 73,38-81,95% miedzi. Dla pierwiastków towarzyszących pochodzących z rud miedzi, będą to z kolei wartości wynoszące kolejno: 0,29-1,56% żelaza, 0-0,59% arsenu, 0-0,52% antymonu, 0,19-0,25 niklu i 0-0,16% srebra. Średni skład chemiczny przy tym należy zatem przyjąć jako: 14,8% Zn, 0,42% Sn, 2,14% Pb, 80,86% Cu oraz 1,06 Fe,

0,22% As, 0,15% Sb 0,23% Ni i 0,13% Ag, kwalifikując płytę do grupy mosiądzów jednofazowych o dobrych właściwościach mechanicznych.

Należy podkreślić, iż płyta pod względem technologicznym i estetycznym należy do najwybitniejszych dzieł ludwisarstwa w Polsce.

9.6. Płyta nieznanego duchownego w katedrze na Wawelu

Metalowa płyta nagrobna nieznanego duchownego znajduje się w Krakowie, w katedrze na Wawelu (rys. 9.20-9.22). Płyta zlokalizowana jest w ścianie południowej katedry. Płyta grawerowana została odlana po 1510 roku w warsztacie Piotra Vischera Starszego [6].



Rys. 9.20. Płyta nieznanego duchownego w katedrze na Wawelu
[Fot. A. Garbacz-Klempka]



Rys. 9.21. Płyta nieznanego duchownego w katedrze na Wawelu, fragment postaci



Rys. 9.22. Płyta nieznanego duchownego w katedrze na Wawelu, dekoracje płyty wykonane techniką odlewania i rytowania [Fot. A. Garbacz-Klempka]

Niestety płyta nie zachowała się w całości. Jej pierwotna wysokość w świetle porównywalnych prac powinna wynosić przynajmniej 240 cm. Dostępne są dwie, różnej wielkości części pola obrazowego, podczas gdy pierwotna inskrypcja, przypuszczalnie biegnąca po obwodzie, zaginęła. Powierzchnia zabytku, szczególnie w obszarze twarzy, jest przetarta. Z czterech dużych metalowych kołków wstecznie użytych do mocowania płyty brakuje jednego, tego na dole, po prawej.

Na płycie widnieje naturalnej wielkości popiersie duchownego. W lewej ręce trzyma księgę, przy czym palce: wskazujący i środkowy zaznaczają pewną stronę. Prawa ręka wskazuje na jego własną pierś. Tło tworzy nisza architektoniczna składająca się z pilastrów. Jej front zdobi więc z winorośli z kwiatami i owocami. Kliny nad łukiem wypełniają dwa, będące w ruchu, ptaki, prawdopodobnie gryfy. Brak inskrypcji i herbu uniemożliwia identyfikację przedstawionej osoby. Jej nagrobek został datowany najpierw przez Dauna na 1506, a później przez Mellera na 1514 rok. Jednak najważniejszym kryterium przy próbie określenia czasu powstania płyty, jest ukształtowanie architektury pilastrowej, która wykazuje podobieństwo do epitafium Antona Kressa w Norymberdze, Dalsze analogie znajdują się w pomniku kasztelana lwowskiego Feliksa Paniewskiego w Poznaniu [6].

W tabeli 9.16 zestawiono wymiary płyty nieznanego duchownego i jej poszczególnych elementów [6].

Tab. 9.16. Wymiary płyty nieznanego duchownego i jej poszczególnych elementów [6]

Płyta	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
całkowita wielkość płyty	103 x 91
wysokość figury	87

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej płyty nagrobnej nieznanego duchownego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Wyniki wykonane w wybranych obszarach zostały przedstawione w tabeli nr 9.17.

Tab.9.17. Wyniki składu chemicznego płyty nieznanego duchownego w katedrze na Wawelu

Obszar pomiaru	Zawartość pierwiastków (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
N. duchowny -1	11,80	0,00	1,24	0,14	1,98	0,00	0,00	0,00	84,84
N. duchowny -2	11,90	0,00	1,22	0,15	1,96	0,00	0,20	0,00	84,57
N. duchowny -3	11,90	0,00	1,12	0,15	1,90	0,00	0,20	0,00	84,73
N. duchowny -4	12,80	0,00	0,47	0,21	1,45	0,00	0,10	0,00	84,97
N. duchowny -5	14,00	0,00	0,91	0,20	1,28	0,00	0,10	0,00	83,51
N. duchowny -6	13,40	0,00	0,69	0,21	1,37	0,00	0,10	0,00	84,23
N. duchowny -7	13,40	0,00	0,76	0,20	1,27	0,00	0,10	0,00	84,27
N. duchowny - 8	12,74	0,00	0,92	0,18	1,60	0,00	0,11	0,00	84,45

Płyta zawiera w swoim składzie: 11,80-14,00% cynku, 0,47-1,24% ołowiu i 83,51-84,84% miedzi. Warto zwrócić uwagę, że nie zawiera cyny, ani pozostałych pierwiastków charakterystycznych jak srebro i antymon, przy niewielkim udziale arsenu (0,0-0,20%) i niklu (0,14-0,21%). Zwraca natomiast znacznie podwyższony wynik dla żelaza (1,27-1,98%).

Analiza wad wewnętrznych i badanie grubości płyty nieznanego duchownego z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

Badania wykonane metodą ultradźwiękową, przedstawione w postaci zmierzonych poszczególnych grubości płyty nieznanego duchownego zestawiono w tabeli 9.18.

Tab. 9.18. Poszczególne grubości płyty nieznanego duchownego zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Miejsce pomiaru	Grubość [mm]
prawa strona płyty – blisko krawędzi - dół	6,76
prawa strona płyty – blisko krawędzi - góra	9,05
prawa strona płyty – góra	9,25
dolna część płyty	8,30
dolna część płyty	8,32
głowa postaci - kołnierz	9,52
głowa postaci - czoło	9,78
beret postaci	9,60
lewa strona płyty – górny róg	7,39
lewa strona płyty - środek	7,22

Z pomiarów wynika, iż grubość ścianki odlewu zawiera się w przedziale 6,76-9,78 mm i można ją uznać za stosunkowo równomierną. Najwyższe wartości grubości zarejestrowane w obszarze postaci, co jest zrozumiałym i z całą pewnością celowym efektem. W objętości płyty nie zarejestrowano pustek, świadczących o występowaniu poważniejszych wad odlewniczych.

Podsumowanie

Kontury głowy, kołnierza przy futrze, stylizowane układy fałd, o przekroju litery U, zostały wykonane w modelu drewnianym, podobnie jak część dekoracji tła. Pozostałe wykonano już po odlaniu poprzez grawerowanie.

Średni skład chemiczny płyty wskazuje na mosiądz o niższej, niż poprzednio omawiane, zawartości cynku, wynoszącej średnio 12,74%, przy 0,92% udziale ołowiu i 84,45% zawartości miedzi. W stopie nie zarejestrowano cyny. Zidentyfikowano natomiast podwyższony poziom żelaza (1,60%), świadczący być może o zanieczyszczeniu stopu. Można uznać płytę za odmienną od poprzednio omawianych, zarówno pod względem warsztatowym, jak również pod względem składu i pochodzenia surowca.

9.7. Płyta Pawła Szydłowieckiego w katedrze na Wawelu **Paweł Szydłowiecki, proboszcz katedry w Poznaniu (zm. 2.06.1506)**

Odlewana płyta nagrobna Pawła Szydłowieckiego znajduje się w Krakowie, w katedrze na Wawelu (rys. 9.23). Płyta zlokalizowana jest w ścianie wewnętrznej prawej nawy bocznej katedry. Płyta rzeźbiona została odlana po 1506 roku w warsztacie Piotra Vischera Starszego [6].

Płyta nie zachowała się w całości. Brakuje jednak górnej części z baldachimem jak i oryginalnego, dawnego obwodowego napisu. Poza tym stan zachowania pola obrazowego jest bardzo zły, a jego cała powierzchnia bardzo mocno wytarta, szczególnie na wyższych partiach reliefu jak nos czy baldachim.

Inskrypcja:

„Paulo de Szydlowiec, Praep(osito) Posnaniensis Custodi Crac(oviensis) Secretario Regio, virtute, doctrina, ingenio, caeterisque virtutibus et nobilitate insigni: Christoforus ac Nicolau(s)frateri Chariss(imo) ac bene merenti posuerunt. Obiit Auriaci, Annum agenes vi ges(imo) sextum, magno hominum poste Se desidero relicto. Anno Domini, 1506 Die 2 Mensis Iunii.”

Co oznacza:

„Paweł Szydłowiecki, Prepozyt Poznania, Kustosz Krakowa, Sekretarz królewski, naznaczony męstwem, wiedzą, talentem i innymi cnotami oraz szlachetnie urodzony: Krzysztof i Mikołaj złożyli najdroższego i wielce zasłużonego brata. Zmarł w Auriacum w wieku dwudziestu sześciu lat, pozostawiając wielką rzeszę tęskniących za nim ludzi. W Roku Pańskim 1506, dnia 2 czerwca.”

Duchowny stoi frontalnie pod baldachimem z maswerków i trzyma w rękach otwartą księgę. W tle pojawia się zasłona, poniżej dwa herby w kształcie tarczy (pochylone do wewnątrz). Identyfikację duchownego, którego rodzina odgrywała ważną rolę pod panowaniem Jagiellonów, podjął Jerzy Kieszkowski na podstawie dwóch herbów. To właśnie on udowodnił, że inskrypcja zamontowana razem z polem obrazowym nie należy do pierwotnego przedstawienia, ale do zaginionej płyty nagrobnej zmarłego w 1518 roku Mikołaja Czepiela. Rekonstrukcja tekstu inskrypcji z nagrobka Szydłowieckiego była możliwa dzięki starym zbiorom takich właśnie inskrypcji. Pomimo fragmentarycznego

i złego stanu zachowania, jak również problemów z nazwaniem przedstawionej osoby, przypisanie do warsztatu Vischerów wydaje się słuszne. Wynika to z wzoru rozmieszczonego na zasłonie, który występuje jeszcze na dwóch innych dziełach odlewni norymberskiej. Płyta nagrobna ma formalne odniesienia do poznańskiego pomnika Bernarda Lubrańskiego. Porównywalne są tutaj: postawa, proporcje, habit duchownego, jak również kolumny dźwigające baldachimy. Ich tektonikę wyznaczają pionowe podpory. Bez wątpienia płyta nagrobna Pawła Szydłowieckiego jest niższej jakości. Pomnik jest również podobny do płyty nagrobnej proboszcza katedry w Halberstadt - Baltazara von Neuenstadt, która powstała po jego śmierci w 1516. Podobne jest ukształtowanie okrągłej głowy z małymi lokami uwypuklonymi pod beretem. Datowanie krakowskiej płyty można dokładniej określić na podstawie zachowanej inskrypcji, ponieważ przywołuje ona bliżej nieznanego Krzysztofa i Mikołaja, którzy postawili mu płytę. Ona także powstała po śmierci Pawła Szydłowieckiego, prawdopodobnie w roku 1506/1507 [6].

W tabeli 9.19 zestawiono wymiary płyty Pawła Szydłowieckiego i jej poszczególnych elementów.

Tab. 9.19. Wymiary płyty Pawła Szydłowieckiego i jej poszczególnych elementów [6]

Płyta	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
wielkość pola z postacią	140 x 80
wysokość figury	135
wielkość z dwoma listwami inskrypcyjnymi pierwotnie nie należącymi do obiektu	140 x 103



Rys. 9.23. Płyta Pawła Szydłowieckiego w katedrze na Wawelu [Fot. A. Mikołajska]

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej płyty nagrobnej Pawła Szydłowieckiego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Wyniki zostały przedstawione w tabeli nr 9.20. Dla płyty wykonano 22 pomiary.

Tab. 9.20. Wyniki składu chemicznego płyty Pawła Szydłowieckiego (% mas.)

Obszar pomiaru	Zawartość pierwiastka (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
P. Szydł. - postać	15,17	0,00	1,34	0,14	1,09	0,11	0,41	0,27	81,48
P. Szydł. – lewa str.	14,53	0,00	0,85	0,19	1,20	0,05	0,00	0,00	83,19
P. Szydł. – lewa str.	13,25	0,00	1,25	0,13	1,62	0,10	0,14	0,11	83,40
P. Szydł. – prawa str.	13,43	0,43	2,25	0,18	2,39	0,10	0,41	0,07	80,74
P. Szydł. – prawa str.	13,37	0,14	1,30	0,13	1,57	0,10	0,50	0,08	82,81
P. Szydł. - nit	14,94	0,61	3,26	0,14	1,74	0,11	0,53	0,12	78,55

Płyta jest zróżnicowana pod względem składu chemicznego. Zawartość cynku zarejestrowano w granicach 13,25-15,17%, cyny 0,0-0,61%, ołowiu 0,85-3,26% i miedzi 78,55-83,40%. Podobnie jak poprzednio zwraca uwagę podwyższony poziom żelaza. Fragment po lewej stronie płyty nie zawiera cyny, ani też ołowiu i arsenu. Może zatem pochodzić z innego surowca, ale nie jest to czynnik rozstrzygający o pochodzeniu miedzi.

Badanie grubości płyty Pawła Szydłowieckiego z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

Analizę wad wewnętrznych wraz z pomiarami grubości ścianki odlewu przeprowadzono metodą ultradźwiękową. Poszczególne grubości płyty Pawła Szydłowieckiego zmierzone za pomocą defektoskopu zestawiono w tab. 9.21.

Tab. 9.21. Poszczególne grubości płyty Pawła Szydłowieckiego zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Miejsce pomiaru	Grubość [mm]
prawy dolny róg płyty	19,88
prawy górny róg płyty	7,81
wypukła listwa po prawej stronie płyty - dół	7,26
wypukła listwa po prawej stronie płyty - środek	6,36
wypukła listwa po prawej stronie płyty - góra	7,84
popiersie postaci	13,50
popiersie postaci	13,83
popiersie postaci - palce	12,74
beret	13,26
górna krawędź nad beretem	10,60
górny lewy róg płyty przy krawędzi	7,02
dolna krawędź	7,20
dolny lewy róg płyty - herb	7,55
dolny lewy róg płyty - herb	9,85
lewy dolny róg płyty	5,67
lewa krawędź - środek	5,46

Różnica w grubości ścianki jest bardzo duża. Zakres grubości płyty wynosi 5,46 mm i 5,67 mm (lewy dolny róg płyty i lewa krawędź) aż po 19,88 mm w prawym dolnym rogu płyty.

Podsumowanie

Pole, na którym odwzorowano postać proboszcza zostało odlane w jednym kawałku, prawdopodobnie na podstawie drewnianego modelu.

Grubość poszczególnych obszarów płyty jest najbardziej zróżnicowana wśród wszystkich przebadanych płyt. Trudno do końca ocenić czy wynika ona z błędów przy odlewaniu płyty czy może z wad wewnętrznych, które mogą mieć wpływ na pomiar.

Średni skład chemiczny płyty wynosi 14,1% Zn, 3,3% Pb 1,7% Fe, 0,3 %As, 0,2% Sn przy udziale 82% Cu.

9.8. Płyta Kardynała Fryderyka Jagiellończyka w katedrze na Wawelu

Kardynał Fryderyk Kazimierz Jagiello (urodzony dnia 27.4.1468, zmarł dnia 14.3.1503), brat króla Zygmunta I

Kraków, katedra, prezbiterium

Płyta nagrobna Kardynała Fryderyka Jagiellończyka znajduje się w Krakowie, w prezbiterium katedry na Wawelu. Grawerowana płyta nagrobna tworzy „pseudotumbę” wraz z płaskorzeźbami i jest wmurowana w schody prezbiterium (Rys. 9.24). Słynne dzieło powstało w warsztacie Petera Vischera Starszego na podstawie modeli wykonanych przez Hansa Suessa von Kulmbach i „Mistrza Norymberskiej Madonny” (płaskorzeźba z przodu – Rys. 9.25), datowane na 1510 rok [6].



Rys. 9.24. Płyta nagrobna kardynała Fryderyka Jagiellończyka w katedrze na Wawelu, widok całego grobowca [Fot. A. Mikołajska]



Rys. 9.25. Płyta nagrobna kardynała Fryderyka Jagiellończyka w katedrze na Wawelu, widok frontowej płaskorzeźby [Fot. A. Mikołajska]

Grobowiec kardynała składa się z ośmioczęściowej pokrywy z grawerunkiem, przedniej płaskorzeźby i dwóch ścian bocznych z płaskorzeźbą, których kształt odpowiada schodkowemu stopniom. Napisy są wypukłe, natomiast podłoże zostało wybite. Płyta, mimo umiejscowieniu w stopniach ołtarza głównego jest w bardzo dobrym stanie.

Na grawerowanej pokrywie widnieje następująca inskrypcja:

„HIC FEDERICVS ADEST CAZMIRI CLARA PROPAGO REGIS / ET AVGVSTAE
SPES ERAT ALTA DOMVS ■ NANQVE SACER CVLMEN CARDO VENISSET IN
ALTVM NI/TANTVM RAPERET MORS PROPERATA DECVS. SED DVM / SAEVA
TAMEN VOLVIT EORTVNA NOCERE PROFVIT HVMANIS CESSIT ■ ET ASTRA
TENET”

co oznacza:

„Tutaj spoczywa Federicus, słynny syn króla Kazimira i wielka nadzieja królewskiego domu. Bo święty próg [do życia duchownego] zaprowadziłby go na wysoki szczyt, gdyby wczesna śmierć nie odebrała mu takiej ozdoby.”

Płyta płaskorzeźby (przednia strona płyty) zawiera następującą inskrypcję:

„HOC OPVS FEDERICO CARDINALI CAZIMIRI FILIO (QVI QVINQVE/ET
TRIGINTA ANNIS EXACTIS ■ M ■ D. III. MARCII XIII OBIIT ■ (3 FRATRI /

CARISSIMO DIVVS SIGISMVNDVS REX POLONIAE PIENTIS- SIMVS/POSVIT
AB INCARNATIONE DOMINI■ MD■X■”

co oznacza:

„Ten pomnik został wzniesiony kardynałowi Federicusowi, synowi Cazimirusa (który zmarł po ukończeniu 35. roku życia w 1503 r., 14 marca), jego ukochanemu bratu, przez wywyższonego Zygmunta, najbardziej pobożnego króla Polski, w roku 1510 - roku Wcielenia Pańskiego.”

Na grobowcu umieszczono następujące herby: Królestwa Polskiego, Biskupstwa Gnieźnieńskiego, Biskupstwa Krakowskiego - w narożnikach wygrawerowanego nagrobka oraz Królestwa Polskiego na każdej z dwóch bocznych płaskorzeźb.

Płyta frontowa przedstawia siedzącą na tronie Maryję w widoku w trzech czwartych przed brokatowym dywanem trzymanym przez dwa anioły. Po prawej stronie klęczy kardynał Fryderyk, a za nim stoi Św. Stanisław z Piotrowinem. Nad płaskorzeźbą znajduje się napis z informacją o śmierci kardynała i dokładną jej datą.

Monumentalna pokrywa przedstawia kardynała stojącego na lwie przed brokatową zasłoną. Kardynał przedstawiony jest w ponadnaturalnej wielkości. W prawej ręce trzyma pastorał, a w lewej księgę. Postać jest ujęta w ramy późnogotyckiej architektury, której boczne filary przedstawiają świętych biskupów Wojciecha i Stanisława. Górne zakończenie płyty tworzy łuk w kształcie trójliścia. W bocznych ścianach umieszczono płaskorzeźbionego anioła z herbem polskiej rodziny królewskiej. Na dole towarzyszy mu grający anioł, a na górze przedstawiony został Eros z delfinem.

Nietypowy kształt grobowca i jego różnie wykonane części - grawerowana późnogotycka płyta wierzchnia i reliefowany renesansowy front - skłoniły Bertholda Dauna i Huberta Stierlinga do przypuszczenia, że oba odlewy powstały w różnym czasie, przy czym płyta wierzchnia została prawdopodobnie wykonana wcześniej [6]. Należy jednak przyjąć wspólną koncepcję wszystkich elementów nagrobka. Wskazuje na to zarówno precyzja wykonania poszczególnych odlewów, jak i ich cechy stylistyczne. Nietypowy kształt grobowca wynika z ograniczonej przestrzeni. W 1605 roku został przesunięty w związku z rozbudową prezbiterium.

Usytuowanie grobowca kardynał zawdzięcza swojemu pochodzeniu, a więc powiązaniu z rodziną królewską. Inskrypcja na przodzie nawy wspomina również o fundatorze

grobowca, polskim królu i bracie kardynała -Zygmuncie I [6]. Nagrobek jest połączeniem wizerunku pogrzebowego i epitafium. Ta wyraźna rozbieżność widoczna jest również w różnych technikach: pokrywa jest grawerowana, przednia płyta jest rzeźbiona w formie płaskorzeźby. Za rzeźbiarza modelu do odlania płyty przedniej uważany jest „Mistrz Norymberskiej Madonny”. Niemiecki badacz Alfred Schädler wskazał na związek między figurą Matki Boskiej w Germanisches Nationalmuseum, a figurami w sanktuarium ołtarza św. Anny w kościele św. Wawrzyńca w Norymberdze, a także wyjaśnił ich bliskość z Hansem Suessem von Kulmbach [6]. Model płaskorzeźby Matki Boskiej w krakowskim grobowcu został prawdopodobnie wykonany przez „Mistrza Norymberskiej Madonny”, według projektu Kulmbacha. Pozioma kompozycja oparta jest na jego drzeworycie sprzed 1511 roku przedstawiającym Pokłon Trzech Króli. Istnieje bezpośredni związek między siedzącymi na tronie postaciami Matki Boskiej. Projekt dużej poduszki siedziska wykazuje podobieństwa do rysunku Kulmbacha, będącego projektem do witraża „Maria z Dzieciątkiem” przechowywanym w Muzeum Sztuki z Bazylei. Postać św. Stanisława wykazuje podobieństwa do Anioła Zwiastowania z rysunku w Budapeszcie; szczególnie pod względem efektu ruchu, proporcji ciała i elementów ubioru. Te zestawienia mogą świadczyć o tym, że to właśnie Kulmbach zaprojektował słynne dzieło dla Krakowa. Projekty dwóch płaskorzeźb bocznych można również przypisać uczniowi Dürera, jak pokazuje porównanie z rysunkiem w Drezdeńskim Gabinecie Miedziorytów [6-7].

Bardziej skomplikowana jest identyfikacja grawerowanej pokrywy. Oprócz Kulmbacha, któremu przypisuje się wizję figury grobowej za autora projektu może być również uznany Albrecht Dürer. Dwaj biskupi św. Wojciech i św. Stanisław, wkomponowani w architekturę ramy, są wzorowani na św. Mikołaju i św. Erazmie, którzy otaczają św. Ulryka na drzeworycie Dürera z 1503/1505 roku. Lew, na którym stoi kardynał, pochodzi niemal dosłownie z innego rysunku Dürera, powstałego około 1510 roku. Również rysunek węglem autorstwa Kulmbacha przedstawiający św. Mikołaja w berlińskim Kupferstichkabinett (Muzeum Druków i Rysunków) mógł być również wykorzystany do stworzenia monumentalnego portretu Fryderyka. Prawdopodobne wydaje się więc, że Kulmbach narysował swoją wizję, projekt figury grobowej, natomiast lew, architektura ramy i dwaj święci biskupi zostali zaprojektowani w warsztacie Vischera na podstawie modeli graficznych Dürera. Również sam Kulmbach często nawiązywał do twórczości Dürera.

Wybór Hansa von Kulmbacha jako głównego autora dzieła mógł być podyktowany przez zleceniodawcę, zważywszy na liczne realizacje malarza dla krakowskich kościołów i klasztorów [6-7].

Poniżej w tabelach 9.22 - 9.24 zestawiono wymiary poszczególnych elementów nagrobka kardynała Fryderyka Jagiellończyka

Tab. 9.22. Wymiary pokrywy z grawerunkiem z płyty Fryderyka Jagiellończyka [6]

Płyta Fryderyka Jagiellończyka – pokrywa z grawerunkiem	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
całkowity rozmiar płyty	281 × 160
wysokość figury	225

Tab. 9.23. Wymiary przedniej strony płyty Fryderyka Jagiellończyka [6]

Płyta Fryderyka Jagiellończyka – przednia strona	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
całkowity rozmiar płyty	95 × 159,5
pole na napisy	20,3 × 159,5
wysokość reliefu	ok. 6 cm
wielkość liter	ok. 3,3

Tab. 9.24. Wymiary bocznej płyty Fryderyka Jagiellończyka [Hauschke]

Płyta Fryderyka Jagiellończyka – boczna strona	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
maksymalny rozmiar płyty	77 × 94
rozmiary stopni schodków	wysokość 25,5 cm; głębokość 31,3

Nagrobek kardynała Fryderyka Jagiellończyka poddano szczegółowej analizie pod względem składu chemicznego i analizy struktury z wykorzystaniem metody spektroskopowej i ultradźwiękowej. Dodatkowo wykonano badania twardości materiału. Ze względu na rangę obiektu wykonano również obserwacje wnętrza nagrobka pod względem stanu zachowania z wykorzystaniem kamery endoskopowej.

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

Poniżej zaprezentowano wyniki analizy pierwiastkowej płyty nagrobnej Kardynała Fryderyka Jagiellończyka z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Średnie wyniki dla danego obszaru po opracowaniu statystycznym zostały przedstawione w tabeli nr 9.25. Dla płyty przeprowadzono 51 pomiarów w poszczególnych elementach (Rys. 9.26).



Rys. 9.26. Badania spektrometryczne płyty kardynała Fryderyka Jagiellończyka w Katedrze w Wawelu [Fot. A. Garbacz-Klempka]

Tab. 9.25. Wyniki pomiarów XRF dla płyty Kardynała Fryderyka Jagiellończyka (% mas.)

Obszar badania	Zawartość pierwiastka (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
grobowiec KFJ-przód1	14,80	0,52	1,20	0,14	0,32	0,17	0,27	0,26	82,34
grobowiec KFJ-przód2	14,73	0,41	0,96	0,14	0,57	0,20	0,00	0,22	82,77
grobowiec KFJ-przód3	14,27	0,29	1,27	0,11	0,38	0,18	0,00	0,21	83,28
grobowiec KFJ-listwa1	16,40	0,42	1,45	0,15	0,48	0,18	0,06	0,16	80,70
grobowiec KFJ-listwa2	16,50	0,34	1,24	0,14	0,48	0,17	0,06	0,18	80,88
grobowiec KFJ-listwa3	16,03	0,52	2,47	0,15	1,33	0,19	0,00	0,14	79,17
grobowiec KFJ-gora1	18,67	0,29	2,39	0,16	1,27	0,18	0,15	0,18	76,72
grobowiec KFJ-gora2	15,90	0,70	1,98	0,11	0,65	0,20	0,07	0,15	80,25
grobowiec KFJ gora-listwa4-lewa	18,83	0,00	1,60	0,22	0,94	0,20	0,27	0,23	77,71
grobowiec KFJ schody lewe	14,20	0,00	1,23	0,16	0,79	0,19	0,27	0,22	82,93
grobowiec KFJ-gora3-prawa	19,13	0,77	3,09	0,20	1,41	0,19	0,26	0,17	74,78
grobowiec KFJ-gora4-prawa	14,80	0,62	2,01	0,11	1,11	0,19	0,00	0,13	81,04
grobowiec KFJ gora-listwa4-prawa	19,80	0,11	2,18	0,33	2,26	0,15	0,39	0,17	74,63
grobowiec KFJ schody prawe	13,30	0,00	1,43	0,21	1,62	0,18	0,24	0,15	82,89
grobowiec KFJ-gora-nit1 prawy	40,17	0,00	2,08	0,18	0,34	0,17	0,00	0,07	57,00
grobowiec KFJ-gora-nit2 środek	17,45	0,46	1,24	0,32	0,44	0,18	0,15	0,15	79,62

Jak stwierdzono powyżej nagrobek składa się z wielu elementów odlewanych osobno. Przednia płyta została odlana ze stopu miedzi o zawartości 14,23-14,80% cynku, 0,29-0,52% cyny i 0,96-1,27% ołowiu przy udziale 82,77-83,28% miedzi. Spośród pierwiastków charakterystycznych zawartość żelaza w płycie przedniej wynosi 0,32-0,57%, antymonu 0,21-0,26%, arsen 0,0-0,27%, nikiel 0,11-0,14% i srebro 0,17-0,20%.

Listwa łącząca płytę przednią i górną zawiera cynk w ilości 16,03-16,50%, 0,34-0,52% cyny i 1,24-2,47% ołowiu przy 79,17-80,88% miedzi.

Górna płyta jest bardziej zróżnicowana pod względem składu chemicznego. Zarejestrowano w niej udział cynku w zakresie 15,90-18,67%, 0,29-0,70% cyny i 1,98-2,39% ołowiu przy obecności 76,72-80,25% miedzi. Zwraca w niej udział też większa ilość żelaza 0,65-1,27%, mniejsza arsenu 0,07-0,15% i antymonu 0,15-0,18% przy porównywalnej ilości niklu 0,11-0,16% i srebra 0,18-0,20%. Różnice występują też po prawej stronie górnej płyty, gdzie zawartość cynku wynosi 14,80-19,13%, cyny 0,62-0,77%, ołowiu 2,01-3,09% i miedzi 74,78-81,04%. Zawartość żelaza jest przy tym na podobnie wysokim poziomie 1,11-1,41%, natomiast arsenu 0,0-0,26%, niklu 0,11-0,20%, antymonu 0,17-0,22% i srebra 0,19%. Odlewane płyty boczne, dopasowane do kształtu schodów, zawierają podobnie mniejszą ilość cynku: 13,30% Zn schody prawe i 14,20% schody lewe, a także ołowiu: 1,43% Pb schody prawe, 1,23% schody lewe przy braku cyny w obydwu przypadkach. Największą zawartość cynku ma jeden z nitów, oznaczony jako „nit1 prawy”, który zawiera 40,17% cynku, i 2,08% ołowiu, przy równoczesnym braku cyny. Udział miedzi wynosi w tym przypadku 57%.

Badanie grubości płyty Kardynała Fryderyka Jagiellończyka z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

Poszczególne pomiary grubości elementów nagrobka kardynała Fryderyka Jagiellończyka zestawiono w tabelach 9.26 - 9.29.

Tab. 9.26. Poszczególne grubości płyty górnej Kardynała Fryderyka Jagiellończyka zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Miejsce pomiaru – grawerowana płyta główna	Grubość [mm]
listwa górnej płyty łączącej się z płaskorzeźbą – prawy dolny róg	8,00
listwa górnej płyty łączącej się z płaskorzeźbą – prawy dolny róg	8,06
listwa górnej płyty łączącej się z płaskorzeźbą – środek	7,50
listwa górnej płyty łączącej się z płaskorzeźbą – środek – dalej od krawędzi	10,50
listwa górnej płyty – prawa strona środek	10,16
listwa górnej płyty – prawa strona środek	10,00
płyta górna – prawa dolna część	9,60
płyta górna – prawa dolna część	9,62
płyta górna – prawa środkowa część	8,04
płyta górna – prawa środkowa część	8,02
płyta górna – prawa środkowa część (motywy roślinne)	8,61
płyta górna – prawa środkowa część (motywy roślinne)	8,97
płyta górna – prawa środkowa część (twarz)	7,00
płyta górna – prawa środkowa część (twarz)	6,97
płyta górna – lewa środkowa część	8,15
płyta górna – lewa środkowa część	9,31
płyta górna – lewa środkowa część – nad głową postaci Kardynała	8,29
płyta górna – lewa środkowa część	10,83
płyta górna – lewa środkowa część (motywy roślinne)	10,57
litera - listwa górnej płyty – prawa strona	7,45
listwa górnej płyty – prawa strona krawędź	7,86
listwa górnej płyty – lewa strona krawędź	8,32
listwa górnej płyty – lewa strona krawędź	9,09
litera - listwa górnej płyty – lewa strona	8,66
litera - listwa górnej płyty – lewa strona	8,62
litera - listwa górnej płyty – lewa strona	9,27
płyta górna – lewa dolna część	10,58
lewa górna listwa - środek	9,83
litera - listwa górnej płyty łączącej się z płaskorzeźbą – środek	7,89

Z pomiarów wynika, iż grubość ścianki odlewu zawiera się w przedziale 7,00 – 10,83 mm i można ją uznać za stosunkowo równomierną biorąc pod uwagę różnorodność i bogactwo elementów tej części nagrobka. Najwyższe wartości grubości zarejestrowane w obszarze środkowej części płyty co jest prawdopodobnie związane z technologią odlewania płyty. Najniższe wartości zanotowano na krawędziach lub w ich okolicach co również jest typowe dla tego typu odlewów. W objętości płyty nie zarejestrowano pustek, świadczących o występowaniu poważniejszych wad odlewniczych.

Tab. 9.27. Poszczególne grubości płyty przedniej Kardynała Fryderyka Jagiellończyka zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Miejsce pomiaru – płaskorzeźba z Matką Boską z Dzieciątkiem	Grubość [mm]
listwa z inskrypcją – dolna krawędź	7,05
listwa z inskrypcją – dolna krawędź	8,20
tło nad postaciami	4,94
tło nad postaciami	6,20
tło nad postaciami	5,79
grubość ronda kapelusza Kardynała	7,09
Postać Matki Boskiej – noga poniżej kolana	6,98

Grubość tej części grobowca waha się w przedziale 4,94 – 8,20. Jest to płaskorzeźba przedstawiająca liczne postacie i elementy tła, więc zanotowane różnice grubości są uzasadnione.

Tab. 9.28. Poszczególne grubości lewej płyty bocznej płyty Kardynała Fryderyka Jagiellończyka zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Miejsce pomiaru – boczna lewa płyta grobowca	Grubość [mm]
prawa strona - tło	7,88
Prawa dolna część płyty - herb	7,31
Prawa dolna część płyty - herb	7,74
Prawa dolna część płyty - herb	10,6
anioł - ramię	8,86
lewy górny róg	9,57
lewy górny róg – wypukły element (harfa)	11,45
lewy górny róg – ręka aniołka	10,71
skrzydło anioła	12,61

Grubość lewej płyty bocznej grobowca waha się w przedziale 7,31 – 11,45 mm. Mniejsze wartości grubości płyty odnotowano dla mniej wypukłych elementów a większe dla harfy czy ręki anioła, które są najbardziej wypukłą częścią bocznej części grobowca.

Tab. 9.29 Poszczególne grubości prawej płyty bocznej Kardynała Fryderyka Jagiellończyka zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 100

Miejsce pomiaru – boczna prawa płyta grobowca	Grubość [mm]
róg skrzydła	10,01
wypukły element – ręka aniołka	11,67
lewa strona płyty - tło	8,26
lewa dolna część płyty - herb	6,17
górna listwa łącząca z płytą główną	6,30
górna listwa łącząca z płytą główną	7,12

Grubość prawej płyty bocznej grobowca waha się w przedziale 6,17 – 10,01 mm. Podobnie jak w przypadku równoległej płaskorzeźby, mniejsze wartości grubości płyty odnotowano dla mniej wypukłych elementów, a większe dla ręki czy skrzydła anioła, które są najbardziej wypukłe w tej części grobowca.

Badanie twardości płyty Kardynała Fryderyka Jagiellończyka z wykorzystaniem twardościomierza EQUOTIP 550 z sondą UCI

Dla sprawdzenia właściwości mechanicznych materiału dokonano analizy twardości z wykorzystaniem mobilnego twardościomierza EQUOTIP 550 i sondy UCI. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 9.30.

Tab. 9. 30. Pomiary twardości płyty Fryderyka Jagiellończyka

Miejsce pomiaru	Wartość danego pomiaru [HV]
listwa górnej płyty łączącej się z płaskorzeźbą – środek	348
lewa górna listwa - środek	308
boczna lewa płyta grobowca - herb	300
płaskorzeźba z Matką Boską – tło - zaraz obok kolana Piotrowina	252
płaskorzeźba z Matką Boską – tło – lewa górna część obok głowy aniołka	286
boczna prawa płyta grobowca - herb	285

Badanie twardości przy użyciu przenośnego twardościomierza Equotip 550 z sondą UCI. Wartości twardości mieszczą się w granicach 252 – 348 HV i są określane jako wysokie.

Badania endoskopowe wnętrza nagrobka Kardynała Fryderyka Jagiellończyka w katedrze na Wawelu

Obserwacje wnętrza nagrobka kardynała Fryderyka Jagiellończyka przeprowadzono w celu analizy stanu jego zachowania. Przykładowe, zarejestrowane przy udziale kamery endoskopowej obrazy, zestawiono na rysunku nr 9.27.

W środowisku wilgotnym, takim jak panującym w katedrze na Wawelu, tworzą się ogniwa korozyjne na styku miedź - żelazo, w którym Cu jako metal bardziej szlachetny pełni rolę katody, a żelazowa anoda ulega korozji. Mamy tu więc do czynienia z korozją galwaniczną.



Rys. 9.27. Obrazy zarejestrowane z wykorzystaniem kamery endoskopowej przedstawiające wnętrze nagrobka i elementy konstrukcyjne [Fot. A. Garbacz-Klempka]

Zaobserwowano liczne nawarstwienia produktów korozji stopów miedzi o zabarwieniu niebiesko-zielonym oraz skorodowane kotwy żelazne. Połączenie brązu i żelaza (bądź stali) w obecności wilgoci inicjuje i przyspiesza proces korozji żelaza. Docelowo może to skutkować naruszeniem stabilności konstrukcji płyty.

Podsumowanie

Część główna płyty ze względu na stopień skomplikowania, została odtworzona w oparciu o woskowy model, na którym przygotowano formę z gliny. Górna część płyty była formowana bezpośrednio z modelu drewnianego. Śladem obróbki powierzchniowej na gotowym odlewie jest drobne wewnętrzne kreskowanie. Od góry przykrywa nagrobek płaskorzeźbiona płyta, która została odlana w trzech częściach. Napisy są wypukłe, natomiast podłoże zostało wybite.

Biorąc pod uwagę różnorodność składu chemicznego płyty, można uznać, że poszczególne jej elementy były odlewane osobno na co wskazuje duży rozkład

poszczególnych składników stopu. Średni udział cynku wynosi 17,81%, cyny 0,34%, ołowiu 1,73% i miedzi 78,54%. Dla pierwiastków towarzyszących pochodzących z rud miedzi średnia ich zawartość wynosi: 0,90% żelaza, 0,14% arsenu, 0,17% antymonu, 0,18% niklu i 0,18% srebra. Wyniki te pozwalają zaliczyć płytę do grupy mosiądzów jednofazowych o dobrych właściwościach mechanicznych.

Grubości ścianek poszczególnych części płyty są bardzo zróżnicowane ze względu na jej bogate zdobnictwo i dekoracje, tak więc różnice są uzasadnione. Grubości płyty górnej Fryderyka Jagiellończyka wahają się w granicach 7,00 – 10,83 mm, podczas gdy grubość przedniej płaskorzeźby wynosi 4,94 – 8,20 mm, a płyt bocznych: 7,31 – 11,45 mm (lewa płyta) i 6,17 – 10,01 mm (prawa płyta).

Wartości twardości mieszczą się w granicach 252 – 348 HV i są określane jako wysokie.

Badania endoskopowe wnętrza nagrobka uwidoczniły liczne nawarstwienia produktów korozji stopów miedzi o zabarwieniu niebiesko-zielonym oraz skorodowane kotwy żelazne. W momencie pojawienia się dużej wilgotności w otoczeniu może to skutkować powstaniem ogniwa korozyjnego, przyspieszającego proces korozji żelaza.

Należy podkreślić, iż płyta pod względem technologicznym i estetycznym należy do najwybitniejszych dzieł ludwisarstwa w Polsce i jest jednym z najbardziej znanych i rozpoznawalnych dzieł warsztatu Vischerów.

9.9. Płyta Kallimacha w Kościele Dominikanów w Krakowie

Filippo Buonaccorsi, zwany Kallimachem, (urodzony dnia 2 maja 1437, zmarł dnia 1 listopada 1496)

Bazylika Dominikanów pw. Świętej Trójcy w Krakowie, północna ściana chóru: płaskorzeźbiona płyta grobowca wmurowana w ścianę.

Słynna płyta powstała w warsztacie Piotra Vischera Starszego według drewnianego modelu Wita Stwosza między 1500 a 1505 r., najprawdopodobniej około 1502/1503 roku.

W tabeli 9.31. zestawiono pierwotne i obecne wymiary płyty Kallimacha i jej poszczególnych elementów.

Tab. 9.31. Pierwotne i obecne wymiary płyty Kallimacha i jej poszczególnych elementów.

Płyta Kallimacha	Gabaryty płyty i jej elementów [cm]
obecna całkowita wielkość płyty	158,5 × 118,5
pierwotna całkowita wielkość	ok. 174 × 118,5
wysokość figury	ok. 93
pole inskrypcji	33 × 118,5
wielkość liter	ok. 2,6

Poniżej, na rys. 9.28. zestawiono dwie fotografie przedstawiające płytkę Kallimacha przed konserwacją oraz po konserwacji.



Rys. 9.28. Płyta Kallimacha przed konserwacją (po lewej) oraz po konserwacji (po prawej) [Fot. A. Mikołajska]

Obecnie płyta jest po gruntownej konserwacji i prezentuje się jako wybitne dzieło z tego okresu [6].

Na płycie widnieje inskrypcja:

„PHILIPPVS CALLIMACHVS EXPERIENS NACIONE THVSCVS VIR
DOCTISSIMVS/VTRIVSQVE FORTVNE EXEMPLVM IMITANDVM ATQVE
OMNIS VIRTVTIS CVLTOR/PRECIPVVS DIVI OLIM CASIMIRI■ ET IO- HANNIS
ALBERTI POLONIE REGV (M)/SECRETARIVS ACCEPTESSIMVS RELICTIS

INGENII AC RERVVM A SE / GESTARVM PLVRIBVS MONVMENTIS ■ CVM
SVMMO OMNIVM BO/NORVM MERORE■ ET REGIE DOMVS ATQVE HVIVS
REI PVBLICE/INCOMMODO ■ ANNO SALVTIS NOSTRE M CCCC LXXXXVI
CAL/EN- DIS NOVEMBRIS VITA DECEDENS HIC SEPVLTVS EST”

co oznacza:

„Filip Kallimach, człowiek doświadczony, wysoko wykształcony, tokańskiego pochodzenia, przykład godny naśladowania obu rodzajów Fortuny i uznany wielbiciel wszelkich zasług, wysoko ceniony sekretarz królów Polski, a mianowicie znakomitego błogosławionego Kazimierza i Jana Albertusa. Pozostawił po sobie wiele pomników swego talentu i czynów, zmarł w roku naszego zbawienia 1496, w kalendarz listopadowy [1 listopada], ku wielkiemu smutkowi wszystkich dobrze usposobionych ludzi i ze szkodą dla domu królewskiego i tego państwa, został tutaj pochowany.”

Sekretarz polskiego króla siedzi przy biurku w swoim salonie naukowym, pracując nad dokumentem z zawieszoną na nim dużą pieczęcią. Na biurku rozłożone są różne przybory, Kallimach jest odziany w bogatą w tkaniny pelerynę bez rękawów z dużym plisowanym obszyciem. Scena jest otoczona łukiem trójlistnym spoczywającym na małych kolumnach oraz herbem unoszącym się w środku w kształcie podkowy. W pendentywach po lewej stronie pojawia się łabędź, a po prawej orzeł. Łabędź oraz orzeł wykonane są w płaskorzeźbie. Długi, ośmiowierszowy napis znajduje się poniżej pola obrazu. Ozdobne listwy ramy przedstawiają bogato splecione gałęzie wypełnione postaciami zwierząt oraz aniołami grającymi muzykę [6].

Filip Buonaccorsi należy do najważniejszych przedstawicieli humanizmu w Polsce, utrzymywał kontakt z Eneaszem Sylwiuszem Piccolomini, późniejszym papieżem Piusem II. Był sekretarzem kardynała Rovella w Rzymie i odtąd nazwał się Callimachus Caeculus, a funkcję to uzyskał dzięki wstawiennictwu Pomponiusza Letusa w 1462 roku. Niestety jego dobra passa nie trwała długo i z powodu oskarżeń o głoszenie antychrześcijańskich idei musiał opuścić Rzym w 1474 roku. Uciekając przez Kretę i Konstantynopol w 1472 roku przybył do Krakowa, gdzie przyjął nazwisko Calimachus Experiens. Z kolei w 1474 roku podjął się funkcji nauczyciela synów króla Kazimierza IV, Jana Albrechta i Aleksandra na dworze Jagiellonów. Od tego samego roku, Kallimach odgrywał decydującą rolę w polskiej polityce zagranicznej jako secretarius regis. Równocześnie zaangażował się w losy uniwersytetu i wraz z Konradem Celtisem założył

"Sodalitas Litteraria Vistulana", interdyscyplinarną szkołę wyższą, w której połączono nauki przyrodnicze i humanistyczne. Wraz ze wstąpieniem na tron Jana I Olbrachta w 1492 roku Kallimach został bardzo wpływową osobą na kulturę i politykę. Jak mocno był ceniony jako humanista świadczy fakt, że na jego pogrzebie pojawiło się całe duchowieństwo (łącznie z 14 biskupami różnych wyznań), wszyscy doktorzy kraju, rektor uniwersytetu, cała szlachta obecna w mieście i wreszcie aż 15 000 uczonych [6-7].

Wybór tematu jest nietypowy dla nagrobka, ale można go wytłumaczyć biografią Buonaccorsiego. Jak wiadomo, Buonaccorsi pełnił ważną funkcję sekretarza króla, a warunki panujące w gabinecie wskazują na jego humanistyczne studia o wysokich standardach intelektualnych [6].

Dodatkowo, nad płytą grobowca zostało umieszczone malowane epitafium z Dziewicą i Dzieciątkiem, klęczącą postacią Kallimacha i inskrypcją. Płyta grobowca została więc zamówiona po śmierci Buonaccorsiego. Dokładniejsza data nie jest znana. Sugestie wahają się od 1496 do po 1515 roku. Chęć jak najszybszego przykrycia grobowca odpowiednią płytą podłogową skazuje na to, że została ona zamówiona we wczesnym okresie. W liście napisanym 5 września 1500 roku przez Markusa Rustinimicusa do Konrada Celtisa wspomina o „sepulchrum”, ale odnosi się to do malowanego epitafium Matki Boskiej. Ponieważ mosiężna płyta nie jest wspomniana, wydaje się, że nie była jeszcze wtedy ukończona. Nagrobek i jego inskrypcja zostały opisane w „Liber antiquitatum cum epigrammatibus” Hartmanna Schedla, napisanym między 1502 a 1505 rokiem. Zgodnie z tym, został on ukończony w tym okresie. Według Janusza Kebłowskiego duża pieczęć dołączona do dokumentu została użyta dopiero w 1501 roku, tj. przez króla Aleksandra, który wstąpił na tron polski po śmierci swojego brata Jana I Olbrachta. Jednak projekt jego dużej pieczęci koronnej jest inny. Chociaż poszczególne herby na pieczęci nagrobka są możliwe do zidentyfikowania, nie pasują one do herbów króla Aleksandra. Pomnik grobowy niekoniecznie musiał zatem powstać po 1501 roku. Pewne jest jedynie, że powstał najpóźniej w 1505 roku [6, 104].

Model pomnika nagrobnego jest zgodnie przypisywany Witowi Stwoszowi, który pracował w Norymberdze i Krakowie w latach 1477-1496. Główną cechą stylistyczną jest żywy, poruszający się płaszcz postaci, mimo tego, iż postać ukazana jest w pozycji siedzącej. Duży plisowany motyw nad prawą dolną nogą i pomarszczone fałdy w szczególności można znaleźć na zabytkach z około 1500 roku, takich jak relief Góry

Oliwnej (ukończony w 1499 roku) w norymberskim kościele św. Sebalda. Chrystus jest tam owinięty w bogaty w tkaniny płaszcz, który przedstawia wysoki zagięty łuk nad jego lewym kolanem. Kolejnym przykładem jest figura Madonny, która wprawdzie przeznaczona była do prezentacji na festiwalu ludowym w Norymberdze i z tego względu wykonana została w zupełnie innym kontekście - jako okrągła rzeźbiarska figura stojąca, to jednak draperia nadal może być porównywana z projektem pomnika Kulmbacha. W szczególności wiele fałdów ze ściętymi bokami pokazują podobny styl. Istnieją również powiązania z Ołtarzem Wita Stwosza w kościele Mariackim w Krakowie, który został ukończony w 1489 roku. Tam płaskorzeźba Narodzenia Pańskiego zawiera kapelusz, który odpowiada temu za postacią Kallimacha. Charakterystyczne jest również to, że pole obrazowe, które opiera się na rzeźbionym modelu Stwosza, ma wzór tkaniny. Pojawia się ona w lustrzanym odbiciu na płycie nagrobnej biskupa Johanna von Rotha we Wrocławiu, datowanej na 1496 rok. Duży ornament na dywanie rozciągniętym za Kallimachem nie mógł zostać wykonany przez Stwosza, a jedynie przez pracowników warsztatu odlewniczego, ponieważ modele ornamentalne należące do warsztatu nigdy nie zostałyby przekazane w ręce innych osób. Należy to rozumieć w ten sposób, że wzór tkaniny i być może inne ornamenty zostały opracowane na drewnianym modelu dostarczonym przez Stwosza przed przygotowaniem formy. Oddzielny panel inskrypcyjny i listwy ramowe prawdopodobnie również powstały w warsztacie. Pod względem formalnym trzy ozdobne listwy są wzorowane na niektórych drzeworytach Michaela Wolgemuta i Wilhelma Pleydenwurffa. Ich ilustracje do dzieła Stephana Fridolina pt. "Schatzbehalter oder Schrein der waren reichthuemer des heils vnnd ewyger seligkeit", wydrukowanego przez Antona Kobergera w Norymberdze w 1491 roku, składają się częściowo z centralnego pola obrazu z otaczającą go ramką. Obramowanie szóstej figury strażnika skarbu, pt. „Patriarcha Jakub”, z jego wąsami i zintegrowanymi psami, myśliwymi i ptakami, jest podobne do obramowania krakowskiej płyty grobowej [6, 104].

Płyta grobowa Filipa Buonaccorsi zajmuje trwałe miejsce w twórczości Wita Stwosza. Jej powstanie przed 1505 rokiem jest zgodne z cechami stylistycznymi obowiązującymi w tamtym okresie. Nie jest do końca wyjaśnione, w jaki sposób zlecenie projektu zostało przyznane. Nie wiadomo, czy sam Buonaccorsi sporządził jakiejkolwiek specyfikacje dla swojego pomnika nagrobnego, czy też wykonawcy byli za niego wyłącznie odpowiedzialni. Nic nie jest udokumentowane w obszernym testamencie Kallimacha.

Jednakże, ponieważ Buonaccorsi wcześniej ufundował grobowiec wykonany przez Wita Stwosza dla biskupa Petera von Bnina, oczywiste jest, że wybrał również rzeźbiarza dla swojego własnego pomnika. Pomnik jest ewidentnie wspólnym dziełem Wita Stwosza i warsztatu Petera Vischera Starszego. Nawet jeśli projekt jest w dużej mierze dziełem rzeźbiarza, nie należy lekceważyć kwestii proporcji ornamentyki i epigrafiki. W związku z tym twierdzenie Gottfrieda Sello, że pomnik Kallimacha jest jedynym zachowanym dziełem z brązu autorstwa Wita Stwosza, jest również mylące. Pomnik nagrobny Filippo Buonaccorsiego pod względem formalnym i ikonograficznym, ale także wykonania technicznego jest jednym z najwybitniejszych dzieł odlewanych warsztatu Vischera. Cecha ta odpowiada jego ważnej pozycji jako humanisty, dyplomaty i bliskiego powiernika królów polskich. Jako dzieło indywidualne ustępuje jedynie dużym, podwyższonym pomnikom przedstawicieli szlachty [6, 104].

Analiza składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej

Analiza składu chemicznego metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) z wykorzystaniem mobilnego spektrometru SPECTRO xSORT. Wykonano 57 pomiarów w dziesięciu różnych obszarach płyty, po 5 pomiarów w każdym obszarze oraz w nicie. 3 wyniki odrzucono, jako skrajne, pozostałe zestawiono i uśredniono w danych obszarach: 1. Płyta dolna ; 2. Płyta prawa 1; 3. Płyta prawa 2; 4. Płyta główna 1; 5. Płyta główna 2; 6. Płyta główna 3; 7. Płyta główna herb; 8. Płyta główna arkada; 9. Płyta lewa 1; 10. Płyta lewa 2; 11. Nit prawy dolny. Wyniki w obszarach uśredniono i zestawiono w tabeli nr 9.32.

Tab. 9.32. Wyniki składu chemicznego płyty Kallimacha na podstawie spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej XRF

Miejsce pomiaru	Zn [%]	Sn [%]	Pb [%]	Ni [%]	Fe [%]	Ag [%]	As [%]	Sb [%]	Cu [%]	Inne [%]
płyta dolna	17,16	0,00	1,37	0,23	1,29	0,16	0,19	0,06	79,42	0,11
płyta prawa 1	15,73	0,19	1,55	0,27	1,44	0,20	0,11	0,08	80,35	0,10
płyta prawa 2	15,06	0,18	0,98	0,26	1,23	0,16	0,19	0,09	81,74	0,10
Płyta główna 1	14,76	0,34	1,50	0,28	1,44	0,16	0,06	0,09	81,32	0,06
Płyta główna 2	15,42	0,00	1,12	0,26	1,18	0,18	0,36	0,08	81,34	0,06
Płyta główna 3	16,26	0,03	1,45	0,24	1,19	0,21	0,22	0,11	80,24	0,05
Płyta gł. herb	15,66	0,00	1,08	0,27	1,35	0,15	0,00	0,06	81,42	0,02
Płyta gł. arkada	15,84	0,00	0,83	0,25	1,23	0,12	0,00	0,05	81,66	0,02
Płyta lewa 1	16,60	0,00	1,41	0,25	1,64	0,17	0,08	0,03	79,72	0,10
Płyta lewa 2	16,30	0,35	0,94	0,22	1,56	0,17	0,20	0,05	80,10	0,11
Nit prawy	16,90	0,12	1,97	0,25	1,84	0,14	0,20	0,03	78,30	0,26

Wyniki okazały się powtarzalne, w danym obszarze, co świadczy o jednorodności materiału, który w tym przypadku można określić jako mosiądz dwuskładnikowy typu Cu-Zn z pierwiastkami będącymi naturalnymi składnikami rud jak: Fe (1,18 – 1,84%), Ni (0,22 – 0,28%), As (0,00 – 0,36%), Sb (0,03 – 0,11%), Ag (0,12 – 0,21%). W stopie pojawiają się też niewielkie ilości cyny (0,00 – 0,35%) oraz ołowiu (0,83 – 1,97%). Większe ilości ołowiu zarejestrowano w nicie (1,97%). Zawartość cynku średnia w obszarach zawiera się w przedziale 14,76-17,16% mas. Natomiast zawartość miedzi średnia w obszarach zawiera się w przedziale 79,42 – 81,74% mas.

Badanie grubości płyty Kardynała Fryderyka Jagiellończyka z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej

Dokonano również licznych pomiarów grubości płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie z wykorzystaniem nieinwazyjnej metody badań – defektoskopii ultradźwiękowej (Rys. 9.29) a wyniki pomiarów zostały zaprezentowane w tabeli nr 9.33.



Rys. 9.29. Fotografie przedstawiające badania grubości odlewu z wykorzystaniem defektoskopii ultradźwiękowej w trakcie badań płyty Kallimacha w kościele Dominikanów

Tab. 9.33. Poszczególne grubości płyty Kallimacha zmierzone za pomocą defektoskopu Krautkrämer USM 36

Miejsce pomiaru	Grubość [mm]
dolna listwa z literami – górne jej obramowanie - środek	7,17
dolna listwa z literami – środek	9,30
dolna listwa z literami – dół	7,59
dolna listwa z literami – litera	7,75
dolna listwa z literami – litera	9,28
dolna listwa z literami – litera	7,84
dolna listwa z literami – tło między literami	6,81
płyta główna – dolny prawy róg – szata przy stopie	12,12
płyta główna – kolano prawej nogi postaci	20,91
płyta główna – górna lewa część – tło (ornamenty roślinne)	19,75
płyta główna – czapka postaci	21,19
płyta główna – czoło postaci	21,98
płyta główna – górna prawa część - lustro	20,25
płyta główna – górna część - herb	20,73
płyta główna – górna część – pojemnik na półce	22,99
płyta główna – książka w dłoniach postaci	21,71
płyta główna – owoce	20,52
płyta główna – stolik	17,32
płyta główna – stolik	19,17
płyta główna – prawe ramię postaci	24,14
płyta główna – szata w zagięciu	18,29
prawa listwa ozdobna - dół	5,61
prawa listwa ozdobna - dół	5,76
prawa listwa ozdobna - góra	6,09
lewa listwa ozdobna - dół	4,76
lewa listwa ozdobna - środek	8,08
lewa listwa ozdobna - góra	7,60

Z pomiarów wynika, iż grubość ścianki odlewu była zróżnicowana w zależności od badanej części nagrobka. Najmniejsze wartości zanotowano dla listew bocznych a największe dla płyty głównej, co jest zrozumiałe biorąc pod uwagę plastyczne wymodelowanie postaci oraz ogrom szczegółów. Grubość dolnej listwy z literami zawiera się w przedziale 6,81 – 9,30 mm; podczas gdy prawa listwa ozdobna ma grubość 5,61 – 6,09 mm i można ją uznać za stosunkowo równomierną; z kolei lewa listwa ozdobna jest bardziej zróżnicowana jeśli chodzi o grubość, która zawiera się w przedziale 4,76 – 8,08 mm. Najwyższe wartości grubości zarejestrowano dla płyty głównej w przedziale: 12,12 – 24,14 mm. Największe grubości płyty głównej zarejestrowano w obszarze postaci oraz w przypadku licznych przedmiotów znajdujących się w pracowni, co jest zrozumiałym i z całą pewnością celowym działaniem. W objętości płyty nie zarejestrowano pustek, świadczących o występowaniu poważniejszych wad odlewniczych.

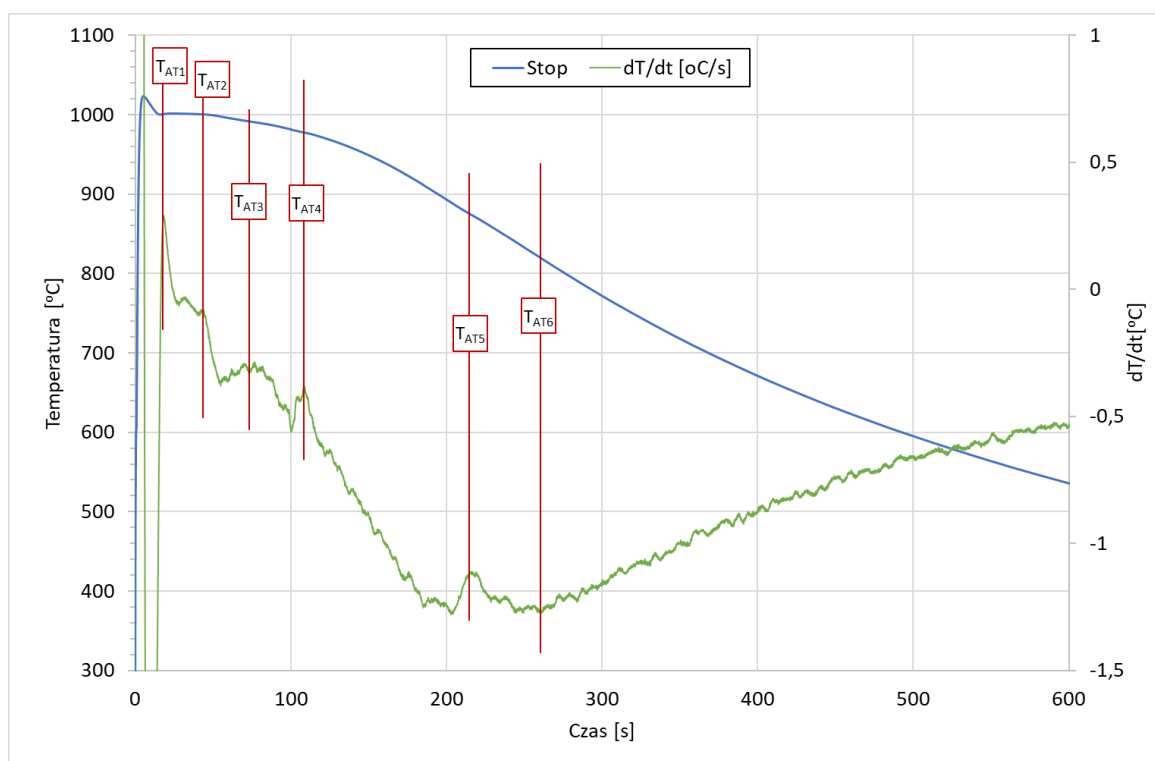
Ze względu na rangę dzieła dla płyty Kallimacha wykonano badania na stopie modelowym.

Badanie właściwości stopu z płyty Kallimacha w kościele Dominikanów w Krakowie z wykorzystaniem stopu modelowego.

Wytop przygotowano w Odlewni Doświadczalnej Metali Nieżelaznych Wydziału Odlewnictwa AGH według wytypowanego składu (Tab. 9.34). Wytop eksperymentalny przeprowadzono w piecu indukcyjnym, tyrystorowym, średniej częstotliwości według przygotowanego namiaru wsadu. Wykorzystano składniki czyste: Cu, Zn, Sn, Sb, Pb, Ag, Ni, natomiast arsen wprowadzono w zaprawie CuAs30.

W czasie wytopu odlano próbki do badań: składu chemicznego, mikrostruktury, oraz prób wytrzymałościowych przygotowanych wg normy PN-EN ISO-6892-1:2020-05. Równocześnie na ciekłym stopie przeprowadzono analizę termiczno-derywacyjną w celu określenia przebiegu krystalizacji stopu, a także wykonano badania modelowe w programie ThermoCalc i symulacyjne w programie MAGMASOFT.

Wyniki składu chemicznego stopu modelowego odpowiadały założonemu składowi chemicznemu stopu płyty Kallimacha. Krzywą zarejestrowanej analizy termicznej przedstawiono na rysunku. 9.30.



Rys. 9.30. Analiza ATD wykonana dla stopu M2

Tabela 9.34. Skład chemiczny stopu modelowego M2, odpowiadający płycie Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie (% mas.)

obiekt	Zawartość pierwiastków (% mas.)								
	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe	Ag	As	Sb	Cu
planowany skład	14,76	0,34	1,5	0,28	1,44	0,16	0,06	0,09	81,32
uzyskany skład chem.	14,5	0,4	1,5	0,2	1,4	0,2	0,1	0,1	81,6

Na podstawie wyznaczonej pochodnej dT/dt odczytano temperatury o symbolach T_{AT1} do T_{AT6} , określające charakterystyczne przemiany występujące podczas krystalizacji badanego stopu (Tab. 9.34). Główne parametry określające zakres temperatury krzepnięcia wg. wykonanej analizy przypadają od temperatury T_{AT1} , wyznaczającej początek krystalizacji do temperatury końca krystalizacji T_{AT6} . Skład stopu o symbolu:

M2 jest wieloskładnikową kompozycją mosiądzu, co odzwierciedla krzywa dT/dt oraz pozostałe zarejestrowane punkty w temperaturach T_{AT2} do T_{AT5} .

Charakterystyczne temperatury zarejestrowane podczas krystalizacji zostały zestawione w tabeli 9.35a. Zakres temperatury krzepnięcia zgodnie z krzywą analizy termicznej mieści się w przedziale 1001,5-702,8°C i wynosi 298,7 stopni (K).

Tab. 9.35a. Temperatury zarejestrowane podczas krystalizacji stopu M2

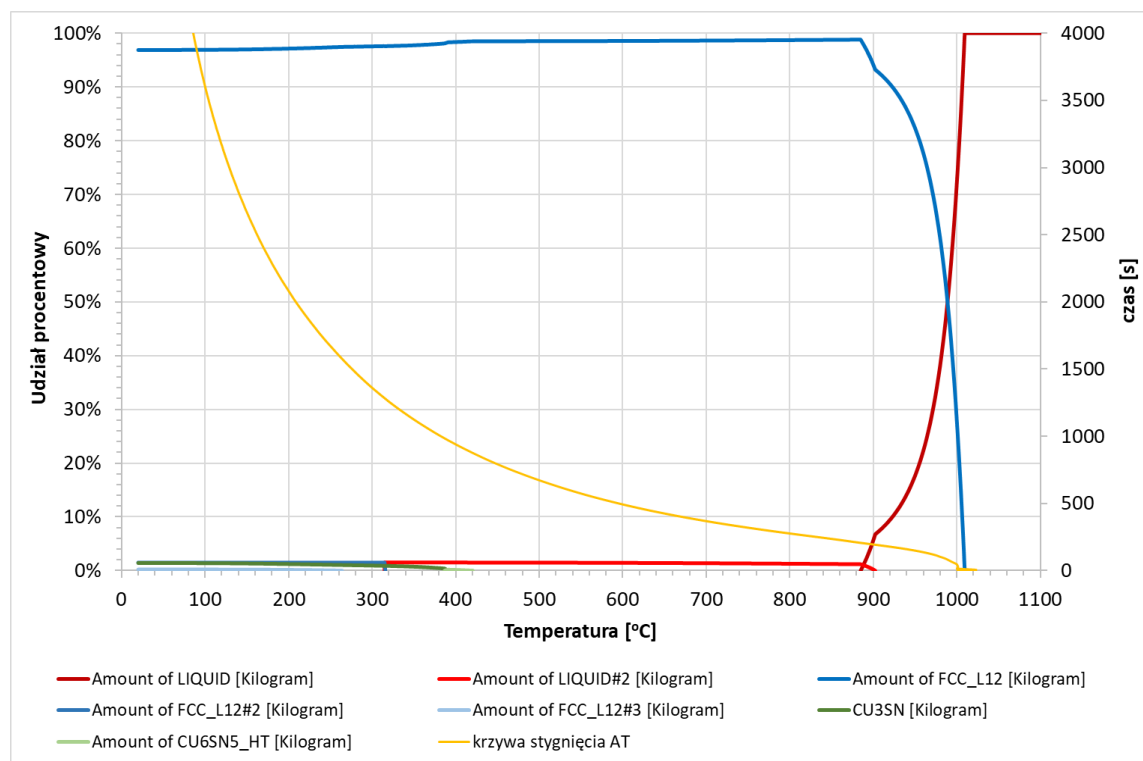
Temperatury	T_{AT1}	T_{AT2}	T_{AT3}	T_{AT4}	T_{AT5}	T_{AT6}
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
ATD	1001,5	100,5	990,2	977,6	874,9	702,8

Równolegle wykonano teoretyczne modelowanie przebiegu krzepnięcia stopu M2 metodą CALPHAD z wykorzystaniem oprogramowania Thermo-Calc. Dane porównano z wynikami otrzymanymi poprzez rejestrację temperatury w czasie krzepnięcia. Wyniki przedstawiono na wykresie (Rys.9.31), a dane temperaturowe zestawiono w tabeli (Tab. 9.35b).

Temperatura początku krystalizacji fazy ciekłej LIQUID, oznaczona jako T_{AT1} wynosi według danych eksperymentalnych 1001,5°C (Tab. 9.35a., Rys. 9.30), natomiast według modelowania Thermo-Calc 1009,4°C (Tab. 9.35b, Rys. 9.31). Wartości te są praktycznie zbieżne. Temperatura końca krystalizacji fazy ciekłej, wg modelowania teoretycznego, kończy się w temperaturze T_{AT3} , która wynosi 884,8°C. W temperaturze T_{AT1} w wyniku krystalizacji powstaje faza FCC_L12, którą należy traktować jako fazę α , o składzie określonym w tabeli (Tab. 9.36): 84,49% Cu, 14,66% Zn, 0,86% As. W temperaturze 902,3°C, określonej jako T_{TC2} , pojawia się w układzie druga ciecz LIQUID#2. Krystalizacja tej cieczy w modelowaniu teoretycznym kończy się w temperaturze 314,9°C (T_{TC6}), co jest związane z powstaniem w temperaturze 315,8°C fazy FCC_L12#2, niskotopliwej, złożonej w 99,99% z Pb i 0,01% z Ag (Tab. 9.35b-9.36). Wyniki badań eksperymentalnych wskazują na koniec krystalizacji w temperaturze 702,8°C T_{AT6} , nie uwzględniając dalszej obecności w układzie cieczy LIQUID#2 i wykrywalnej z niej fazy FCC_L12#2, związanej być może ze zbyt małą jej ilością (0,015% fazy niskotopliwej w stosunku do całości składników stopu), w stosunku do czułości układu pomiarowego.

W temperaturze 390,9°C (T_{TC5}) pojawia się w stopie faza oznaczona jako Cu₃Sn o składzie: 53,60679% Cu, 38,61% Sn, 7,78% Ni, która występuje w układzie w ilości 1,4%.

W temperaturze 264°C (T_{AT6}) pojawia się jeszcze w znikomej ilości (0,002%) faza FCC_L12#3 o składzie: 0,976% Zn, 0,004% Pb, 1,463% Sn 97,558% Ag.

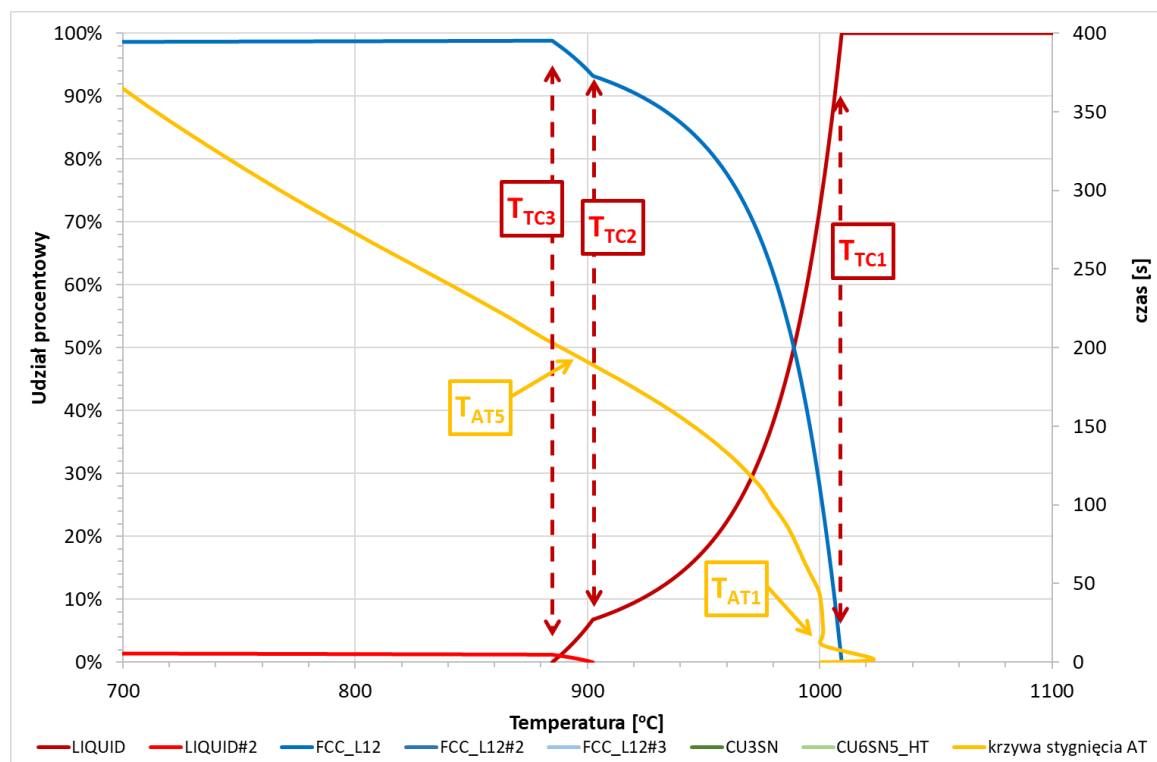


Rys. 9.31. Analiza Thermo-Calc wykonana dla stopu M2

Tab. 9.35b. Temperatury będące efektem modelowania krystalizacji stopu M2 w programie Thermo-Calc.

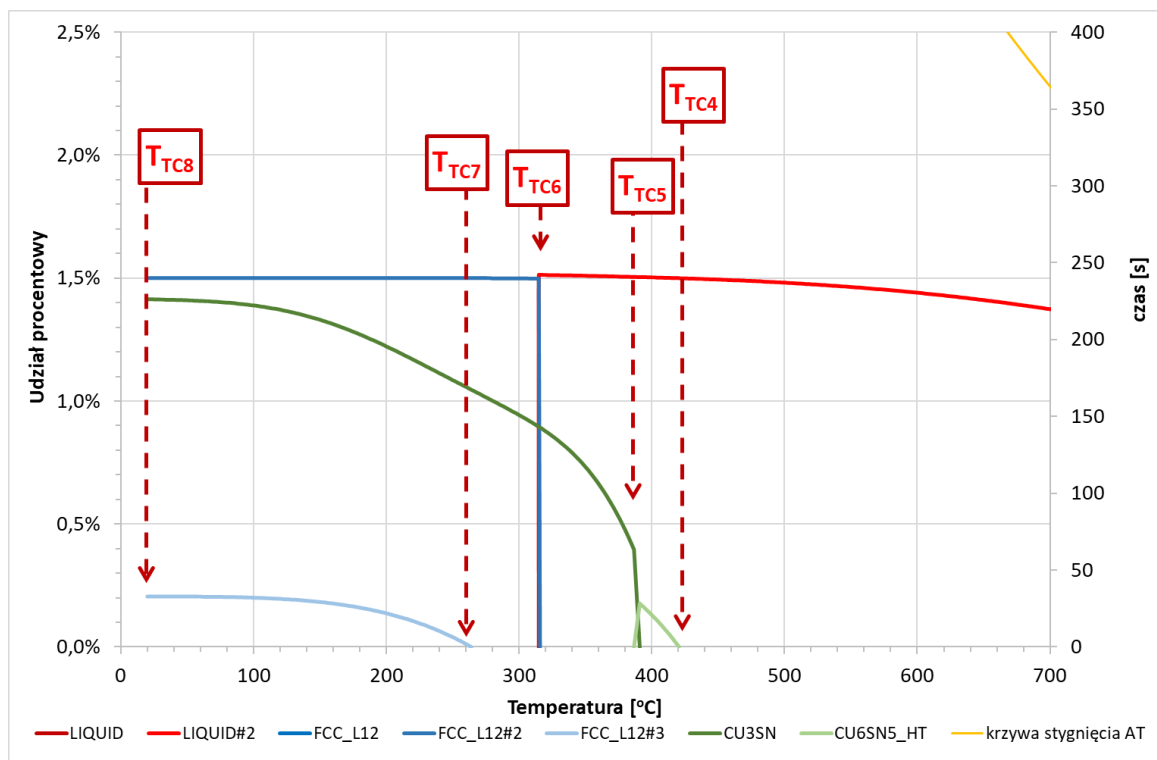
Temperatury	T_{TC1}	T_{TC2}	T_{TC3}	T_{TC4}	T_{TC5}	T_{TC6}	T_{TC7}	T_{TC8}	Zaw. Proc.
Faza	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[%]
LIQUID	1009,4	902,3	884,8	-	-	-	-	-	-
LIQUID#2	-	902,3	884,8	-	-	314,9	-	-	-
FCC_L12	1009,4	902,3	884,8	420,6	-	-	-	20,0	96,9
FCC_L12#2	-	-	-	-	-	315,8	-	20,0	1,5
FCC_L12#3	-	-	-	-	-	-	264,0	20,0	0,02
CU3SN	-	-	-	-	390,9	-	-	20,0	1,4
CU6SN5_HT	-	-	-	420,6	386,6	-	-	-	-

Szczegóły wykresu w zakresie temperatury 1100 °C – 700°C oraz 700 °C – 20°C przedstawiono na rysunkach 9.32-9.33.



Rys. 9.32. Analiza Thermo-Calc wykonana dla stopu M2 w zakresie temperatury 1100 °C – 700°C

Zakres temperatur 700 °C – 20°C przy niewielkim udziale procentowym faz 0 – 2,5% został powiększony w celu uwidocznienia omówionych faz krystalizujących w niewielkiej ilości: FCC_L12#2, FCC_L12#3 oraz CU3SN (Rys. 9.33, Tab. 9.36).



Rys. 9.33. Analiza Thermo-Calc wykonana dla stopu M2 w zakresie temperatury 700 °C – 20°C.

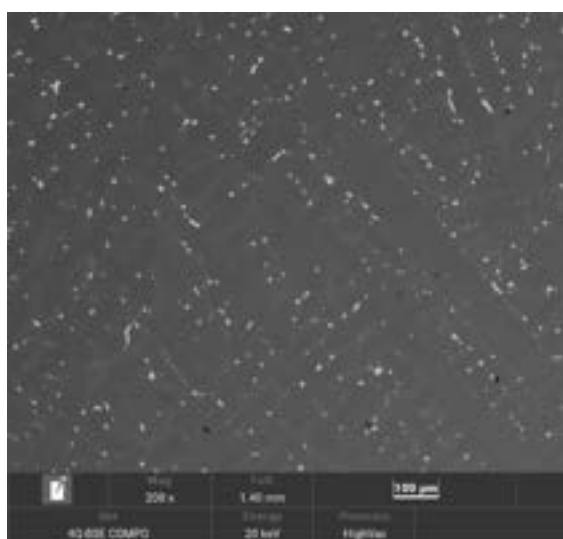
Tab. 9.36. Udział procentowy składników poszczególnych faz występującej w temperaturze otoczenia na podstawie modelowania z wykorzystaniem oprogramowania Thermo-Calc.

Pierwiastki	Cu	Zn	Pb	As	Sn	Ag	Ni
Fazy	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
FCC_L12	84,49	14,66	-	0,86	-	-	-
FCC_L12#2	-	-	99,9999	-	-	0,0001	-
FCC_L12#3	-	0,976	0,004	-	1,463	97,558	-
CU3SN	53,60679	-	-	-	38,61	-	7,78

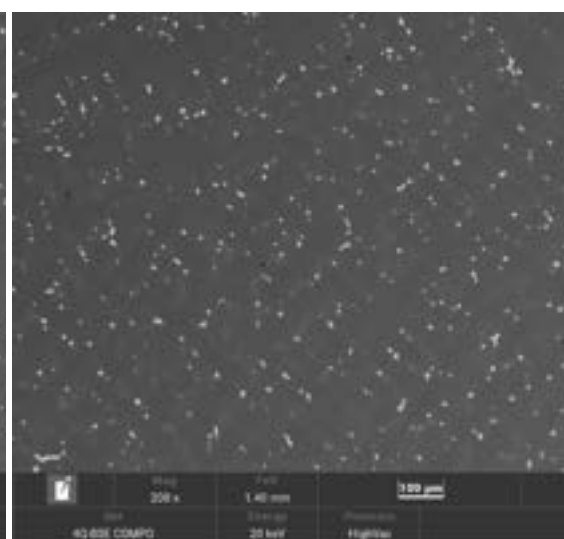
Zakres krystalizacji stopu według modelowania termodynamicznego, uwzględniającego znikomy udział ciekłego ołowiu - fazy niskotopliwej jest bardzo szeroki i wynosi 696 stopni (K) (zakres temperatur krzepnięcia likwidus-solidus 1009-314,4°C). Bardziej zbliżone do rzeczywistych warunków będzie uznanie zakresu krystalizacji stopu w granicach temperatury likwidus-solidus 1009-884,8°C, a więc w zakresie obecności cieczy 1 – fazy α z udziałem miedzi, cynku i arsenu, stanowiącej 96,9% objętości stopu.

Mikrostrukturę stopu oceniono na podstawie obserwacji mikroskopowych, wykonanych z wykorzystaniem wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) GMU firmy Tescan Mira przy zastosowania spektroskopii dyspersji energii (EDS)

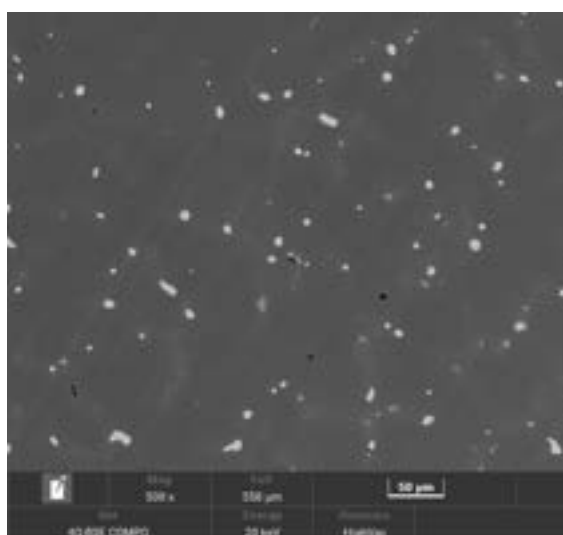
do analizy składu chemicznego w mikroobszarach i detektor SDD Ultim Max Oxford Instruments. W trakcie pomiarów wykorzystano tryb 4Q-BSE COMPO. Wyniki badań przedstawiono w postaci obrazów, wykresów i tabel (Rys. 9.34-9.47, Tab. 9.37-9.39). W powiększeniu 200x widoczne jest, iż faza α krystalizuje w postaci dendrytycznej. Widoczne są dobrze rozwinięte osie i ramiona dendrytów. Ponadto zaobserwowano segregację stopu związaną z obecnością nierozpuszczalnego w miedzi ołowiu. Wydzielenia ołowiu zlokalizowane są w przestrzeniach międzidendrytycznych, co szczególnie widoczne jest w powiększeniach 500-2000x.



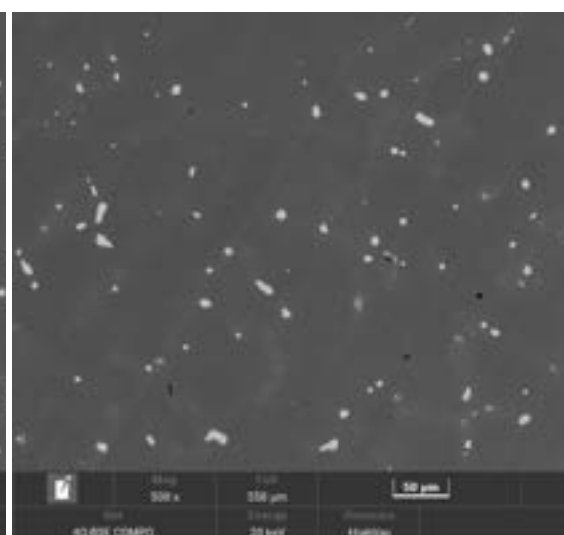
Rys. 9.34. Obraz elektronowy 4Q-BSE COMPO stopu M2, pow. 200x



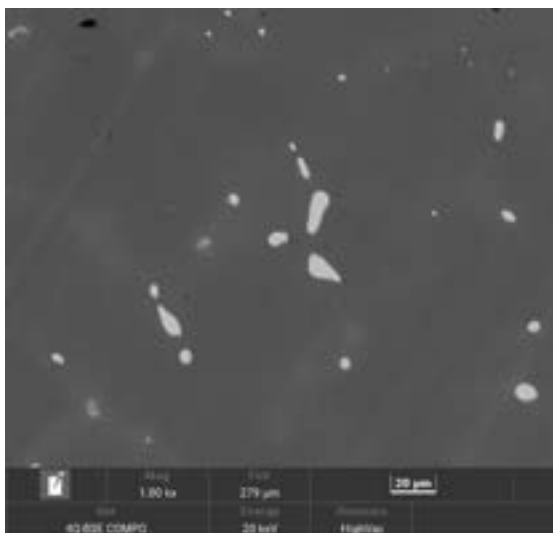
Rys. 9.35. Obraz elektronowy 4Q-BSE COMPO stopu M2, pow. 200x



Rys. 9.36. Obraz elektronowy 4Q-BSE COMPO stopu M2, pow. 500x



Rys. 9.37. Obraz elektronowy 4Q-BSE COMPO stopu M2, pow. 500x

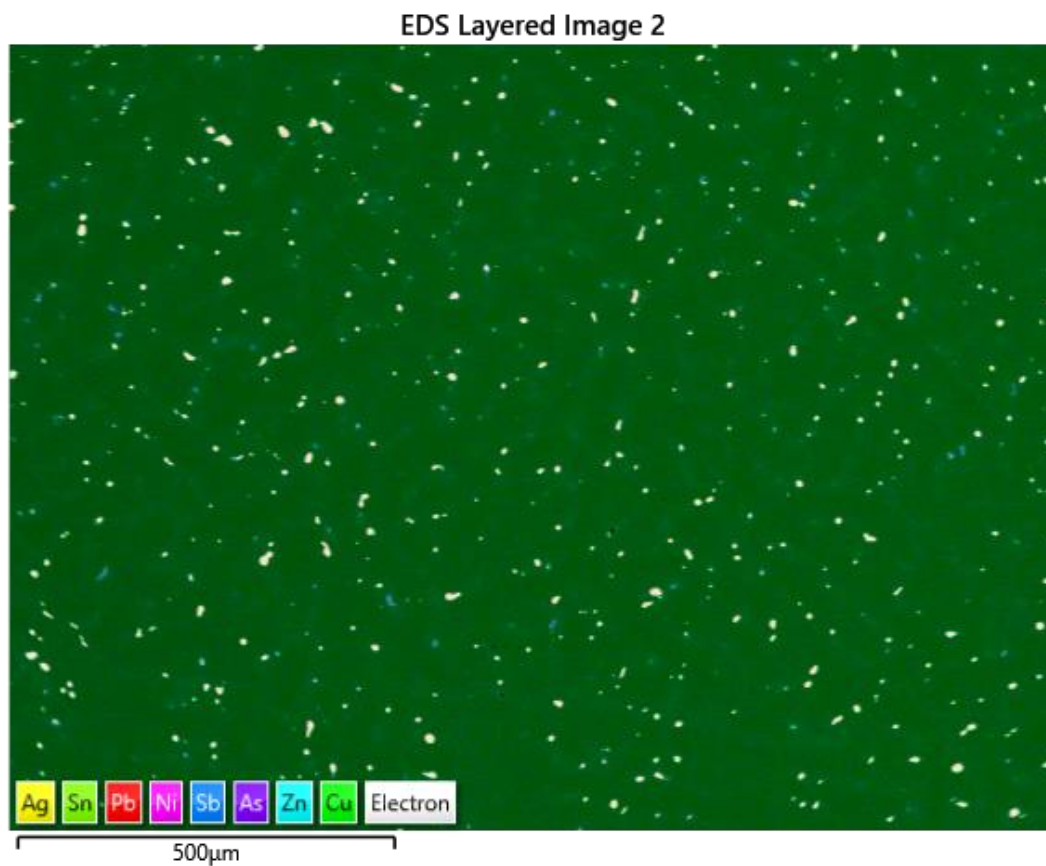


Rys. 9.38. Obraz elektronowy 4Q-BSE
COMPO stopu M2, pow. 1000x

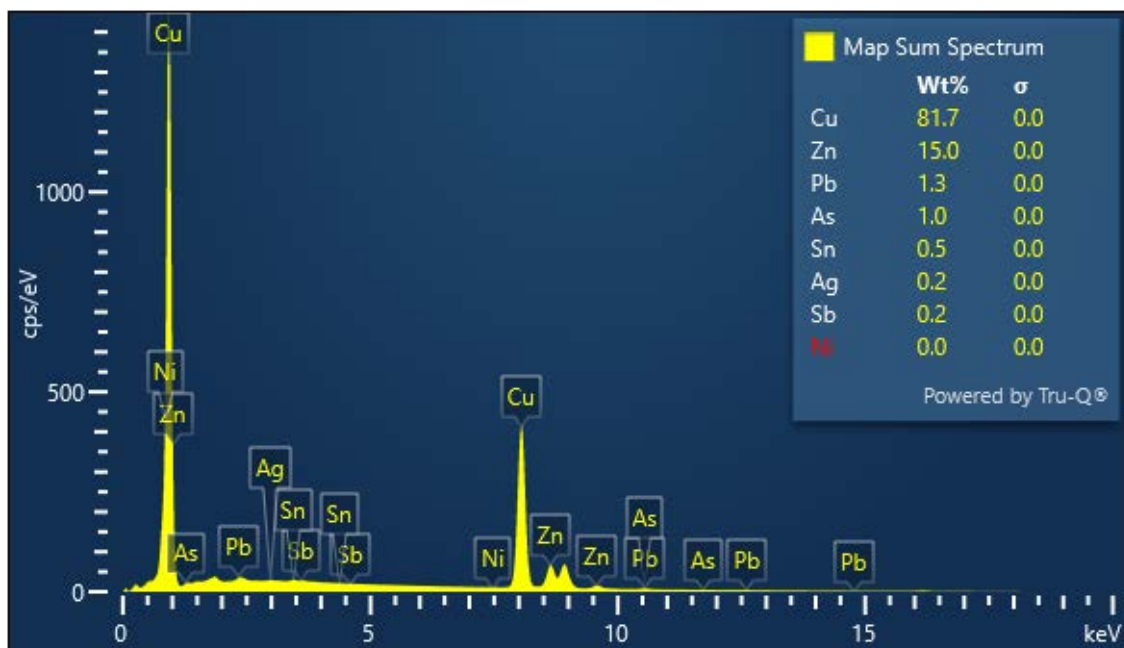


Rys. 9.39. Obraz elektronowy 4Q-BSE
COMPO stopu M2, pow. 2000x

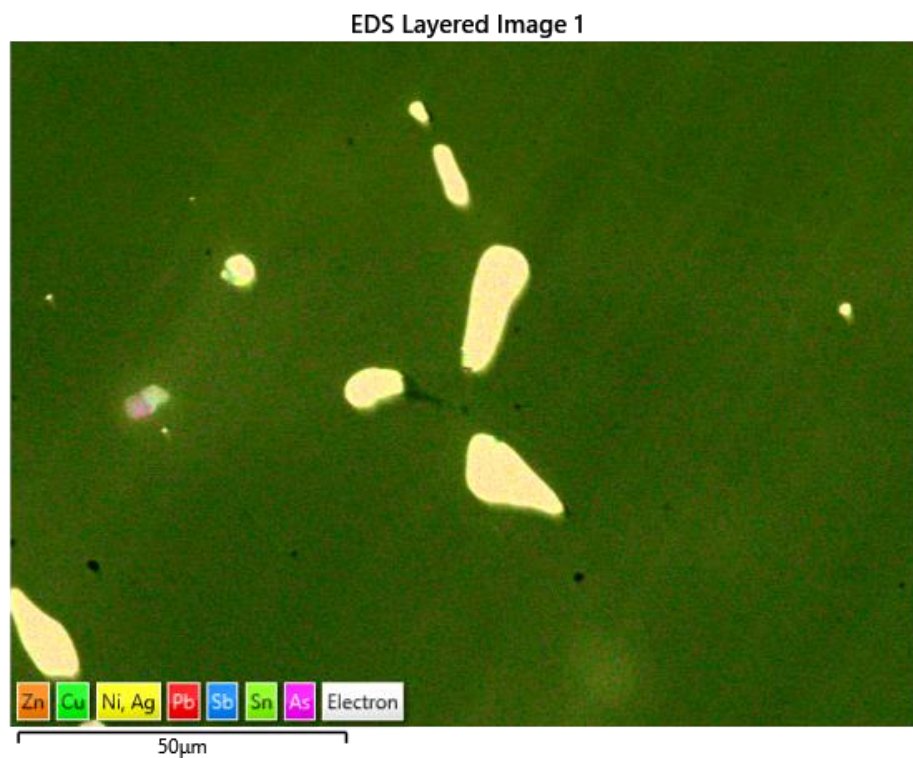
Analiza składu chemicznego w mikroobszarach wskazuje na średnią zawartość pierwiastków w wybranym obszarze.



Rys. 9.40. Obraz elektronowy stopu modelowego M2 ($\text{Cu}_{82}\text{Zn}_{14}\text{Pb}_{1.5}\text{As}_{0.8}\text{Sn}_{0.5}\text{Ag}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}$).
Struktura mosiądzu z widocznymi białymi wydzieleniami ołowiu



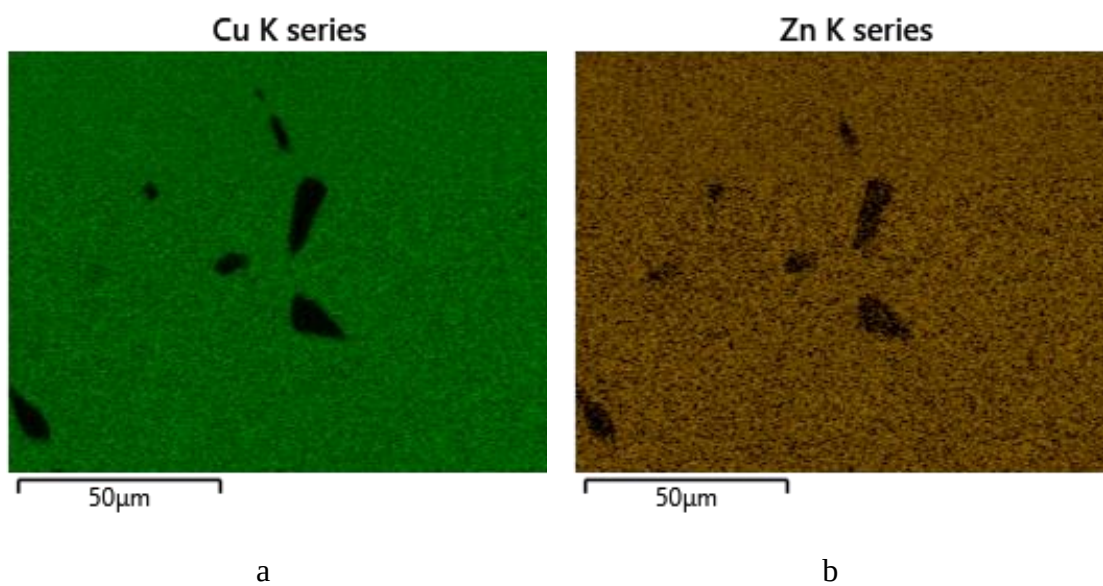
Rys. 9.41. Analiza składu chemicznego w wybranym obszarze stopu modelowego M2 dla rys. 9.40

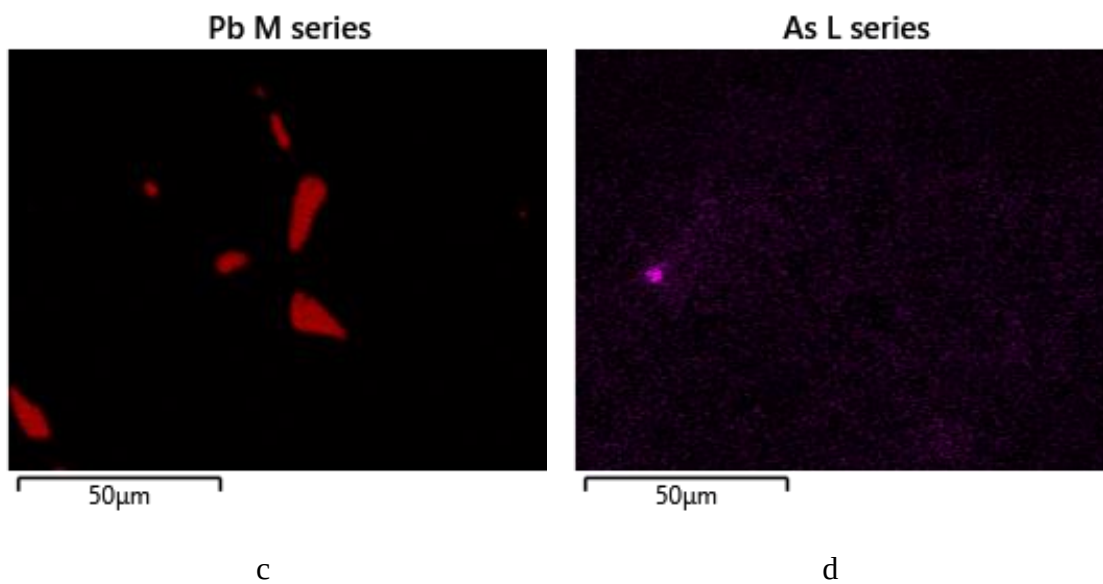


Rys. 9.42. Obraz elektronowy stopu M2 z warstwowym rozkładem pierwiastków: Cu, Zn, Sn, Sb, Pb, As, Ni, Ag

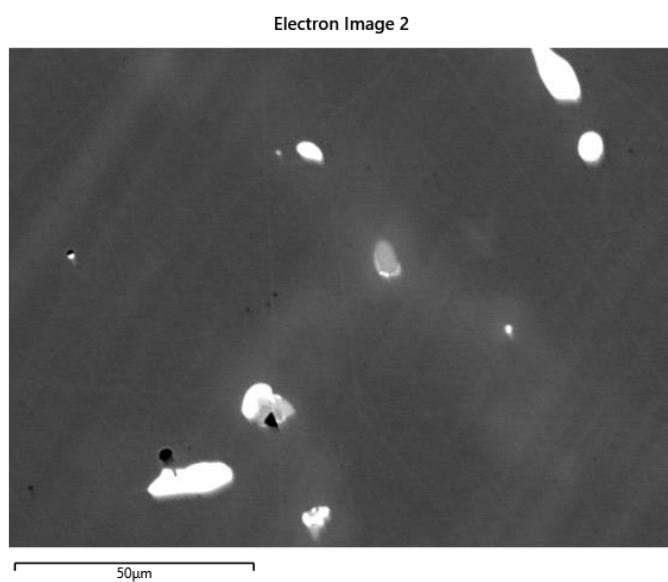
Tabela. 9.37. Średnie wyniki składu chemicznego stopu M2 z obszaru analizy zgodnego z Rys. 9.42.

Pierwiastek	Wt%	Wt% Sigma
Ni	0.00	0.01
Cu	80.37	0.05
Zn	14.59	0.03
As	1.21	0.03
Ag	0.22	0.02
Sn	0.62	0.02
Sb	0.23	0.02
Pb	2.76	0.03
Total:	100.00	

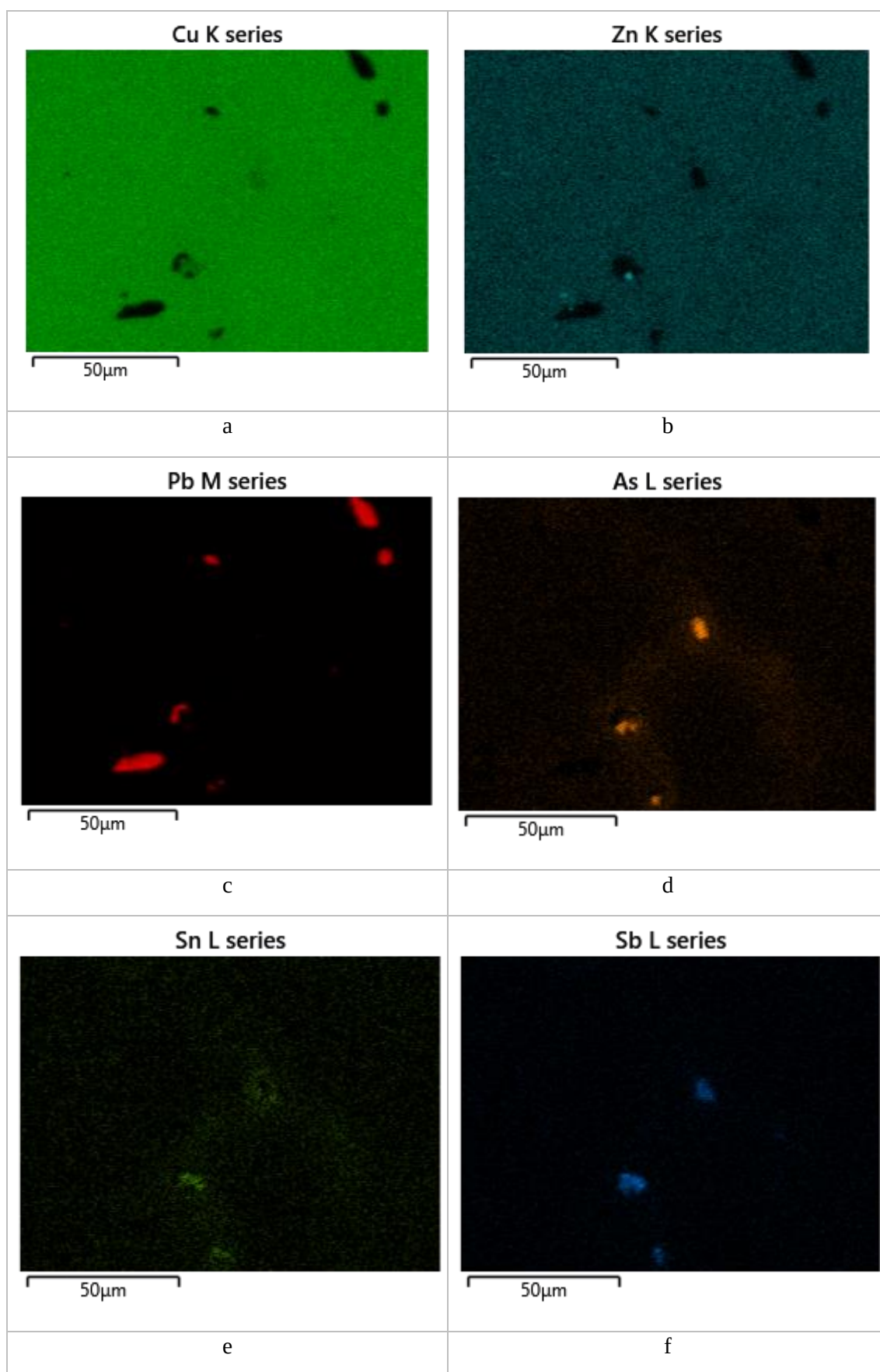




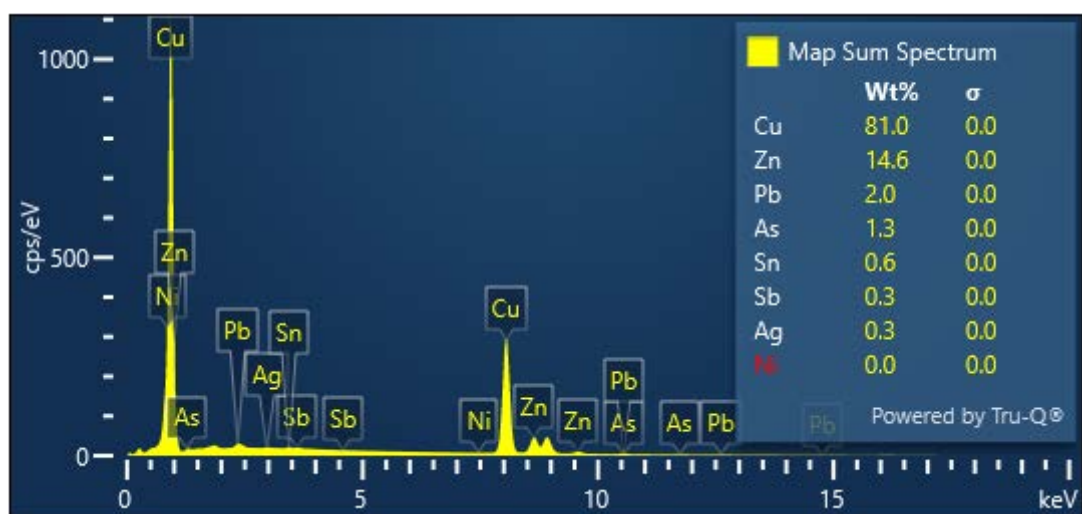
Rys. 9.43. Mapa dystrybucji pierwiastków: a – miedzi, b – cynku, c- ołowiu, d – arsenu



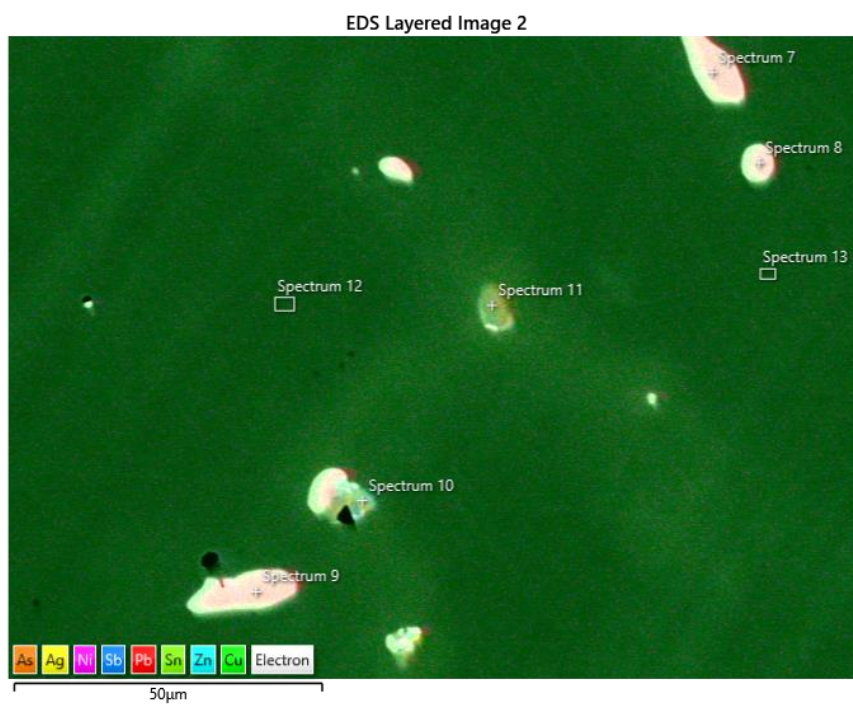
Rys. 9.44. Obraz elektronowy stopu M2



Rys. 9.45. Mapa dystrybucji pierwiastków w stopie M2: a – miedzi, b – cynku, c- ołowiu, d – arsenu, e – cyny, f - antymonu



Rys. 9.46. Analiza składu chemicznego w wybranym obszarze stopu modelowego M2 dla Rys.9.44.



Rys. 9.47. Analiza składu chemicznego w wybranym obszarze stopu modelowego M2

Tabela. 9.38. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarach 7-13 z obszaru zgodnego z rys. 9.47 (% mas)

Numer obszaru	Cu	Zn	Pb	Sn	As	Sb
7	5,55	1,43	79,22	-	-	-
8	9,21	2,10	78,16	-	-	-
9	4,39	1,22	79,24	-	-	-
10	-	-	-	2,74	11,09	13,95
11	71,84	-	-	3,02	12,26	11,56
12	80,07	14,47	-	-	-	-
13	80,75	14,54	-	-	-	-

Zgodnie z wynikami symulacji w programie Thermo-Calc i obserwacjami mikrostruktury w stopie dominuje faza α , która składa się z miedzi, cynku i niewielkich ilości arsenu. W przestrzeniach międzydendrytycznych pojawiają się wydzielenia ołowiu.

Właściwości płyty zostały ocenione na podstawie badań mechanicznych. W tym celu przedstawiono badania: wytrzymałości na rozciąganie R_m , wydłużenie A_5 oraz twardość HBS. Wyniki przedstawiono w tabeli 9.40.

Tab. 9.39. Zestawienie właściwości mechanicznych dla stopu modelowego $Cu_{82}Zn_{14}Pb_{1.5}As_{0.8}Sn_{0.5}Ag_{0.2}Ni_{0.1}$.

Wytrzymałości na rozciąganie R_m (MPa)	Wydłużenie A_5 (%)	Twardość HBS
202 MPa	27%	57 HBS

Badania pod względem odporności na korozję stopu modelowego $CuZn_{15}Pb_{1.5}As_{0.5}$

Badania korozyjne stopów mosiężnych przeprowadzono metodą liniowej woltamperometrii (LSV) przy użyciu potencjostatu AutoLab PGSTAT 301. Pomiary prowadzono w klasycznym układzie trójelektrodowym, gdzie elektrodą pracującą była badana próbka stopu, przeciwelektrodę stanowiła blaszka platynowa, a elektrodą referencyjną była elektroda chlorosrebrna $Ag/AgCl$. Pomiary prowadzono w środowisku

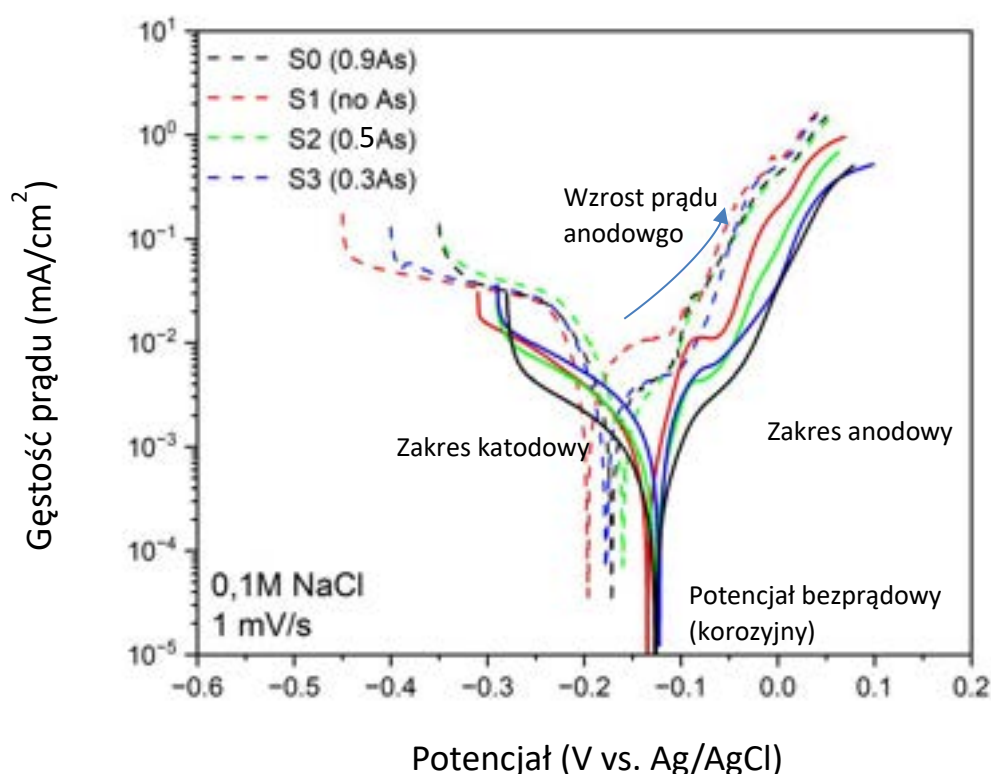
wodnego roztworu chlorku sodu (NaCl) o stężeniu 0,1 mol/dm³, w temperaturze pokojowej w warunkach stacjonarnych.

Badania wykonano na 4 próbkach o różnym składzie chemicznym (Tab. 9.40): 1 – mosiądz bez arsenu, 2 – mosiądz z zawartością 0,5% As , 3 –mosiądzu z zawartością 0,3% As oraz próbki referencyjnej 0 – o składzie mosiądzu modelowego M2 zawierającego 14% Zn, 1% Pb i 0,9% As.

Tab. 9.40. Oznaczenie próbki do badań korozyjnych brązów

Numer próbki	Oznaczenie próbki
S0	CuZn14Pb1As0,9
S1	CuZn14Pb1
S2	CuZn14Pb1As0,5
S3	CuZn14Pb1As0,3

Na rysunku 9.48 przedstawiono wyniki badań korozyjnych próbek brązu otrzymane metodą liniowej woltamperometrii (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV). Metoda polega na przyłożeniu liniowo rosnącego potencjału (w tym przypadku szybkość narastania potencjału wynosiła 1mV/s) do próbki badanego materiału (elektrody pracującej) i rejestracji wartości płynącego prądu. Wyniki na rysunku przedstawiono w układzie pół-logarytmicznym.



Rys. 9.48. Wyniki badań korozyjnych próbek mosiężnych otrzymane metodą liniowej woltamperometrii (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV)

Krzywe polaryzacji wykonano w wodnym roztworze chlorku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³ (0,1M NaCl) w temperaturze pokojowej i w warunkach stacjonarnych.

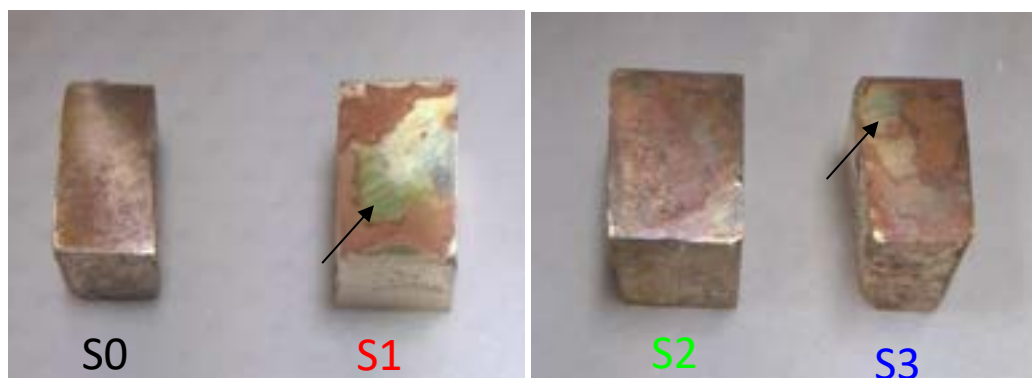
Na rysunku 9.48 przedstawiono wyniki badań korozyjnych próbek mosiężnych otrzymane metodą liniowej woltamperometrii (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV). Metoda polega na przyłożeniu liniowo rosnącego potencjału (w tym przypadku szybkość narastania potencjału wynosiła 1mV/s) do próbki badanego materiału (elektrody pracującej) i rejestracji wartości płynącego prądu. Wyniki na rysunku przedstawiono w układzie pół-logarytmicznym.

Krzywe polaryzacji wykonano w wodnym roztworze chlorku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³ (0,1M NaCl) w temperaturze pokojowej i w warunkach stacjonarnych.

Aby móc zaobserwować wpływ czasu ekspozycji próbek na działanie agresywnego środowiska, krzywe wykonano w dwóch seriach pomiarowych tj. po polerowaniu (krzywe przerywane – (1)) oraz po 48 godzinach ekspozycji w elektrolicie (krzywe ciągłe – (2)). Wyniki jednoznacznie wskazują, że generalnie materiał ulega korozji

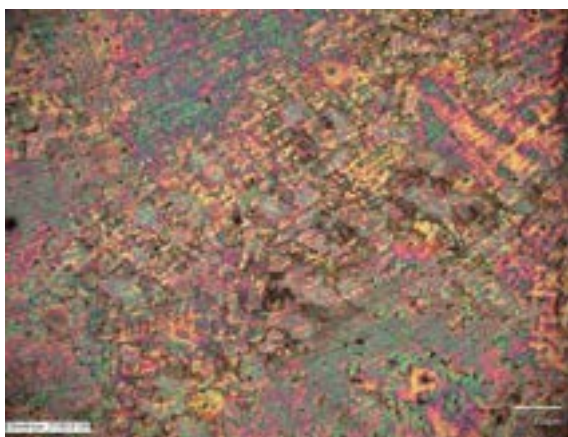
elektrochemicznej w obecności chlorków, o czym świadczy wzrost wartości gęstości prądu anodowego. Na powierzchni próbek obserwowane są produkty korozji (zaznaczono strzałkami), które potwierdzają podatność materiału na atak korozyjny. Jednocześnie obserwować można pozytywny wpływ dodatku arsenu na odporność korozyjną co jest w zgodzie z danymi literaturowymi [105], które wskazują, że arsen ogranicza proces odcynkowania mosiądzu. W obu seriach badań widoczna jest niższa wartość gęstości prądu dla próbek z tym dodatkiem (krzywe w kolorach czarnym, zielonym i niebieskim) w porównaniu do materiału bez dodatku As (krzywe czerwone). Różnica pomiędzy wartościami prądów zarejestrowanych dla pierwszej i drugiej serii (odpowiednio po polerowaniu i po 48 godzinach ekspozycji w elektrolicie) wynika ze zmian jakie zaszły na powierzchni stopów. Dla próbek po polerowaniu zarejestrowane wartości gęstości prądu są wyższe z uwagi na brak produktów korozji i początkową obecność cynku na powierzchni. Po ekspozycji w środowisku 0,1M NaCl wartości te są niższe, a potencjały korozyjne przesunięte są w kierunku wyższych wartości (bardziej anodowych), z uwagi na obecność produktów korozji (które będą częściowo blokować zachodzenie reakcji elektrochemicznych) oraz zmiana składu pierwiastkowego na powierzchni wynikająca z procesu odcynkowania mosiądzu (stosunkowy wzrost ilości miedzi po ubytku cynku).

Zdjęcia próbek po 48 godzinach ekspozycji w 0,1M NaCl przedstawiono na rysunku 9.49. Na próbkach S1, S2 i S3 wyraźnie widoczne są powierzchniowe produkty korozji, częściowo lub całkowicie pokrywające powierzchnię próbek. Na próbce S0 produkty korozji nie są widoczne.

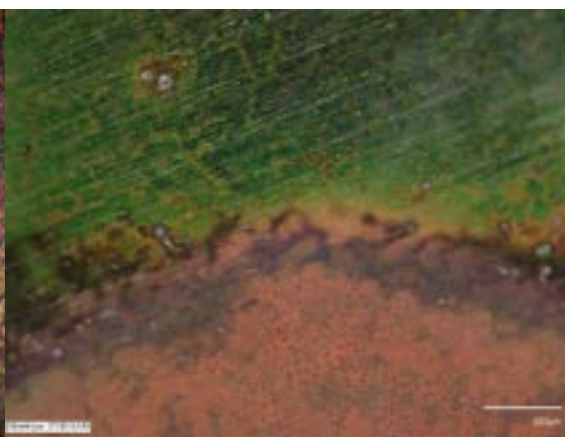


Rys. 9.49. Zdjęcia próbek po 48 godzinach ekspozycji w 0,1M NaCl

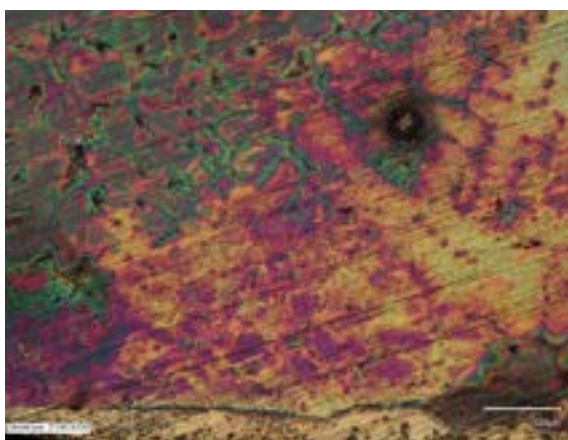
Poniżej przedstawiono (Rys. 9.50-9.51) obrazy powierzchni próbek S0 – S3 po badaniach korozyjnych otrzymane pod mikroskopem z powiększeniem 100x, 200x.



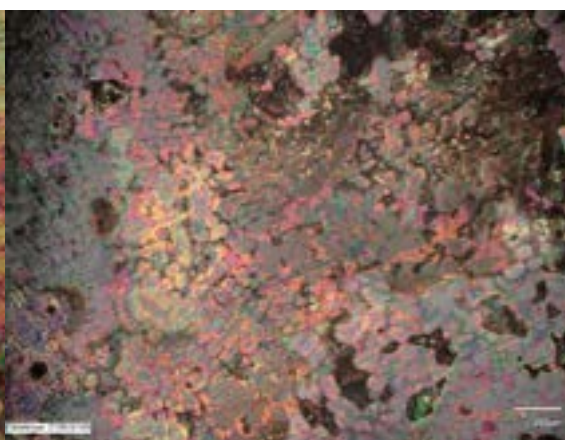
Rys. 9.50. Powierzchnia próbki S0
po badaniach korozyjnych, pow. 100x



Rys. 9.51. Powierzchnia próbki S1
po badaniach korozyjnych, pow. 100x



Rys. 9.52. Powierzchnia próbki S2
po badaniach korozyjnych, pow. 200x

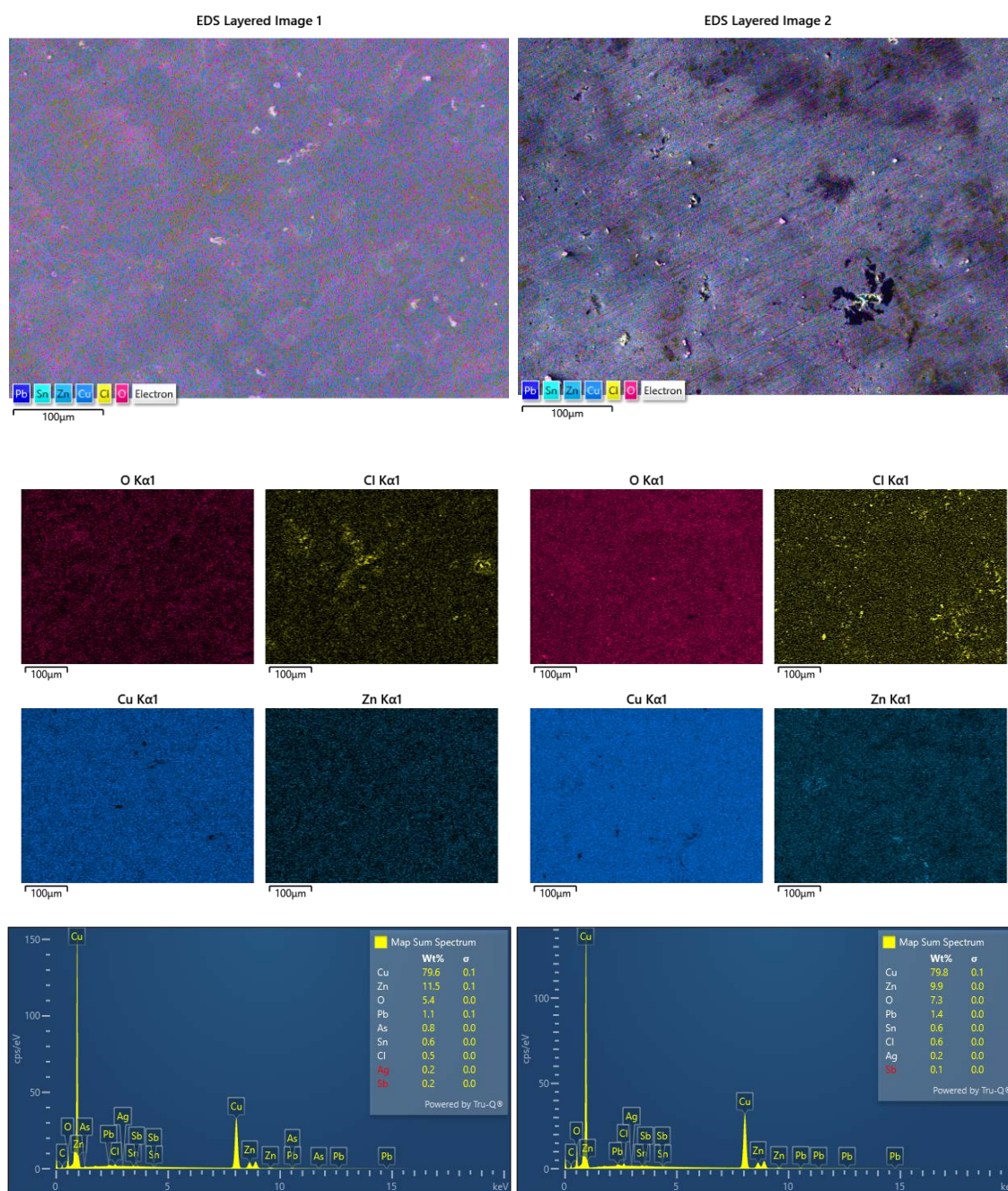


Rys. 9.53. Powierzchnia próbki S3
po badaniach korozyjnych, pow. 100x

Z obserwacji powierzchni próbek wynika, iż największe zmiany powierzchniowe widoczne są na próbce S1 bez arsenu (Rys. 9.51), a najmniejsze na próbce S3 i S0 z największą ilością arsenu (Rys. 9.53).

mosiądz S0 (M2)

mosiądz S1



79,6% Cu, 11,5% Zn, 1,1% Pb, 0,8% As, 0,6% Sn, 0,2% Ag, 0,2% Sb, tlenki, chlorki

79,8% Cu, 9,9% Zn, 1,4% Pb, 0,6% Sn, 0,2% Ag, 0,1% Sb, tlenki, chlorki

Rys. 9.54. Zestawienie wyników badań powierzchni mosiądzu po badaniach korozyjnych. Obrazy SE powierzchni próbek S0 (M2) i S1 wraz z wynikami analizy składu chemicznego metodą EDS (% mas.)

Na Rys.9.54 pokazano obraz i wyniki składu chemicznego powierzchni próbek mosiądzu S0 (M1) i S1 pod kątem obecności produktów korozji, widocznych na powierzchni próbki. Z analizy składu chemicznego powierzchni próbki metodą SEM-EDS, wynika, iż w obu próbkach pojawiły się produkty korozji zawierające tlenki i chlorki, lecz na

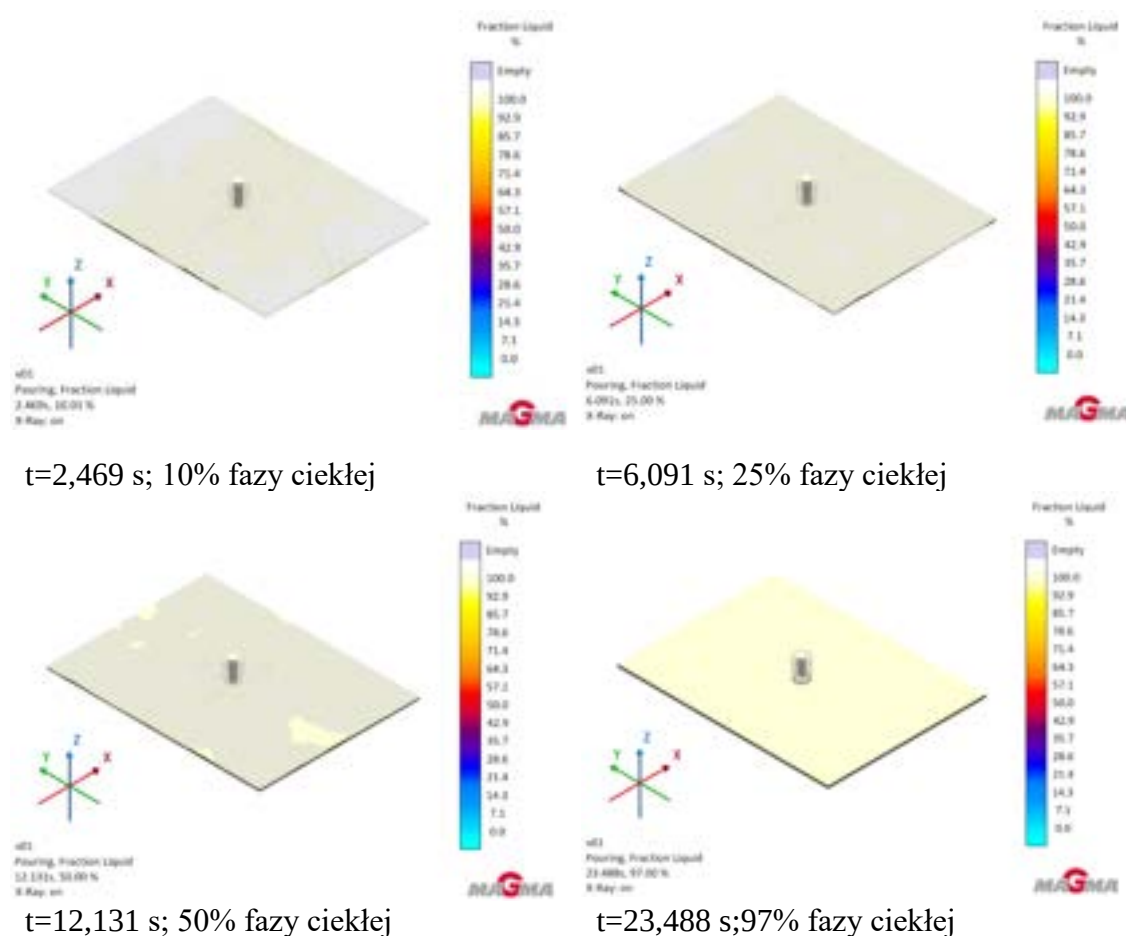
powierzchni próbki S1 jest ich więcej. W tej próbce też zauważono obniżoną zawartość cynku, w stosunku do pierwotnej wartości.

Symulacja zalewania i krzepnięcia płyty Kallimacha została przeprowadzona w programie MAGMASOFT w trzech różnych wariantach.

I Wariant

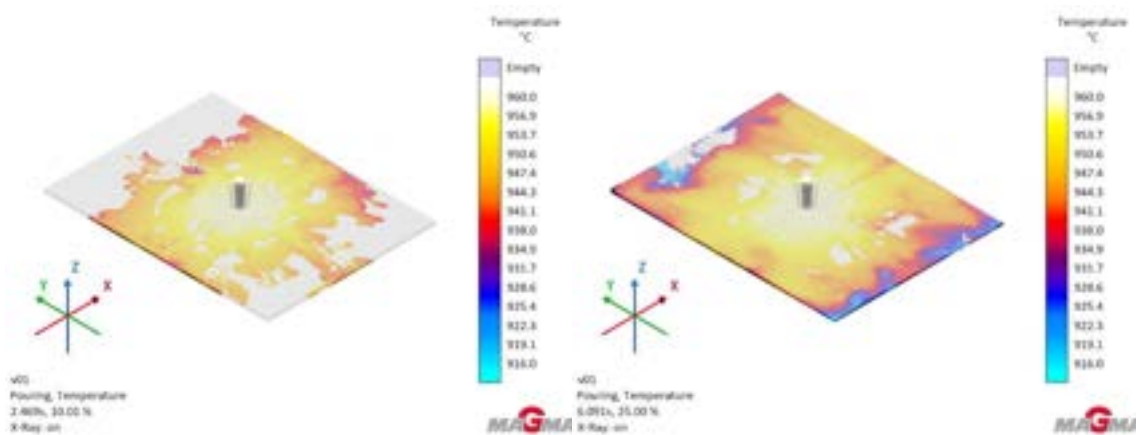
Jako pierwszy wariant przyjęto układ wlewowy z jednym wlewem głównym i zbiornikiem wlewowym. Do symulacji wybrano stop miedzi o zawartości 14% cynku.

W tej konstrukcji układu wlewowego wnętrza formy wypełnia się burzliwie. Symulację zalewania płyty przedstawiono na kolejnych rysunkach 9.55-9.60. Po 2,47 s forma jest wypełniona ciekłym metalem w 10%, po 6,09 sekundach w 25%, natomiast po czasie równym 12,13 sekund wypełnienie wynosi 50% (Rys. 9.55). Czas zalewania formy płyty został wyznaczony na podstawie symulacji na 24 sekundy.



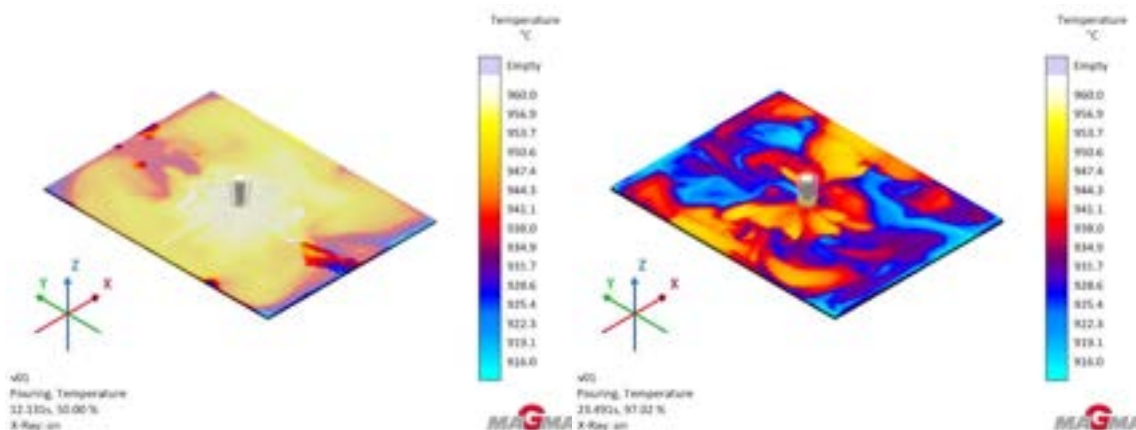
Rys. 9.55. Symulacja zalewania płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Zawartość fazy ciekłej. Czas zalewania 24 s.

W analizie zalewania płyty istotny jest też rozkład temperatury podczas zalewania, przy czym temperaturę zalewania przyjęto na poziomie 960°C (Rys. 9.56). Już po 6,09 s widoczne jest lokalne obniżenie temperatury na krótszych brzegach płyty do ok. 920°C. W połowie zalewania, po czasie ok. 12,13 sekund większość formy ma nadal wysoką temperaturę ok. 960°, podczas gdy brzegi formy są znacznie chłodniejsze. Na końcu zalewania widać dużą różnicę w rozkładzie temperatury w zakresie $T=950-910^{\circ}\text{C}$. W obszarze kanałów wlewowych i na dłuższych brzegach płyty utrzymuje się wyższa temperatura.



$t=2,469\text{ s}; T=960-950^{\circ}\text{C}$

$t=6,091\text{ s}; T=960-920^{\circ}\text{C}$



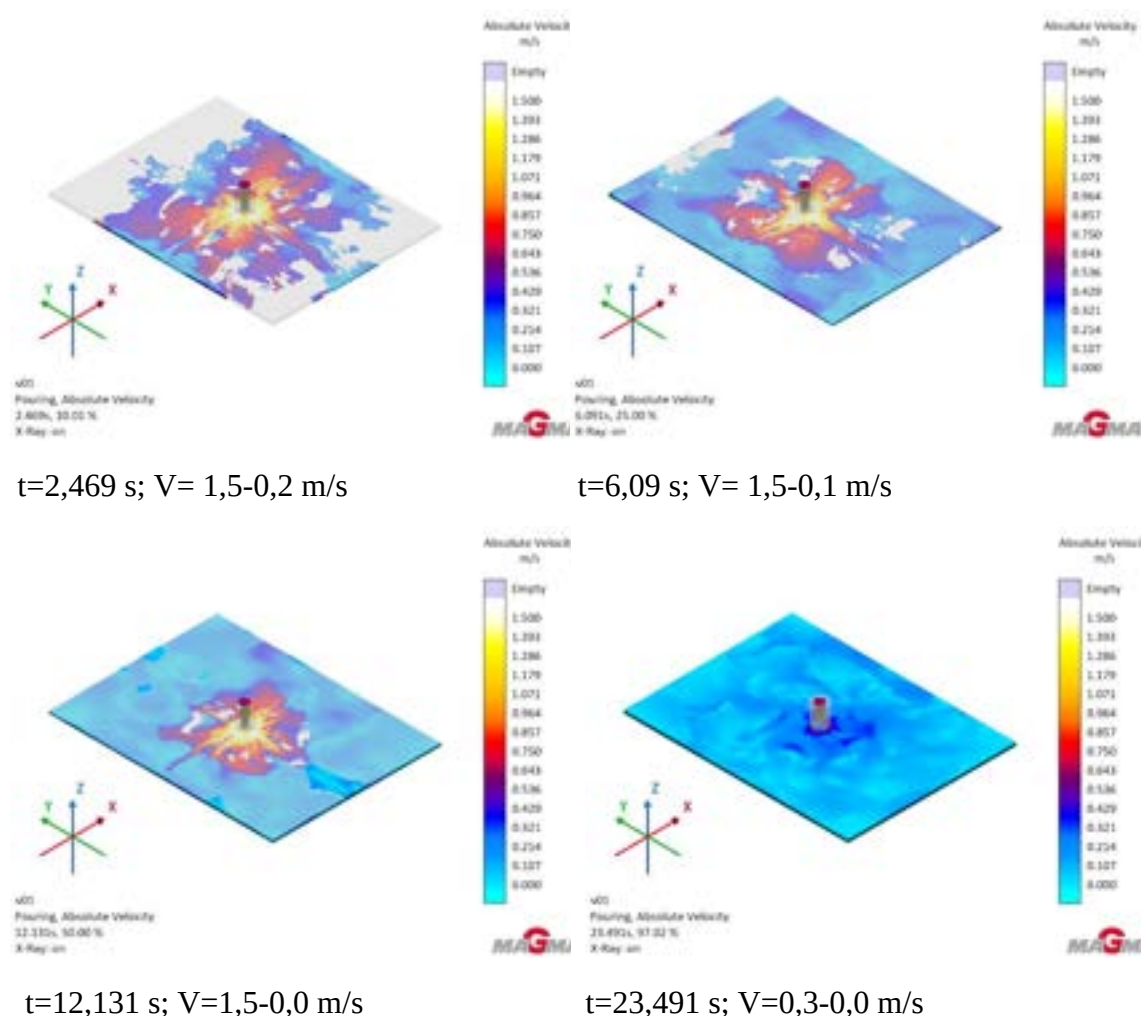
$t=12,131\text{ s}; T=960-920^{\circ}\text{C}$

$t=23,491\text{ s}; T=950-910^{\circ}\text{C}$

Rys. 9.56. Symulacja zalewania płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie zalewania. Temperatura zalewania 960°C. Czas zalewania 24 s.

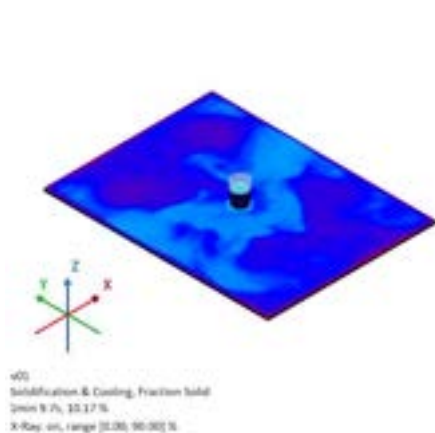
W prawidłowym zalewaniu płyty istotna jest też szybkość podnoszenia się stopu w formie. Dane te uzyskano w kolejnym etapie symulacji (Rys. 9.57). Największą

prędkość wskazano w początkowym etapie zalewania (1,5 m/s), która spadała przy brzegach płyty (0,2 m/s). Po 12 sekundach, w połowie zalewania prędkość podnoszenia się metalu w formie była bliska 0, z wyjątkiem środkowych partii.

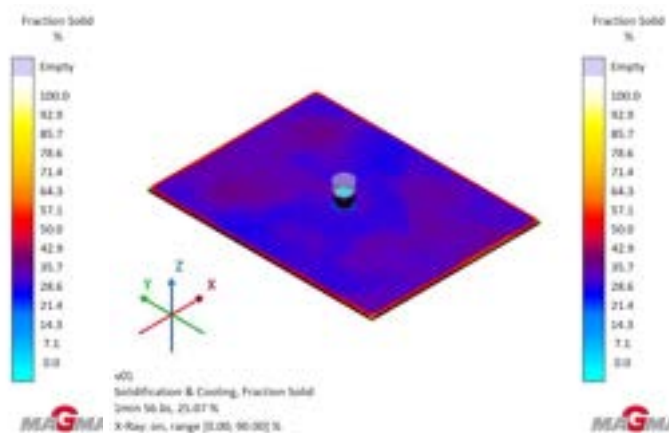


Rys. 9.57. Symulacja zalewania płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Szybkość wypełniania wnętrza formy. Temperatura zalewania 960°C

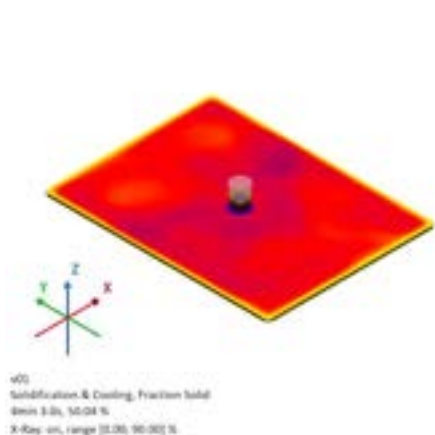
W symulacji krzepnięcia zwrócono uwagę m.in. na zawartość fazy stałej (Rys.9.58). I tak obecność 10% fazy stałej obserwujemy po 1 min 9,7 sekundach procesu krzepnięcia. 25 % fazy stałej pojawia się po 1,42 minucie, natomiast 50% po prawie 2 minutach. Koniec krzepnięcia ma miejsce w środkowej części płyty. Cały proces krzepnięcia w objętości płyty, przy centralnie zaprojektowanym pojedynczym układzie wlewowym, odpowiadającej wymiarom płyty Kallimacha trwa 15 minut i 40 sekund.



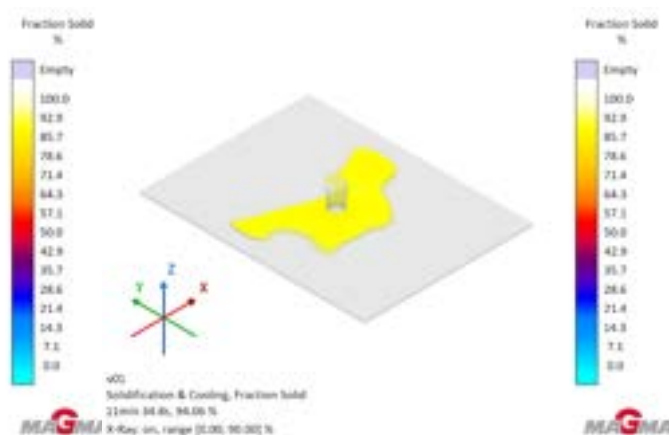
$t = 1 \text{ min } 9,7 \text{ s}$; 10,17% fazy stałej



$t = 1 \text{ min } 56,6 \text{ s}$; 25,07% fazy stałej



$t = 4 \text{ min } 3, \text{ s}$; 50,04% fazy stałej



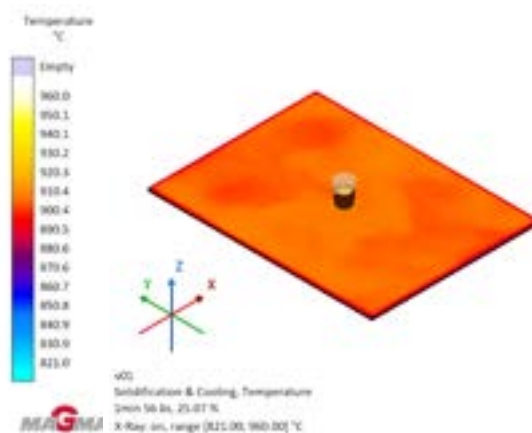
$t = 11 \text{ min } 34,8 \text{ s}$; 94,06% fazy stałej

Rys. 9.58. Symulacja krzepnięcia płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Zawartość fazy stałej. Czas krzepnięcia 15 min 40 s.

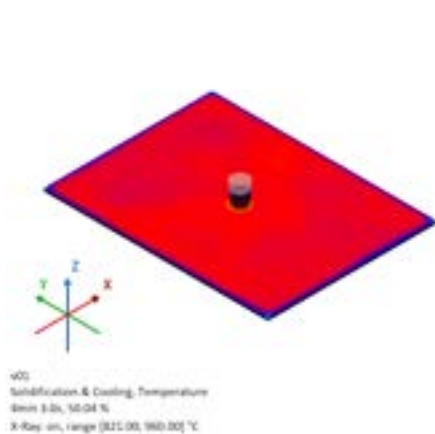
Rozkład temperatury w czasie krzepnięcia płyty pokazano na rysunku 9.59. Zaobserwowano, iż krystalizacja, rozpoczyna się równomiernie na obrzeżach płyty, a kończy się w środkowych partiach płyty.



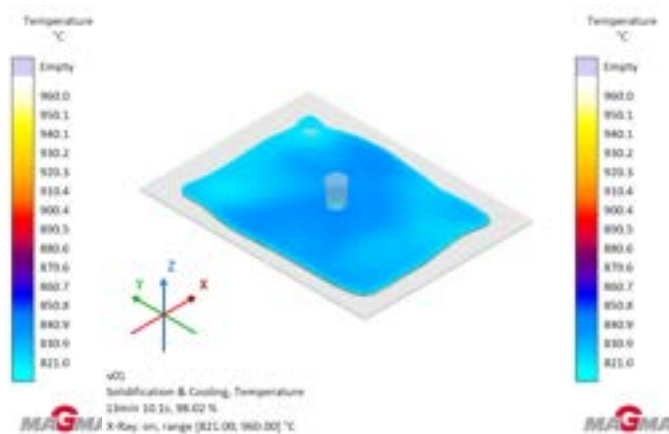
$t = 1 \text{ min } 9,17 \text{ s}$; $T = 920-910^\circ\text{C}$



$t = 1 \text{ min } 56,6 \text{ s}$; $T = 910-890^\circ\text{C}$



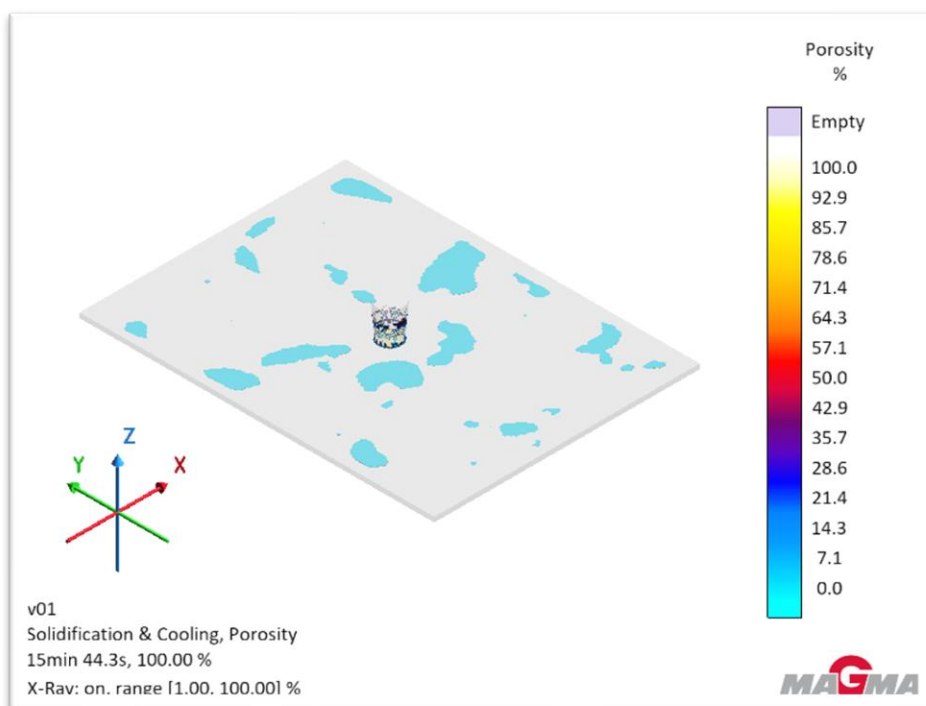
$t = 4 \text{ min } 3, \text{ s}$; $T = 900-850^\circ\text{C}$



$t = 13,10 \text{ s}$; $T = 840-800^\circ\text{C}$

Rys. 9.59. Symulacja krzepnięcia płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie krzepnięcia. Temperatura zalewania 960°C . Czas krzepnięcia wynosi 15 min 40 s.

Prognozowany rozkład wad w odlewie przedstawia rysunek 9.60. Wady pojawiają się w różnych partiach środkowej części i przy brzegach odlewu. Prawdopodobieństwo wystąpienia wad wynosi 5%.

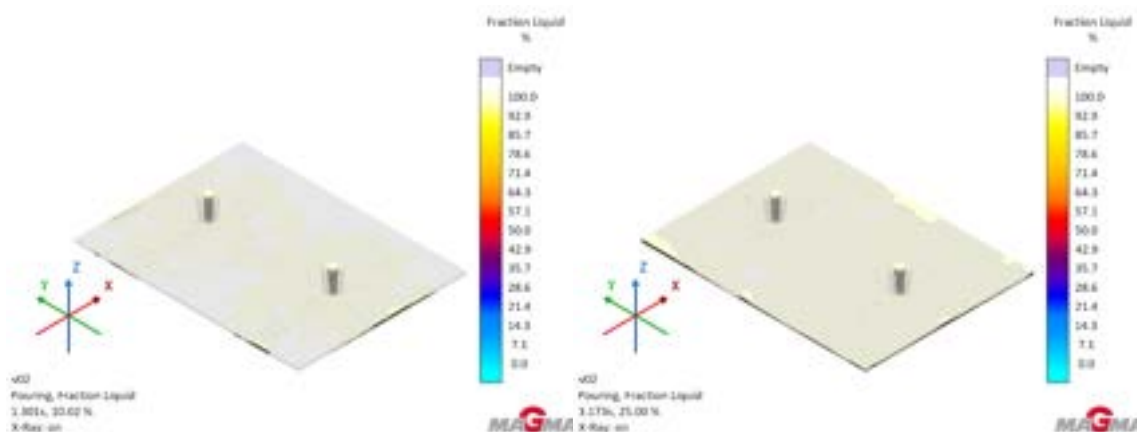


Rys. 9.60. Prognozowany rozkład wad w odlewie płyty na podstawie symulacji w programie MAGMASOFT

II Warian

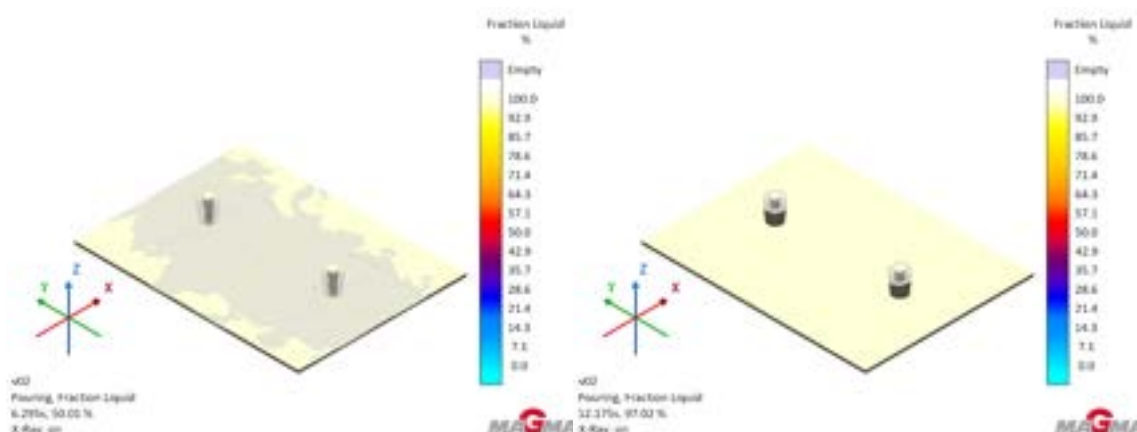
Kolejnym rozpatrywanym wariantem zalewania formy płyty Kallimacha był podwójny układ wlewowy. Do symulacji wybrano ten sam stop miedzi o zawartości 14% cynku.

W tej konstrukcji układu wlewowego wnętrza formy wypełnia się bardziej laminarnie. Symulację zalewania płyty przedstawiono na kolejnych rysunkach 9.61-9.66. W krótszym czasie, bo już po 1,30 s forma jest wypełniona ciekłym metalem w 10%, po 3,73 sekundach w 25%, natomiast po czasie równym 6,3 sekundy wypełnienie wynosi 50% (Rys. 9.61). Czas zalewania formy płyty został wskazany na podstawie symulacji na 12,3 sekundy, a więc połowę krócej niż z pojedynczym układem wlewowym.



$t=1,30$ s; 10,02% fazy ciekłej

$t=3,73$ s; 25% fazy ciekłej

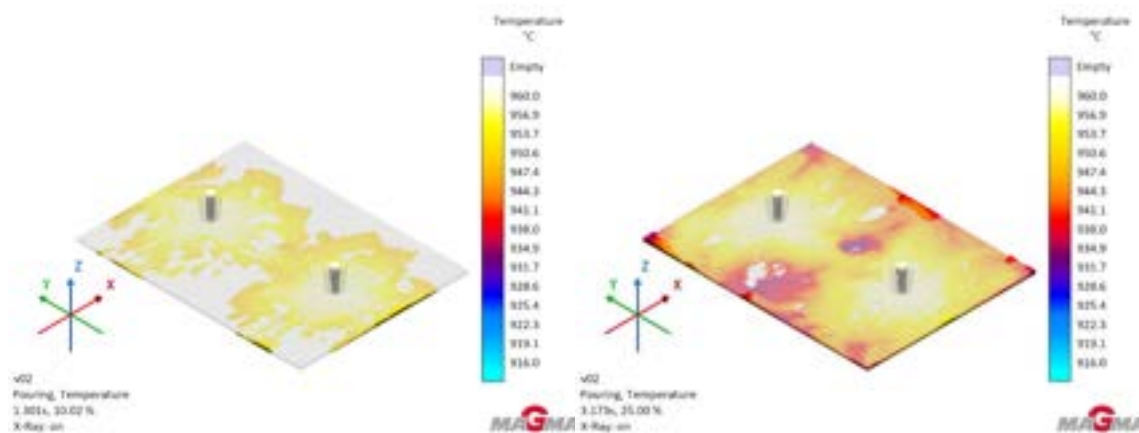


$t=6,295$ s; 50% fazy ciekłej

$t=12,175$ s; 97% fazy ciekłej

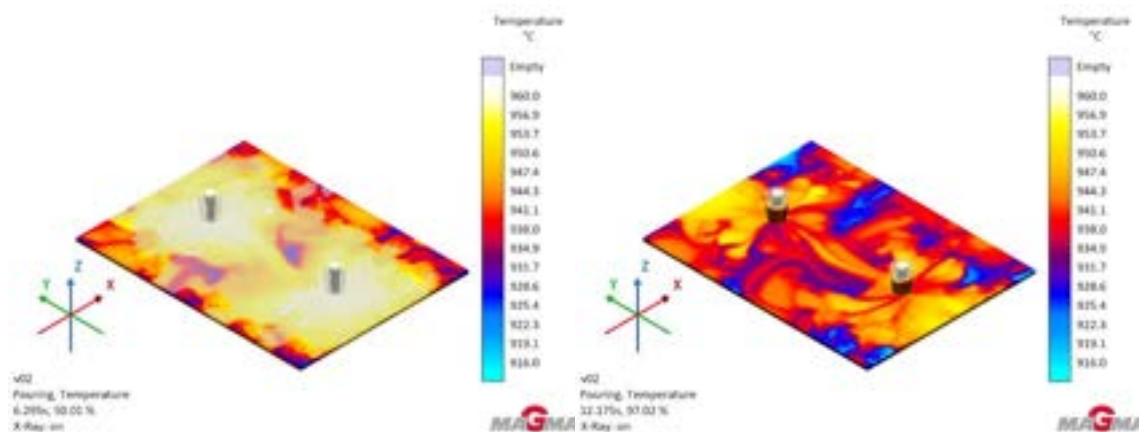
Rys. 9.61. Symulacja zalewania płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Zawartość fazy ciekłej. Czas zalewania 12,3 s.

Analizowano również rozkład temperatury podczas zalewania płyty. Temperatura zalewania wynosiła 960°C (Rys. 9.62). Po kilku pierwszych sekundach zaczynają stygnąć brzegi płyty do temperatury ok. 920°C . Rozkład temperatury jest nierównomierny, temperatura jest wyższa na krótszych bokach płyty.



$t=1,30 \text{ s}$; $T= 960\text{-}950^{\circ}\text{C}$

$t=3,173 \text{ s}$; $T= 960\text{-}940^{\circ}\text{C}$

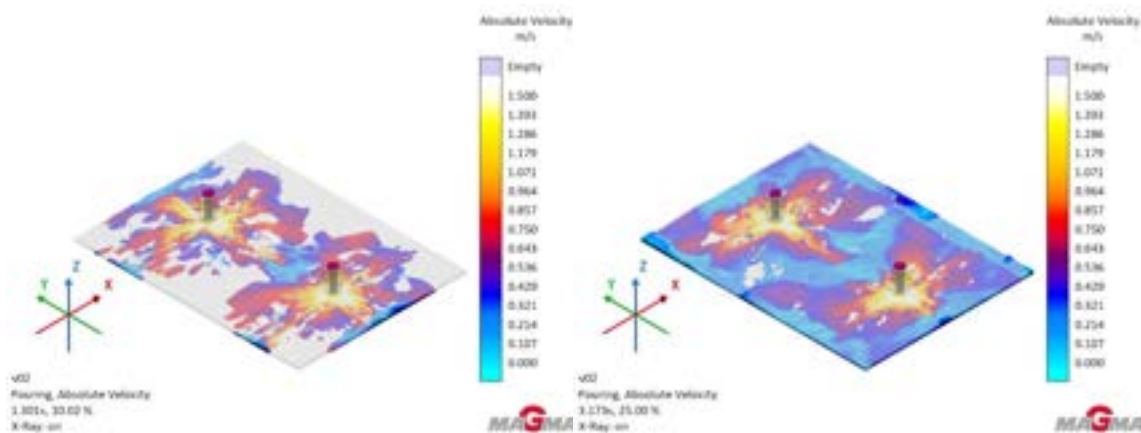


$t=6,295 \text{ s}$; $T=960\text{-}920^{\circ}\text{C}$

$t=12,175 \text{ s}$; $T=950\text{-}910^{\circ}\text{C}$

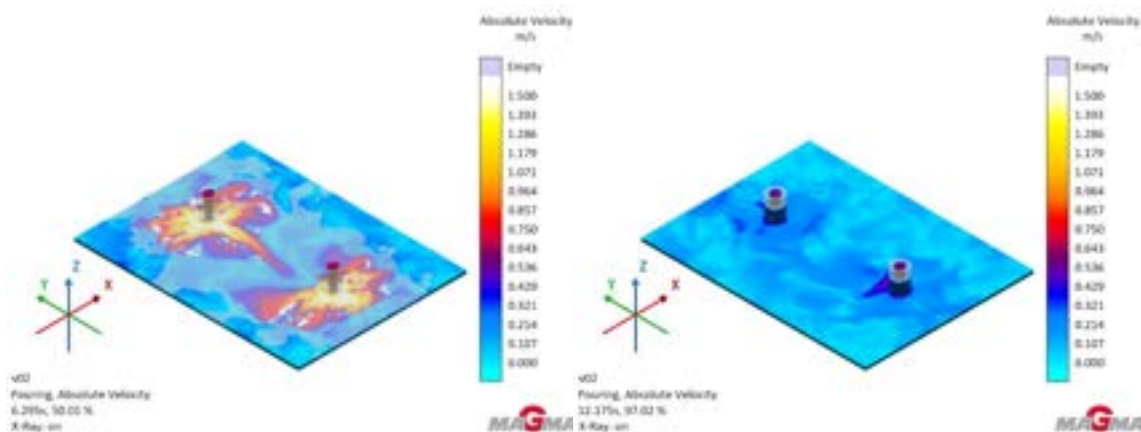
Rys. 9.62. Symulacja zalewania płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie zalewania. Temperatura zalewania 960°C . Czas zalewania 12,3 s.

W prawidłowym zalewaniu płyty istotna jest też szybkość podnoszenia się stopu w formie. Dane te uzyskano w kolejnym etapie symulacji (Rys. 9.63). Największą prędkość wskazano w początkowym etapie zalewania ($1,5 \text{ m/s}$), która spadała przy brzegach płyty ($0,2 \text{ m/s}$). Po 12 sekundach, w połowie zalewania prędkość podnoszenia się metalu w formie była bliska 0.



$t=1,30$ s; $V= 1,5-0,4$ m/s

$t=3,173$ s; $V= 1,5-0,1$ m/s

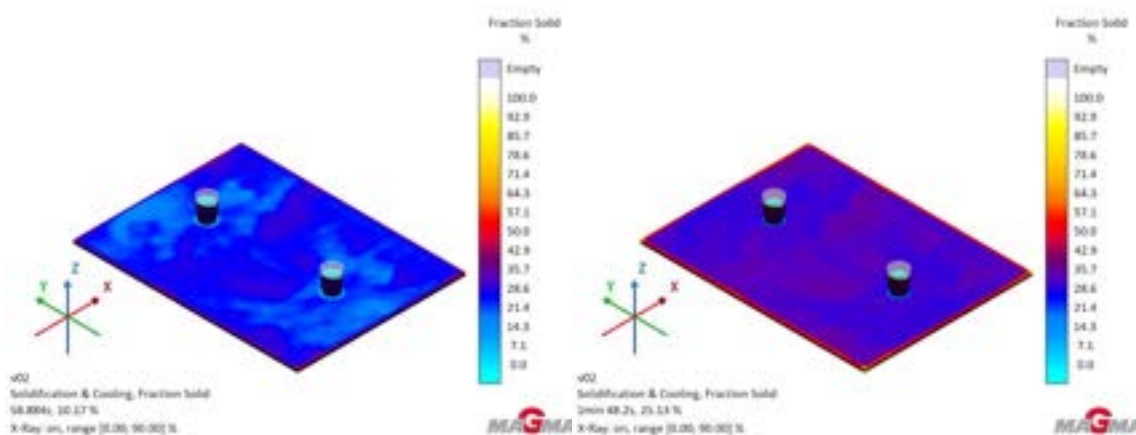


$t=6,295$ s; $V=1,5-0,1$ m/s

$t=12,175$ s; $V=0,5-0,0$ m/s

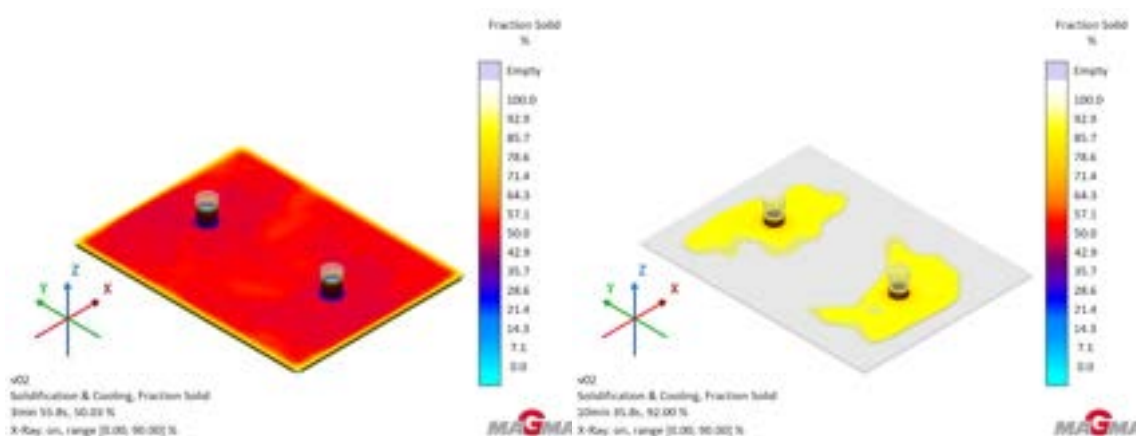
Rys. 9.63. Symulacja zalewania płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Szybkość wypełniania wnętrza formy. Temperatura zalewania 960°C

W symulacji krzepnięcia zwrócono uwagę m.in. na zawartość fazy stałej (Rys.9.64). I tak obecność 10% fazy stałej obserwujemy po 58,8 sekundach procesu krzepnięcia, który rozpoczyna się na obrzeżach płyty. 25% fazy stałej pojawia się po 1 minucie i 48 sekundach, natomiast 50% po prawie 4 minutach. Koniec krzepnięcia ma miejsce w środkowej części płyty. Cały proces krzepnięcia w objętości płyty, przy podwójnym układzie wlewowym, odpowiadającej wymiarom płyty Kallimacha trwa 17 minut i 12,6 sekund, a więc jest nieznacznie dłuższy, niż w przypadku pojedynczego układu wlewowego z wariantu I.



t=58,884 s; 10,17% fazy stałej

t= 1 min 48,2 s; 25,13% fazy stałej

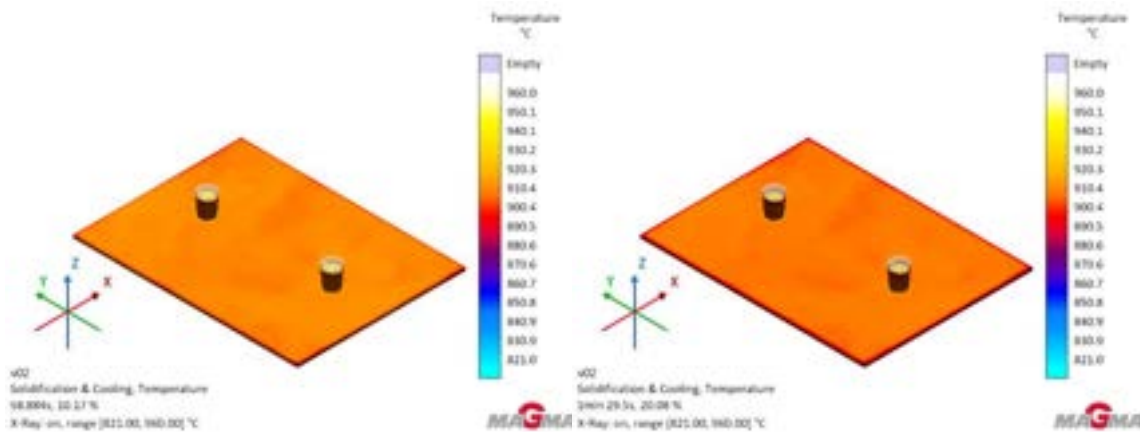


t=3 min 58,8 s; 50,03% fazy stałej

t=10 min 35,8 s; 92,00% fazy stałej

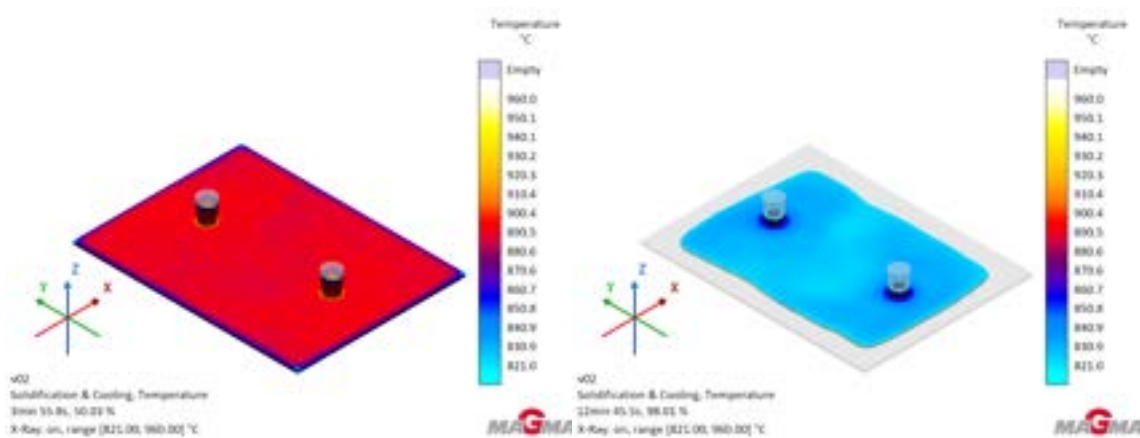
Rys. 9.64. Symulacja krzepnięcia płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Zawartość fazy stałej. Czas krzepnięcia 17 min 12,6 s.

Rozkład temperatury w czasie krzepnięcia płyty pokazano na rysunku 9.65. Zaobserwowano, iż krystalizacja, rozpoczyna się równomiernie na obrzeżach płyty, a kończy się w środkowych partiach płyty, gdzie najdłużej utrzymuje się temperatura powyżej wartości solidus, ustalona na podstawie eksperymentu dla stopu modelowego, odpowiadającego profilowi chemicznemu płyty Kallimacha na 702,3°C, natomiast na modelowania ThermoCalc 884,8°C. Program MAGMASOFT wskazuje z kolei temperaturę krystalizacji ok. 800°C. Dane te jednak należy traktować poglądowo.



$t=58,884s$; $T=920-900^{\circ}C$

$t=1 \text{ min } 29,5s$; $T=910-890^{\circ}C$

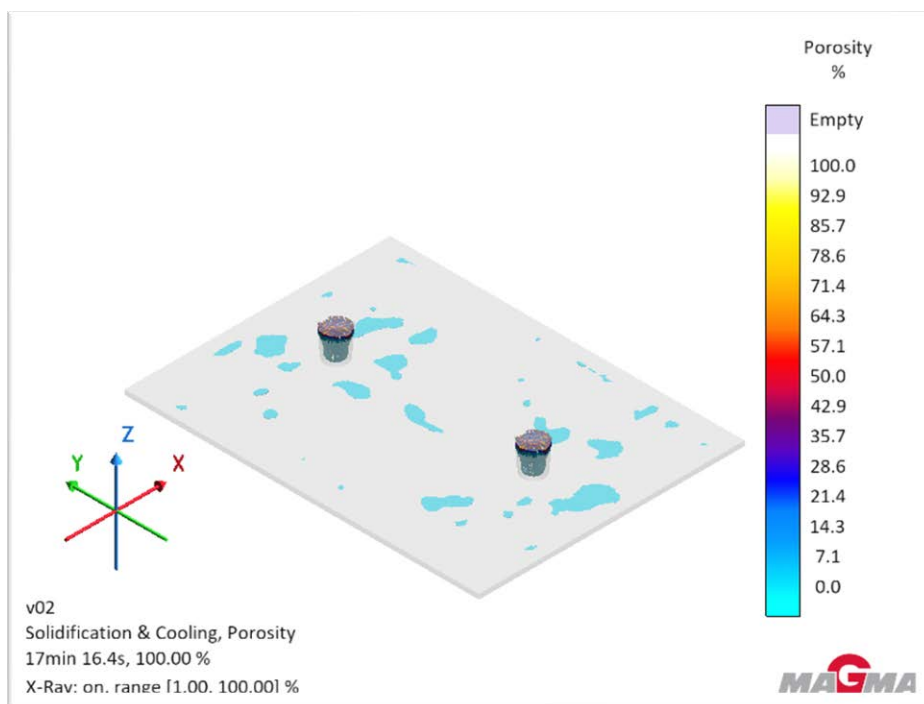


$t=3 \text{ min } 55,8s$; $T=900-860^{\circ}C$

$t=12 \text{ min } ,45,5s$; $T=840-800^{\circ}C$

Rys. 9.65. Symulacja krzepnięcia płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie krzepnięcia. Czas krzepnięcia 17 min 12,6 s.

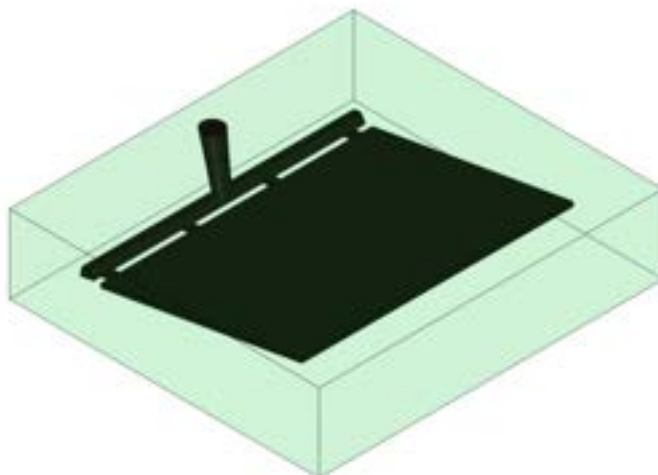
Prognozowany rozkład wad w odlewie przedstawia rysunek 9.66. Prawdopodobieństwo wystąpienia wad, jak poprzednio wynosi ok. 5%, są jednak w tym przypadku mniejsze i bardziej rozproszone.



Rys. 9.66. Prognozowany rozkład wad w odlewie płyty na podstawie symulacji w programie MAGMASOFT

III. Wariant z pochyleniem płyty o 10°

Przyjęto wariant konstrukcji układu wlewowego z wlewem rozprowadzającym poprowadzonym wzdłuż dłuższego boku płyty z czterema wlewami doprowadzającymi i zbiornikiem wlewowym ustawionym na środku wlewu rozprowadzającego. Płytę pochyłono w 10° w stosunku do układu wlewowego. Do symulacji wybrano stop miedzi o zawartości 14% cynku. Widok płyty przygotowanej do symulacji przedstawiono na rysunkach 9.67-9.68.

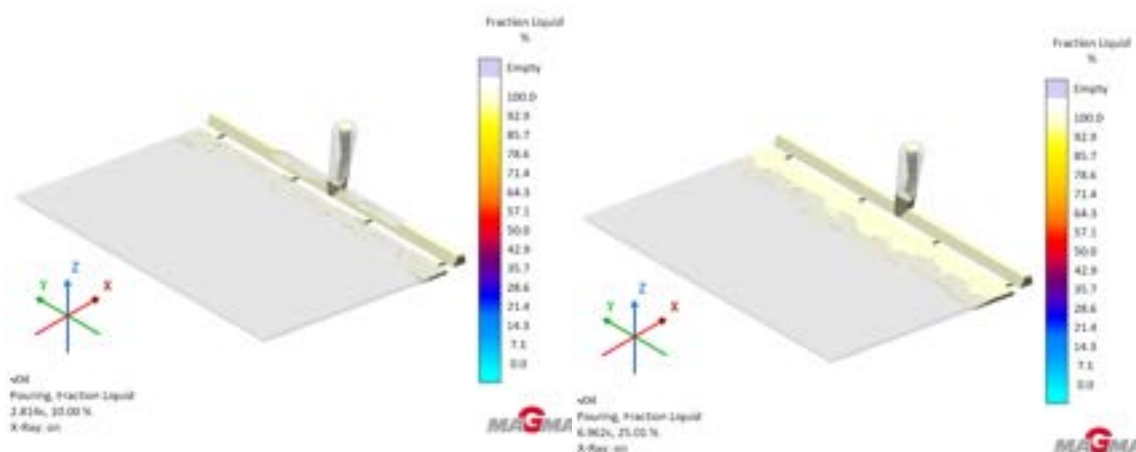


Rys. 9.67. Widok płyty wraz z układem wlewowym przygotowany do symulacji



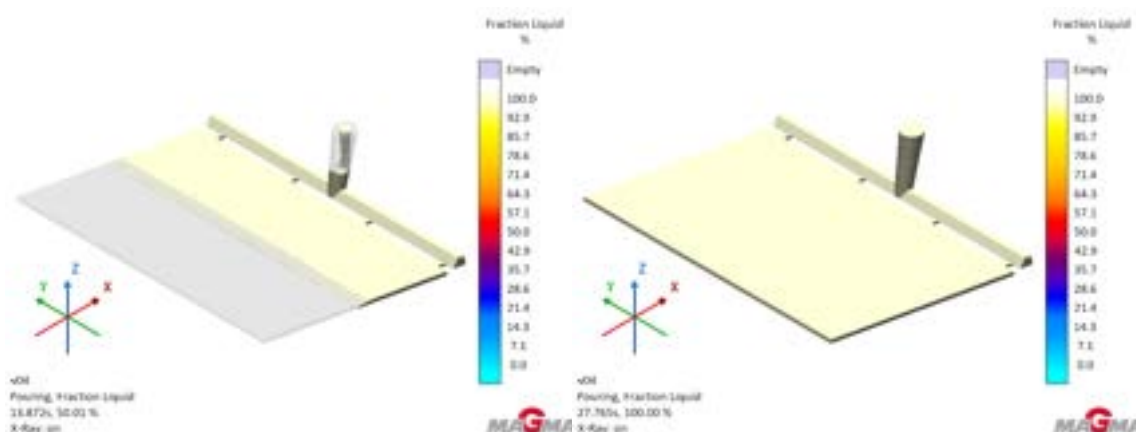
Rys. 9.68. Widok płyty wraz z układem wlewowym przygotowany do symulacji z widocznym pochyleniem o 10°

W tej konstrukcji układu wlewowego przepływ metalu jest laminarny, wnęka formy wypełnia się spokojnie i równomiernie. Symulację zalewania płyty przedstawiono na kolejnych rysunkach 9.69 - 9.74. Widać, że metal równomiernie podnosi się wypełniając wlew rozprzewadzający, wlewy doprowadzające, a następnie płytę. Po 2,81 s forma jest wypełniona ciekłym metalem w 10%, po 6,96 sekundach w 25%, natomiast po czasie równym 13,87 sekund wypełnienie wynosi 50% (Rys. 9.69). Czas zalewania formy płyty Kallimacha został wskazany na podstawie symulacji na 27,77 sekund.



$t=2,814$ s; 10% fazy ciekłej

$t=6,962$ s; 25,01% fazy ciekłej

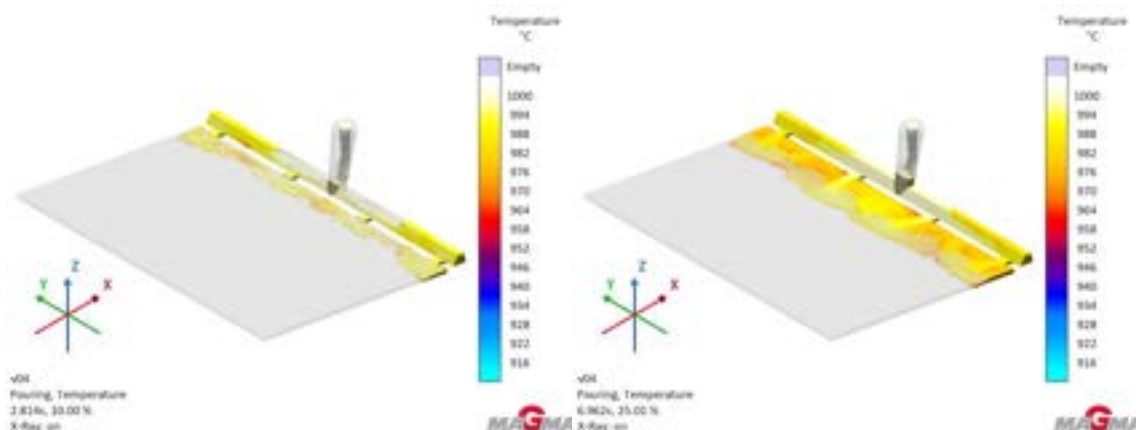


$t=13,872$ s; 50,01% fazy ciekłej

$t=27,765$ s; 100% fazy ciekłej

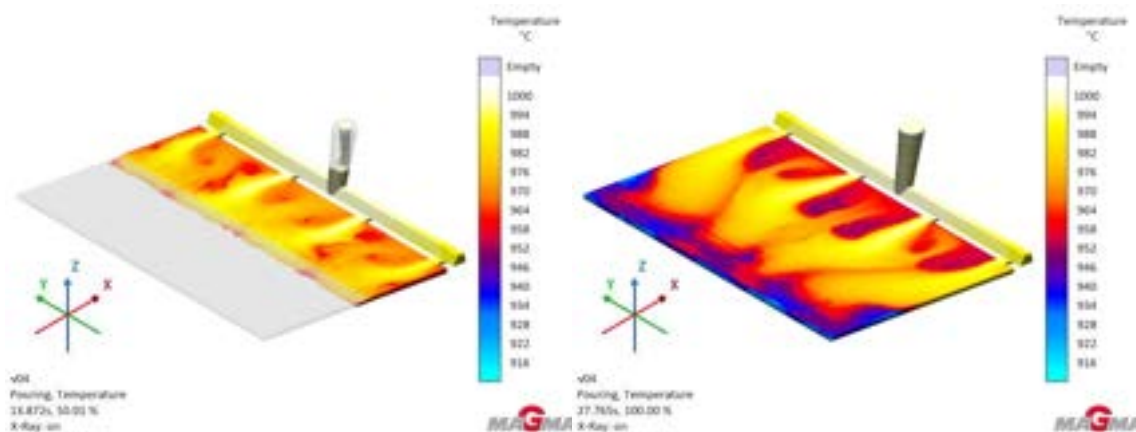
Rys. 9.69. Symulacja zalewania płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Zawartość fazy ciekłej. Czas zalewania 27,77 s.

W kolejnej symulacji zwrócono uwagę na rozkład temperatury podczas zalewania, przy czym temperaturę zalewania, zgodnie z danymi uzyskanymi z eksperymentu, założono na poziomie 1100°C (Rys. 9.70). Obniżenie temperatury do ok. 970°C jest widoczne już przy 25% wypełnieniu wnęki formy. W połowie zalewania, po czasie ok. 13,87 sekund następuje lokalny spadek do temperatury ok. 950°C w obszarach pomiędzy kanałami wlewowymi. Na końcu zalewania widać różnicę w rozkładzie temperatury w zakresie $T=1000-920^{\circ}\text{C}$. Jedynie w okolicy kanałów wlewowych utrzymuje się wyższa temperatura.



$t=2,814 \text{ s}$; $T= 1100-980^{\circ}\text{C}$

$t=6,964 \text{ s}$; $T= 1100-970^{\circ}\text{C}$

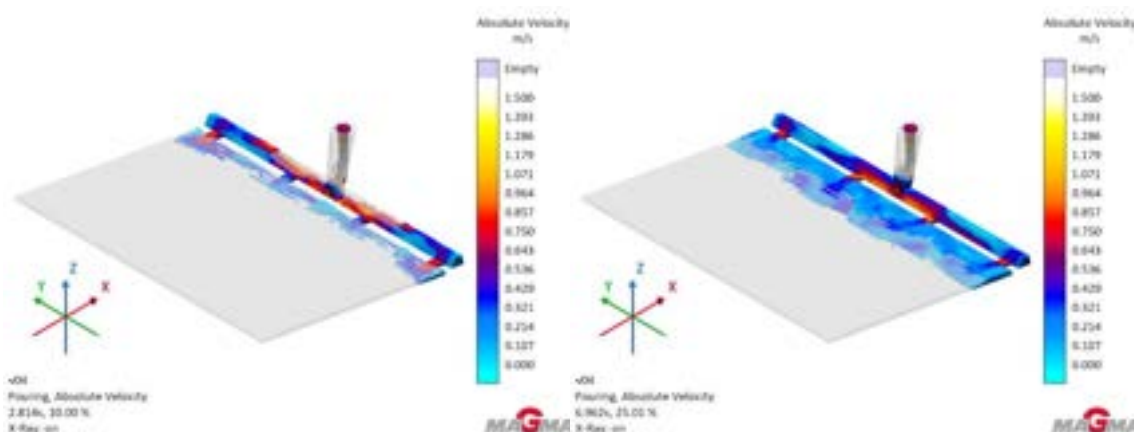


$t=13,872 \text{ s}$; $T=1100-950^{\circ}\text{C}$

$t=27,658 \text{ s}$; $T=1000-920^{\circ}\text{C}$

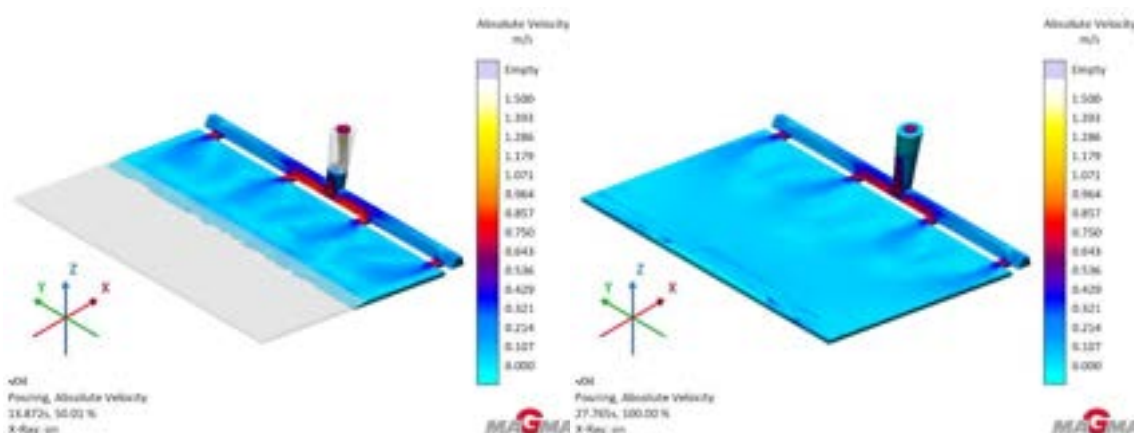
Rys. 9.70. Symulacja zalewania płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie zalewania. Temperatura zalewania 1100°C . Czas zalewania 27,77 s.

W dalszych etapach symulacji zwrócono uwagę na szybkość wypełniania wnęki formy ciekłym stopem. Dane te uzyskano w kolejnych krokach (Rys. 9.71). Zwrócono uwagę na największą prędkość w początkowym etapie zalewania ($1,5 \text{ m/s}$), utrzymującą się tylko we wlewie głównym, natomiast stosunkowo niewielką prędkość we wnęce formy ($0,2-0,3 \text{ m/s}$).



$t=2,814\text{ s}$; $V= 1,5-0,5\text{ m/s}$

$t=6,962\text{ s}$; $V= 0,9-0,3\text{ m/s}$

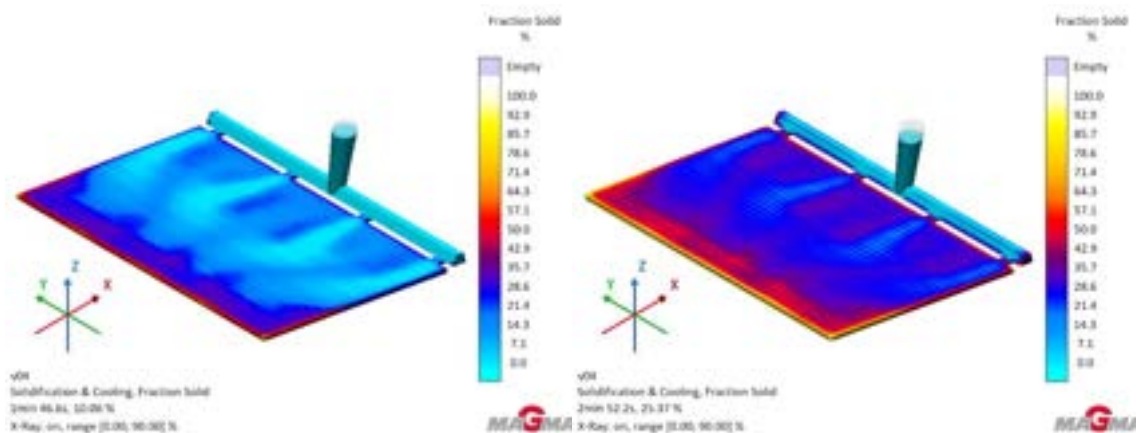


$t=13,872\text{ s}$; $V=0,8-0,1\text{ m/s}$

$t=27,765\text{ s}$; $V=0,6-0,0\text{ m/s}$

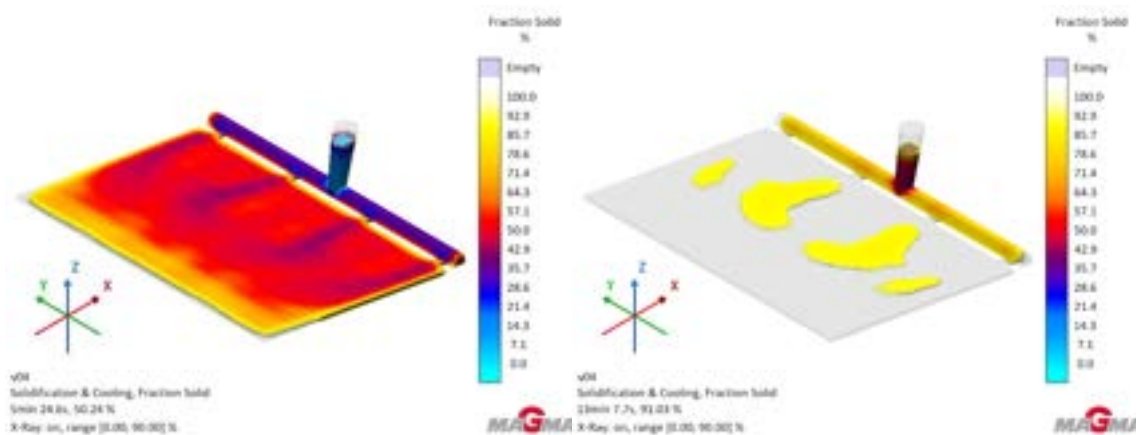
Rys. 9.71. Symulacja zalewania płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Szybkość wypełniania wnętrza formy. Temperatura zalewania 1100°C . Czas zalewania 27,66 s.

W symulacji krzepnięcia zwrócono uwagę m.in. na zawartość fazy stałej (Rys.9.72). I tak udział 10% fazy stałej obserwujemy po ok. 1 min i 47 sekundach od rozpoczęcia procesu krzepnięcia. W dalszym ciągu 25 % fazy stałej pojawia się po 2 minutach i 52 sekundach, natomiast 50% po 3 minutach i 40 sekundach. Koniec krzepnięcia ma miejsce w obszarze środkowych części płyty oraz w obszarze wlewu rozprowadzającego. Cały proces krzepnięcia w objętości płyty, odpowiadającej wymiarom płyty Kallimacha, trwa 32 minuty.



t=1 min 46,6 s; 10,06% fazy stałej

t= 2 min 52,2 s; 25,37% fazy stałej

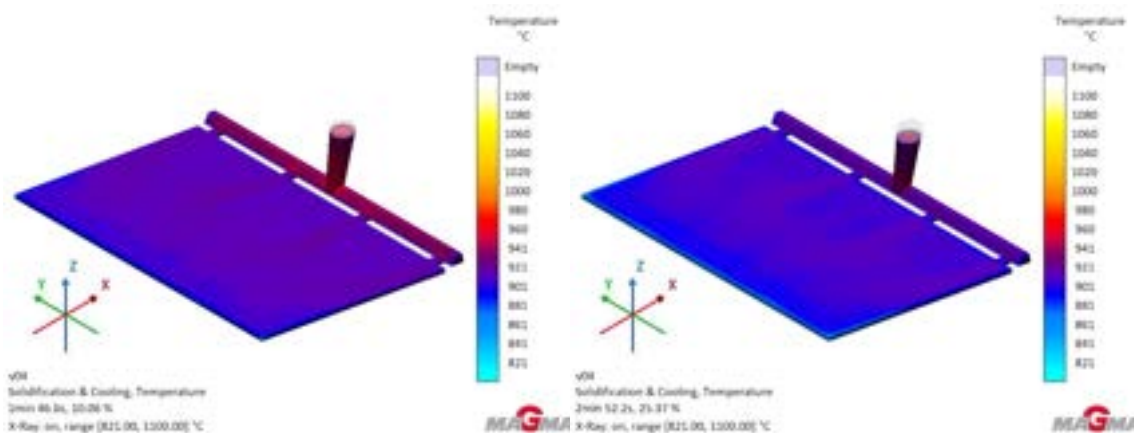


t=3 min 39,7 s; 50,06% fazy stałej

t=13 min 7,7 s; 91,03% fazy stałej

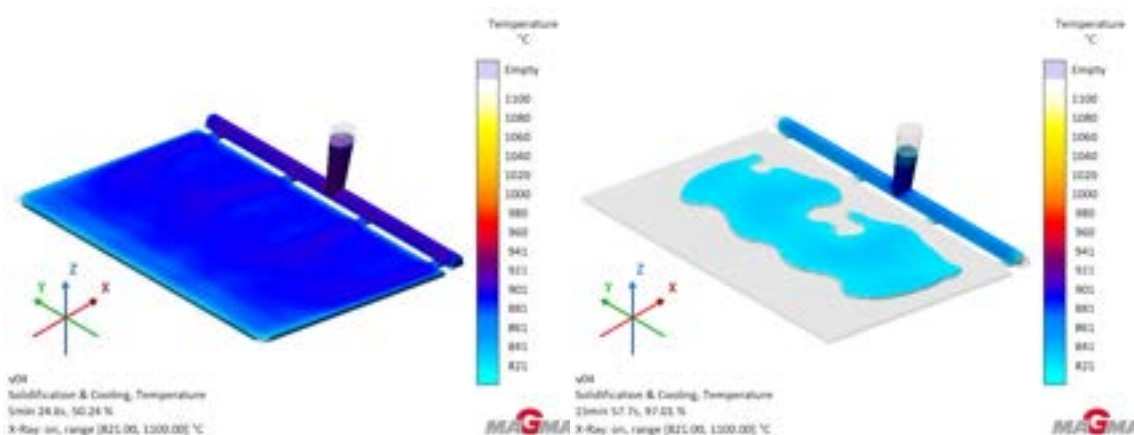
Rys. 9.72. Symulacja krzepnięcia płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Zawartość fazy stałej. Czas krzepnięcia 32 minuty

Rozkład temperatury w czasie krzepnięcia płyty pokazano na rysunku 9.73. Zaobserwowano, iż krystalizacja, której początek wyznacza temperatura likwidus, określona na podstawie danych eksperymentalnych na poziomie 1100°C, rozpoczyna się w na obrzeżach płyty po przeciwnej stronie układu wlewowego, a kończy się w środkowych partiach płyty i w obszarze układu wlewowego w temperaturze solidus ok. 702°C. Czas krzepnięcia na podstawie przeprowadzonej symulacji wynosi 32 minuty.



t=1 min, 46,6 s; T=960-900°C

t= 2 min 52,2 s; T=910-880°C

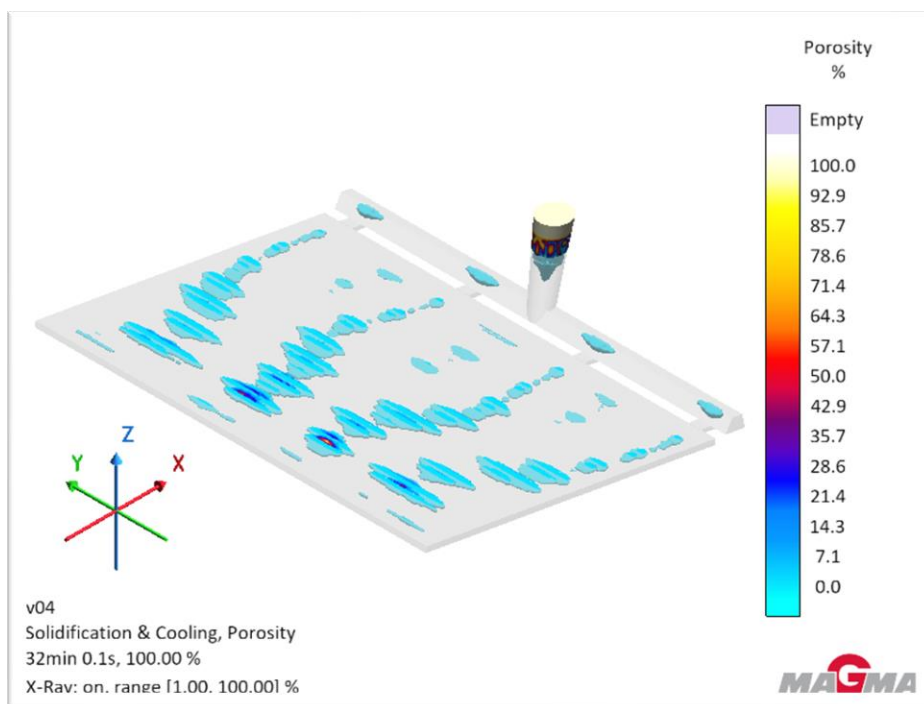


t=5 min 24,6 s; T=940-820°C

t=15 min 57,7 s; T=860-810°C

Rys. 9.73. Symulacja krzepnięcia płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie. Rozkład temperatury w czasie krzepnięcia. Temperatura zalewania 1100°C. Czas krzepnięcia wynosi 32 minuty

Prognozowany rozkład wad w odlewie przedstawia rysunek 9.75. Prawdopodobieństwo występowania wad według symulacji w programie MAGMASOFT wynosi ok. 5%, jedynie w pojedynczych obszarach występowanie wad można określić na 40-50%. Wady występują głównie w środkowej partii odlewu oraz przy brzegu płyty, po przeciwnej stronie układu wlewowego, w obszarach gdzie najdłużej występuje faza ciekła.



Rys. 9.74. Prognozowany rozkład wad w odlewie płyty na podstawie symulacji w programie MAGMASOFT

Podsumowanie symulacji

W rozpatrywanych 3 wariantach wykorzystano różną konstrukcję układu wlewowego i różną temperaturę zalewania. Wariant I z pojedynczym układem wlewowym, przy temperaturze zalewania równą 960° czas zalewania na poziomie 24 sekund, natomiast czas krzepnięcia 15 minut i 40 sekund. Metal wpływał do formy burzliwie. Prognoza wystąpienia wad wynosiła 5%. Przy wariacie II z podwójnym układem wlewowym, czas zalewania skrócił się do 12,3 sekund, natomiast proces krzepnięcia przy podwójnym układzie wlewowym, wydłużył się nieznacznie do 17 minut i 13 sekund. Możliwość wystąpienia wad wystąpiła na poziomie 5%, lecz mniejszy był ich zakres i mniejsze skupienie wad. III wariant układu wlewowego pokazał zbliżony do współczesnych sposobów zalewania zmodyfikowany układ wlewowo z wykorzystaniem wlewu doprowadzającego i wlewów rozprowadzających. Podniesiono też temperaturę zalewania do 1100°C , aby zbliżyć warunki zalewania, do warunków wynikających z danymi eksperymentalnych. Przy tej konstrukcji układu wlewowego czas zalewania wynosi 27,8 sekund, przepływ był laminarny, a stop w formie podnosi się powoli i spokojnie. Czas krzepnięcia jest znacznie dłuższy bo wynosi 32 minuty, należy jednak stwierdzić, że dość długo krzepnie sam układ wlewowo, natomiast krzepnięcie samej płyty wynosi

ok. 15 minut. Prognoza dla większości obszarów płyty wynosiła 5%, natomiast w kilku punktach mogła osiągnąć nawet 40-50%.

Podsumowanie badań płyty Kallimacha

Płyta nagrobna była pierwotnie odlana z pięciu części, z których zachowały się tylko cztery. Pozioma listwa ozdobna, która tworzyła górne zakończenie pomnika, zaginęła. Jego wygląd utrwalony został na rysunku Jana Nepomucena Danielskiego z 1829 roku. Dwie boczne listwy zostały zamienione miejscami. Centralna płyta wzorowana była na modelu drewnianym, choć możliwe jest także odlanie jej w oparciu o model woskowy, ozdobne listwy po bokach są grawerowane i podwyższone o ok. 1,5 mm. Mazerunek drewnianych paneli w tle i damascenizacja herbu zostały wykonane na zimno.

Płyta Kallimacha została wykonana z mosiądzu, który w tym przypadku można określić jako mosiądz dwuskładnikowy typu Cu-Zn z pierwiastkami będącymi naturalnymi składnikami rud jak: Fe (średnia zawartość 1,38%), Ni (średnia zawartość 0,25%), As (średnia zawartość 0,15%), Sb (średnia zawartość 0,07%), Ag (średnia zawartość 0,17%). W stopie pojawiają się też niewielkie ilości cyny (średnia zawartość 0,11%) oraz ołowiu (średnia zawartość 1,29%). Większe ilości ołowiu zarejestrowano w nicie (1,97%). Zawartość cynku średnia w obszarach wynosi 15,97% mas. Natomiast zawartość miedzi średnia w obszarach wynosi 80,51% mas.

Z pomiarów grubości płyty Kallimacha z użyciem defektoskopii ultradźwiękowej wynika, iż grubość ścianki odlewu była zróżnicowana w zależności od badanej części nagrobka. Najmniejsze wartości zanotowano dla listew bocznych (4,76-9,30 mm) a największe dla płyty głównej (12,12-24,14 mm), co jest zamierzonym działaniem biorąc pod uwagę plastyczne wymodelowanie postaci oraz ogrom szczegółów znajdujących się na płycie. W objętości płyty nie zarejestrowano pustek, świadczących o występowaniu poważniejszych wad odlewniczych.

Biorąc pod uwagę rangę oraz jakość wykonania mosiężnej płyty nagrobnej Kallimacha, zdecydowano o wykonaniu badań na stopie modelowym.

Wykonano badania korozyjne 4 próbek mosiężnych z użyciem metody liniowej woltamperometrii (Linear Sweep Voltammetry, LSV). Krzywe polaryzacji wykonano w wodnym roztworze chlorku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³ (0,1M NaCl) w temperaturze pokojowej i w warunkach stacjonarnych. Aby móc zaobserwować wpływ czasu

ekspozycji próbek na działanie agresywnego środowiska, krzywe wykonano w dwóch seriach pomiarowych tj. po polerowaniu oraz po 48 godzinach ekspozycji w elektrolicie. Wyniki jednoznacznie wskazują, że materiał ulega korozji elektrochemicznej w obecności chlorków. Na powierzchni próbek zaobserwowano produkty korozji, które potwierdzają podatność materiału na atak korozyjny. Jednocześnie zaobserwowano pozytywny wpływ dodatku arsenu na odporność korozyjną, co wskazuje jednoznacznie, że arsen ogranicza proces odcynkowania mosiądzu.

Uzyskane dane z eksperymentu (ATD) i analizy termicznej przeprowadzonej z wykorzystaniem programu ThermoCalc (TC) wzajemnie się uzupełniały, ale też pozwoliły wskazać różnice pomiędzy dwoma metodami. I tak zauważono, że w przypadku określenia temperatury początku krystalizacji T_1 występuje niewielka różnica między metodami wynosząca zaledwie około 8 stopni. Zakres krystalizacji wg TC obejmuje dwie ciecze i wynosi 124,6 K w zakresie LIQUID#1, natomiast z uwzględnieniem LIQUID#2 zakres krystalizacji zwiększa się aż do 694,5 K, a wg rzeczywistej krystalizacji badanego stopu na podstawie eksperymentu i analizy termicznej (AT) wynosi 298,7 K. Ponadto należy podkreślić, iż analiza ATD rejestruje rzeczywiste zmiany w procesie krystalizacji dotyczące stopu o uzyskanym składzie chemicznym. Powstają dodatkowe fazy, widoczne w postaci efektów cieplnych, które są możliwe do zidentyfikowania poprzez dokładniejszą i bardziej precyzyjną metodą badawczą termooanalityczną zw. różnicową kalorymetrią skaningową DSC (Differential Scanning Calorimetry). Zauważono również, iż analiza ATD nie rejestruje zmian, czyli efektów cieplnych w niższych temperaturach i przy niskich stężeniach faz, stąd też pominięcie cieczy niskotopliwej ołowiowej LIQUID#2. Natomiast TC modeluje proces, w którym przede wszystkim ze względu na obecność ołowiu wyznacza zakres krzepnięcia dla fazy ciekłej (cieczy) LIQUID#2. Stąd w analizie płyty zastosowano obydwie metody.

Wyniki badań wykazały jednoznacznie, że poszczególne elementy płyty są materiałowo jednorodne i że wykonane zostały z mosiądzu, nie zaś z brązu czy spiżu, jak to było czasem opisane w materiałach bibliograficznych. Użycie tego stopu o jasnym nawiązującym do złota kolorze wymagało w tym czasie dużych umiejętności ludwisarskich i jest dowodem świadczącym o mistrzostwie warsztatu Vischerów.

9.10. Podsumowanie badań płyt epitafijnych

Badaniami, w skład których wchodziła spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej, defektoskopia ultradźwiękowa oraz badanie twardości, zostało objętych dziewięć odlewanych płyt nagrobnych znajdujących się w kościele Mariackim, kościele Dominikanów oraz w katedrze na Wawelu. Dodatkowo dla płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie biorąc pod uwagę jej rangę i fachowość wykonania, przeprowadzono dodatkowe badania na stopie modelowym. Po przeanalizowaniu wszystkich wyników badań można uznać, że mają wiele cech wspólnych, co potwierdza fakt, że zostały odlane w jednym warsztacie.

Przebadane płyty były odlewane w różny sposób. Niektóre z nich były opracowywane artystycznie po odlaniu, jednak większość z nich została odlana w oparciu o drewniany rzeźbiony model przestrzenny. Szczególnie te o najwyższej wartości artystycznej jak płyta kardynała Fryderyka Jagiellończyka czy płyta Kallimacha, cechuje ogrom szczegółów, których fachowość wykonania tylko potwierdza opinie o warsztacie Vischerów jako odlewni znanej w całej Europie. Do wykończenia płyt zastosowano różne techniki wykończenia dekoracji i szczegółów, wśród których możemy wyróżnić technikę odlewania, cyzelowania, punktowania, puncowania i rytowania. Większość płyt została odlana w kilku częściach, które następnie połączono nitami.

Na podstawie składu chemicznego możemy uznać, że płyty zostały odlane z mosiądzu. Dokładnie analizując skład poszczególnych pierwiastków badane płyty możemy zakwalifikować do mosiądzów jednofazowych, dwuskładnikowych typu Cu-Zn z pierwiastkami będącymi naturalnymi składnikami rud jak: żelazo, nikiel, arsen, antymon, srebro. Najniższą średnią zawartość miedzi zarejestrowano dla płyty kardynała Fryderyka Jagiellończyka na poziomie 78,54% a najwyższą dla płyty nieznanego duchownego z katedry na Wawelu. W przypadku cynku, najniższą średnią zawartość określono dla płyty nieznanego duchownego na poziomie 12,74%, a najwyższą średnią wartość – 17,81% odnotowano dla płyty kardynała Fryderyka Jagiellończyka. Jedyną płytą, w składzie której nie znaleziono cyny, była płyta nieznanego duchownego a najwyższą średnią wartość zawartości cyny zarejestrowano dla płyty Piotra Salomona na poziomie 0,8%. W średniej zawartości ołowiu występowały znaczne różnice, i tak najniższa średnia wartość występuje w przypadku płyty nieznanego kobiety (0,91%) oraz

nieznanego duchownego (0,92%), a najwyższa dla płyty Mikołaja Salomona (3,29%) oraz dla płyty Pawła Szydłowieckiego (3,3%).

Zastosowanie defektoskopii ultradźwiękowej do badań grubości ścianek poszczególnych elementów płyt pozwoliło na określenie średniej grubości ścianek, która była bardzo zróżnicowana w zależności od obszaru badania. Najniższe wartości odnotowano dla tła oraz ogólnie dla płyt o mało skomplikowanym wykończeniu plastycznym, dla których średnia grubość wahała się w granicach 4-5 mm. Największe grubości odnotowano dla płyt o największej randze i o najdoskonalszym wykończeniu, które posiadają najwięcej wypukłych elementów, a więc dla płyty kardynała Kazimierza Jagiellończyka (10-11 mm) oraz dla płyty Kallimacha (20-24 mm).

Ostatnim badaniem nieinwazyjnym było badanie twardości płyt kilku z nich, które w połączeniu z analizą składu chemicznego umożliwiło ocenę badanych stopów jako materiał o bardzo dobrych właściwościach odlewniczych i mechanicznych.

W przypadku płyty Kallimacha wykonano dodatkowe analizy właściwości mechanicznych i technologicznych stopu, z którego odlano słynną płytę a określono je na podstawie badań stopu modelowego. Zastosowane analizy w postaci analizy termiczno-derywacyjnej i modelowania termodynamicznego pozwoliły na wyznaczenie charakterystycznych temperatur przemian. Przeprowadzono także badania korozyjne próbek mosiądzu otrzymane metodą liniowej woltamperometrii (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV) w celu określenia podatności stopu na korozję. Ostatnim badaniem była analiza składu chemicznego powierzchni próbki modelowej (o identycznym składzie jak płyta Kallimacha) metodą LIBS czyli laserowo wzbudzaną spektroskopią emisyjną (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*). Z przeprowadzonej analizy wynika, iż na badanej próbce pojawiły się nieliczne produkty o charakterze tlenków i chlorków, które potwierdziły wyniki badań otrzymanych metodą liniowej woltamperometrii.

Badania właściwości stopu modelowego pozwoliły wykazać bardzo dobre właściwości mechaniczne i technologiczne, a także korozyjne stopu, z którego odlano jedno z najbardziej okazałych i najdoskonalszych dzieł odlewni Vischerów, jakim jest płyta Kallimacha.

10. Podsumowanie i wnioski końcowe

Ze względu na wartość obiektów zabytkowych dla realizacji celów pracy dobrano zestaw aparatury badań nieniszczących, która tworzyła na potrzeby pracy „mobilne laboratorium”, wyjeżdżając wraz z zespołem badaczy do obiektów w katedrze na Wawelu, kościoła Mariackiego, kościoła Dominikanów w Krakowie, kościoła Bożego Ciała, kościoła św. Krzyża, kościoła św. Szczepana oraz kościoła św. Mikołaja. Biorąc pod uwagę, że odrzucono badania niszczące związane z pobieraniem próby, jedynym rozwiązaniem było odpowiednie dobranie nowych metod i stworzenie nowych procedur badawczych. Uznano, iż najważniejsze pod względem analizy technologii odlewania, składu i właściwości, a także struktury wewnętrznej i stanu zachowania będą metody wizualne, spektroskopowe, radioskopowe i ultradźwiękowe.

Dzięki zastosowanym metodom osiągnięto następujące efekty naukowe:

- metody wizualne pozwoliły przeanalizować i udokumentować ślady technologiczne pozostałe na obiektach, jak również elementy montażu i uszkodzenia mechaniczne. Umożliwiły też dokonanie oceny obiektu pod względem ewentualnych zniszczeń korozyjnych;
- metody spektroskopowe umożliwiły dokładne określenie profilu chemicznego zabytków pod względem zawartości pierwiastków głównych, pierwiastków stopowych, a także dodatków naturalnych pochodzących z rud. Na tej podstawie możliwe było określenie składu stopów, ale również wskazanie czy pochodzą z tego samego źródła surowca. Wyniki składu chemicznego wykorzystano do sporządzenia stopów modelowych oraz modelowania termodynamicznego;
- metody radioskopowe umożliwiły ocenę struktury dużych odlewów jak chrzcielnice, pod względem występowania wad wewnętrznych, ich skupisk i lokalizacji, co pozwoliło na analizę przyczyn powstania wad;
- metody ultradźwiękowe umożliwiły zbadanie grubości odlewów oraz były pomocne przy identyfikacji możliwości występowania wad wewnętrznych.

Metody te wykorzystano „in situ” i uzupełniono o metody modelowe i symulacyjne oraz pogłębione badania właściwości mechanicznych i technologicznych stopów z wykorzystaniem stopów modelowych. Stworzono nowe procedury badawcze, które uwzględniały oryginalność obiektów.

Badania pozwoliły stwierdzić różnorodność wykorzystania technologii odlewniczych:

- technologię formowania wzornikiem, opisywaną jako technologię formowania dzwonów przez Mnicha Teofila już w XII wieku. W tym przypadku do formowania rdzenia w płaszczyźnie poziomej służył wzornik, na którym przygotowywano model woskowy wraz z dekoracją i liternictwem, na którym wykonywano formę zewnętrzną. Wraz z rozwojem technologii od XVI wieku, formowanie odbywało się już w pionie, a wzornik umożliwiał zarówno wykonanie rdzenia, jak i stworzenie modelu „fałszywego”. W ten sposób odlewano czaszę chrzcielnic. Niedoskonałości w odtworzeniu liternictwa potwierdzają, że zostały wykonane w wosku. Wyniki badań radiologicznych i symulacje numeryczne pozwalają interpretować wady, i poszukiwać najpewniej ich przyczyn w przygotowaniu formy np. niedosuszonego glinianego rdzenia, natomiast w mniejszym stopniu w konstrukcji układu wlewowego, czy samego stopu.

- technologię formowania dużych odlewów w formach dzielonych z poziomą płaszczyzną podziału. W ten sposób formowane były podstawy chrzcielnic. Widoczne na podstawach ślady można interpretować jako miejsca po obrobionych zalewkach, powstałych przy niedostatecznym przyleganiu do siebie części formy podczas zalewania. Obserwacje prowadzone wewnątrz podstaw chrzcielnic uwidoczniły ponadto ślady przypalenia formy i pęknięcia formy. Powierzchnia wewnętrzna może świadczyć zarówno o stosowaniu w warsztatach ludwisarskich masy formierskiej, jak i gliny.

- technologię formowania płyt epitafijnych z jednostronną płytką dekoracją w oparciu o rzeźbiony model drewniany. Płyty, których dekoracja nie była skomplikowana odlewano w całości, lub dzieląc płytę na część główną i części boczne. Rysunek pogłębiano w obróbce wykończeniowej przez rytowanie. Możliwe było odlewanie w jednej lub w dwóch skrzynkach formierskich w masie formierskiej lub glinie.

- technologię formowania płyt epitafijnych o skomplikowanej dekoracji z wykorzystaniem modelu woskowego. Została ona opisana przez Biringuccia jako bardzo pracochłonna. W tej technologii z wyrzeźbionego przez artystę modelu należało wykonać formę-matkę, a dopiero w niej model woskowy. Plakiety, herby i inne elementy dekoracyjne wykonywano osobno i łączono szpilkami. Dla tak przygotowanego modelu wykonywano za pośrednictwem matrycy wtórnik, który składał się z kilku cienkich warstw wosku. Model woskowy wtórny służył do wykonania na nim formy z gliny. W ten sposób odlewano dekoracyjne płyty jak prawdopodobnie płytę Piotra Kmity w Katedrze

na Wawelu, centralną część płyty Kallimacha i z całą pewnością centralną część płyty kardynała Fryderyka w Katedrze na Wawelu. Łączono z nimi płyty boczne wykonywane zapewne na podstawie drewnianych modeli formowanych bezpośrednio w glinie. Używano przy tym znaków montażowych w celu właściwego dopasowania elementów płyty. Dekorację po odlaniu pogłębiano na etapie obróbki wykończeniowej przez rytowanie, lub też eksponowano przez puncowanie lub punktowanie. Stosowano też specjalne typy dekoracji jak damaskinaż.

Przeprowadzone badania pozwoliły określić stosowane w ludwisarstwie stopy wskazując na ich odmienność w zależności od czasu i miejsca powstania, warsztatu i przeznaczenia wyrobu:

- wśród najstarszych, XIV wiecznych stopów ludwisarskich wskazać można brąz wysokocynowy z antymonem i ołowiem, oznaczony $\text{CuSn}_{17}\text{Sb}_6\text{Pb}_1$, w którym cyna jest dodatkiem intencjonalnym, ołów zapewne przypadkowym dodatkiem z recyklingu złomu obiegowego, natomiast antymon (podobnie, jak obecne w stopie arsen, nikiel, srebro i żelazo) jest dodatkiem naturalnym pochodzącym z rud miedzi. Badania stopu modelowego wykazały bardzo dobre właściwości stopu zarówno mechaniczne, jak i technologiczne, w tym szczególnie bardzo dobrą lejność. Cechuje się też odpornością na korozję. Jest to stop, z którego odlano chrzcielnicę Mariacką w warsztacie mistrza Ulryka.

- wśród stopów XV wiecznych na uwagę zasługują dwa brązy. Jeden z nich, oznaczony $\text{CuSn}_{13}\text{Sb}_5\text{Pb}_2\text{As}_1$, charakteryzuje się dość wysokim, intencjonalnym udziałem cyny, wysoką zawartością antymonu, ołowiem, który mógł być również jak cyna dodatkiem celowym oraz arsenem, który podobnie, jak antymon pochodzi z rud miedzi. Stop zawiera ponadto w mniejszych ilościach nikiel, żelazo, srebro. Jest to stop, z którego odlano czaszę chrzcielnicy św. Szczepana. W porównaniu do starszej chrzcielnicy Mariackiej nasuwa się podobieństwo udziału dodatków naturalnych, co może wskazywać na wspólne pochodzenie surowca miedzianego, lecz inny sporządzony na jego bazie stop.

Drugi brąz w tej grupie, oznaczony $\text{CuAs}_8\text{Pb}_7\text{Sb}_4\text{Ni}_3\text{Sn}_3$, charakteryzuje się bardzo wysoką zawartością składników pochodzących z rud miedzi jak arsen, antymon, nikiel. Dodatki intencjonalne w tym stopie to jedynie ołów i cyna. Ten brąz wieloskładnikowy ma dobre właściwości dzięki nietypowym dodatkom, bowiem arsen działa odtleniająco i poprawia lejność stopu. Antymon również zwiększa lejność i wraz z cyną podnosi

twierdzenie stopu. Nikiel natomiast działa w stopach miedzi modyfikująco i odtleniająco, a ponadto podnosi twardość i wytrzymałość stopu. Z tego nietypowego brązu odlano chrzcielnicę do kościoła św. Krzyża mistrz Jan Freundenthal.

Trzeci, rozpatrywany w XV wiecznym ludwisarstwie stop należy do grupy mosiądzów i oznaczony został CuZn14Pb1. W swoim składzie zawiera ponadto po ok. 0,5% cyny, antymonu i ołowiu, a także srebro, nikiel i żelazo. Mosiądz przy tej zawartości cynku cechuje się strukturą jednofazową α , która jest bardzo plastyczna, a także dobrymi właściwościami mechanicznymi i technologicznymi. Z tego stopu została odlana płyta nieznanego kobiecie dla Kościoła Mariackiego w Krakowie.

- wśród badanych stopów XVI wiecznych zwracamy uwagę na dwa brązy CuSn9Pb5Sb2 oraz CuPb14Sn5Sb1, które zostały zidentyfikowane w chrzcielnicach z kościoła św. Mikołaja. Pierwszy z nich to brąz cynowo-ołowiowy, z którego odlano czaszę chrzcielnicy, drugi natomiast to brąz ołowiowo-cynowy, z którego odlano podstawę chrzcielnicy. Wyraźne rozróżnienie tych dwóch elementów pod względem składu chemicznego było celowe i wiązało się ze znaczeniem chrzcielnicy.

Pozostałe stopy z XVI wieku, które badano w krakowskich kościołach i katedrze na Wawelu, można określić jako mosiądze. Należą do nich stopy, z których odlewano pomniki nagrobne zarówno duchownych, w tym królewskiego brata kardynała Fryderyka Jagiellończyka, wysokich urzędników królewskich i możnowładców. Zgodność profilu chemicznego tych stopów jest bardzo duża. Uśredniając wyniki płyt z wizerunkiem, bez listew bocznych i nitów, można sprowadzić te stopy do wspólnego oznaczenia CuZn15Pb2Fe1Sn0,5 i wskazać jako ich dodatki naturalne arsen, antymon, nikiel i srebro w ilości ok. 0,2% każdy. Tak duże podobieństwo może wskazywać na wykonanie odlewów w jednym warsztacie, wielopokoleniowym warsztacie Vischerów, jak i pozyskiwanie surowca z jednego źródła.

Połączenie szeregu badań spektroskopowych, radioskopowych i ultradźwiękowych w jedną całość z eksperymentem badawczym i modelowaniem numerycznym stało się możliwe dzięki inżynierii odwrotnej. Pozwoliło to przybliżyć wieloaspektową problematykę wykonania odlewów w warsztatach ludwisarskich w okresie XIV-XVI wieku i dokonać próby wirtualnej rekonstrukcji procesów dzięki symulacjom komputerowym.

Wnioski końcowe:

- możliwy, a zarazem bardzo istotny jest dobór nieniszczących metod badawczych i stworzenie mobilnego laboratorium nawet do badań obiektów, które ze względu na duże gabaryty i niemożność przeniesienia ani ich demontażu nie mogą być badane w warunkach laboratoryjnych;

- w celu wykonania badań obiektów zabytkowych przeprowadzanych w ramach pracy mobilnego laboratorium powinny znaleźć się następujące metody:

- metoda spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej ED-XRF w ramach analizy składu chemicznego badanych odlewów,
- radiografia cyfrowa w ramach oceny wad wewnętrznych i ich lokalizacji,
- defektoskopia ultradźwiękowa w ramach analizy nieciągłości struktury i pomiaru grubości ścianek badanych odlewów,
- metoda dynamiczna i ultradźwiękowa w ramach badania twardości obiektów;

- po dogłębnym przeanalizowaniu wyników badań, wyodrębniono dwie techniki odlewania chrcielnic i dwie techniki odlewania płyt nagrobnych:

- formowanie chrcielnic z wzornikiem z pionową osią obrotu oraz w formach dzielonych z rdzeniem,
- formowanie płyt tradycyjnie w masie naturalnej w oparciu o model drewniany oraz metodą wytapianych modeli na podstawie modelu woskowego;

- w grupie badanych stopów znajdowały się brązy i mosiądze o różnej zawartości składników:

- pierwiastków stopowych (Sn,Zn,Pb)
- składników naturalnych pochodzących z rud miedzi (As,Sb,Ag,Ni,Fe);

- przeprowadzone badania pozwoliły określić stosowane w ludwisarstwie w XIV, XV i XVI wieku stopy:

- brąz wysokocynowy CuSn17Sb6Pb1 z antymonem i ołowiem;
- brąz cynowo-antymonowy CuSn13Sb5Pb2As1;
- brąz wieloskładnikowy CuAs8Pb7Sb4Ni3Sn3 z arsenem, ołowiem, antymonem, niklem i cyną;
- brąz cynowo-ołowiowy CuSn9Pb5Sb2 z antymonem;

- brąz ołowiowo-cynowy $\text{CuPb}_{14}\text{Sn}_5\text{Sb}_1$ z antymonem,
 - mosiądz $\text{CuZn}_{15}\text{Pb}_2\text{Fe}_1\text{Sn}_{0,5}$ z dodatkiem ołowiu oraz naturalnym udziałem żelaza, cyny, antymonu, arsenu i niklu.
- na podstawie stopów modelowych można określić właściwości stopów: wartości wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia oraz twardości;
 - zastosowanie stopów modelowych pozwala również na ocenę stopów pod względem ich odporności na korozję;
 - analiza składu chemicznego rzeczywistych obiektów, analiza termiczna przeprowadzona dla stopów modelowych wraz z modelowaniem procesów termodynamicznych metodą CALPHAD (z wykorzystaniem programu Thermo-Calc) pozwala na charakterystykę procesu krystalizacji poszczególnych stopów;
 - metody modelowania termodynamicznego i inżynierii odwrotnej wraz z wynikami badań nieniszczących i analizą źródeł, umożliwiają szczegółowy opis technologii formy i wirtualną rekonstrukcję procesu odlewania badanych obiektów.

11. Literatura

- [1] Piaskowski J., Technologia dawnych odlewów artystycznych, Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa, Kraków 1981
- [2] Krokosz J., Bożek E., Odlewy artystyczne - katalog, Instytut Odlewnictwa Wydawnictwo Przemysłowe Wema, Kraków 1989
- [3] Fałęcki Z., Podstawy formowania z modeli odlewniczych, Wydawnictwa AGH, Kraków 1997
- [4] Biringuccio V., The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio, Basic Books, New York 1959
- [5] Gawroński J., Szajnar J., Stawarz M., Wojarski T., Odlewnictwo artystyczne: formowanie i odlewanie w sztuczkach oraz metodą wytapianych modeli, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013
- [6] Hauschke S., Die Grabdenkmäler der Nürnberger Vischer-Werkstatt (1553-1544), Michael Imhof Verlag, Petersberg 2006
- [7] Headlam C., Peter Vischer, Geirge Bell and Sons, London 1901, <https://www.gutenberg.org/cache/epub/57428/pg57428-images.html>, [dostęp: 01.06.2024]
- [8] Freus P., Warsztat Vischerów, <https://culture.pl/pl/tworca/warsztat-vischerow>, [dostęp: 01.05.2024]
- [9] Garbacz-Klempka A., Olejniczak P., Rządkosz S., Wielkopolskie płyty odlewane z norymberskiej pracowni Vischerów, [w:] Nauka i technologia: IX Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna Odlewnictwa Metali Nieżelaznych, 2006, s. 49-54
- [10] Fujisawa A., Hemuki N., A Diagnostic Study of the Cast-Bronze Great Buddha Statue in the Kotoku-in Temple, Japan, [w:] Metal 2019 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group September 2-6, 2019 Neuchâtel, Switzerland, Pulido & Nunes, Neuchâtel 2019, <https://www.icom-cc-publications-online.org/3544/Calling-things-by-their-name-Metal-patina-and-materials-forming-surface-layer>, [dostęp: 01.06.2024]
- [11] ASM Specialty Handbook. Copper and Copper Alloys, ASM International, 2001
- [12] Rządkosz S., Odlewnictwo miedzi i jej stopów, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków 2013
- [13] Dobrzański Leszek A., Materiały Inżynierskie i projektowanie materiałowe, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006

- [14] Górny Z., *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych*, Wydawnictwo WNT, Warszawa 1992
- [15] Kurski K., *Miedź i jej stopy*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1967
- [16] Garbacz-Klempka A., Rządkosz S., Górski J., *Artefacts from Krakow - Nowa Huta as an Illustration of Selected Issues of Research into Prehistoric and Mediaeval Casting, Metallurgy and Foundry Engineering*, vol. 39, nr 2, s. 23-28, 2013
- [17] Schejbal-Dereń K., Garbacz-Klempka A., *Działalność krakowskiej Wielkiej Wagi w kontekście badań metaloznawczych*, Zeszyty Naukowe Muzeum Historycznego Miasta Krakowa "Krzysztofor" nr 28, s. 31-50, 2010
- [18] Konečná R., Fintová S., *Copper and Copper Alloys: Casting, Classification and Characteristic Microstructures*, [w:] *Copper Alloys - Early Applications and Current Performance – Enhancing Processes*, red. Luca Collini, IntechOpen, <http://www.intechopen.com/books/copper-alloys-early-applications-and-current-performance-enhancingprocesses/copper-and-copper-alloys-casting-classification-and-characteristics>, [dostęp: 01.09.2024]
- [19] Molenda D., *Eksploracja rudy miedzi i handel miedzią w Polsce w późnym średniowieczu i w początkach nowożytności (do 1795 r.)*, *Przegląd Historyczny*, vol. 80, nr 4, s. 801 – 814, 1989
- [20] Rdzawski Z. *Miedź stopowa*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009
- [21] Górny Z., Lech Z., Rutkowski K., Strojny Z., Welkens T., *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1963
- [22] Tomaszewska-Szewczyk A., *Mosiądz w starożytności i średniowieczu. Przyczynek do dziejów kultury materialnej*, *Acta Universitatis Nicolai Copernici Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo*, vol. 47, s. 7–41, 2016
- [23] Saussus L, Goemaere E, Leduc T, Goovaerts T, Fourny M., *Practices, recipes and supply of a late medieval brass foundry: The refractory ceramics and the metals of an early 15th century AD metallurgical workshop in Brussels*, *Journal of Archaeological Science-Reports*, vol. 42, 2022
- [24] Wojciechowski J., *Rola związków krzemoorganicznych w ochronie metali oraz stali przed korozją elektrochemiczną* [Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska 2019], Repozytorium Politechniki Poznańskiej, <https://sin.put.poznan.pl/files/download/4884>, [dostęp: 01.03.2024]
- [25] Wranglen G., *Podstawy korozji i ochrony metali*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985
- [26] Dillmann P., Watkinson D., Angelini E.P., Adriens A., *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts (European Federation of Corrosion (EFC) Series, vol. 65)*, Woodhead Publishing, 2013

- [27] Assessment of the Global Cost of Corrosion, <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>, [dostęp: 20.06.2024]
- [28] Baszkiewicz J., Kamiński M., Korozja materiałów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006
- [29] Bala H., Korozja materiałów – teoria i praktyka, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002
- [30] Revie R.W., Uhlig H.H., Corrosion and Corrosion Control, fourth ed., John Wiley & Sons, New Jersey 2008
- [31] Revie R.W., Uhlig's Corrosion Handbook, third ed., John Wiley & Sons, New Jersey 2011
- [32] Surowska B., Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, Politechnika Lubelska, Lublin 2002
- [33] Perez N., Electrochemistry and Corrosion Science, Kluwer Academic Publishers, Boston 2004
- [34] McCafferty E., Introduction to Corrosion Science, Springer, New York 2010
- [35] Groysman A., Corrosion for Everybody, Springer, New York 2010
- [36] Ciszewski A., Podstawy inżynierii elektrochemicznej, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004
- [37] Safarzyński S., Weker W., Wprowadzenie do sztuki konserwacji metalu, Fundacja Hereditas, Warszawa 2010
- [38] Ochrona przed korozją. Poradnik, red. Czermiński J., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1986
- [39] Pourbaix M., Wykłady z korozji elektrochemicznej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1978
- [40] Ciszewski A., Baraniak M., Aktywność chemiczna i elektrochemiczna pierwiastków w środowisku wody, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2006
- [41] Wesołowski K., Metaloznawstwo. Metale nieżelazne i ich stopy, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1966
- [42] Tokarski M., Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych w zarysie, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1985
- [43] Nosek E., Konserwacja zabytków metalowych: pomoc dydaktyczna dla słuchaczy Podyplomowego Studium Konserwacji Zabytków Architektury i Urbanistyki

Wydziału Architektury Politechniki Krakowskiej, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2008

- [44] Selwyn, L.S., Binnie N.E., Poitras J., Laver M.E., Downham D.A., *Outdoor Bronze Statues: Analysis of Metal and Surface Samples, Studies in Conservation*, vol. 41, nr 4, s. 205–228, 1996
- [45] Kasthuri K.A.A., *Technical Study and Conservation of a Large-Scale Metal Buddha Statue*, [w:] *Metal 2019 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group September 2-6, 2019 Neuchâtel, Switzerland*, Pulido & Nunes, Neuchâtel 2019, <https://www.icom-cc-publications-online.org/3544/Calling-things-by-their-name-Metal-patina-and-materials-forming-surface-layer>, [dostęp: 01.10.2024]
- [46] Huller I.M., Schmidt K., Anghelone M., Krist G., *Two Iron Age Barrel Bracelets – Investigation, Technology and Conservation*, [w:] *Metal 2019 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group September 2-6, 2019 Neuchâtel, Switzerland*, Pulido & Nunes, Neuchâtel 2019, <https://www.icom-cc-publications-online.org/3544/Calling-things-by-their-name-Metal-patina-and-materials-forming-surface-layer>, [dostęp: 01.10.2024]
- [47] Ramírez Barat B., Letardi P., Cano E., *An Overview of the Use of EIS Measurements for the Assessment of Patinas and Coatings in the Conservation of Metallic Cultural Heritage*, [w:] *Metal 2019 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group September 2-6, 2019 Neuchâtel, Switzerland*, Pulido & Nunes, Neuchâtel 2019, <https://www.icom-cc-publications-online.org/3544/Calling-things-by-their-name-Metal-patina-and-materials-forming-surface-layer>, [dostęp: 01.10.2024]
- [48] Hoffman W., King L., *Equipment Identification and the Development of Dry-Ice Blasting Parameters for Cleaning Archaeological Wrought Iron, Copper Alloys, and Gray Cast Iron*, [w:] *Metal 2019 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group September 2-6, 2019 Neuchâtel, Switzerland*, Pulido & Nunes, Neuchâtel 2019, <https://www.icom-cc-publications-online.org/3544/Calling-things-by-their-name-Metal-patina-and-materials-forming-surface-layer>, [dostęp: 01.10.2024]
- [49] Thickett D., Stanley B., *The Use and Mis-use of Renaissance Wax*, [w:] *Metal 2019 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group September 2-6, 2019 Neuchâtel, Switzerland*, Pulido & Nunes, Neuchâtel 2019, <https://www.icom-cc-publications-online.org/3544/Calling-things-by-their-name-Metal-patina-and-materials-forming-surface-layer>, [dostęp: 01.10.2024]
- [50] Opiłło Bożena, *Dokumentacja prac konserwatorskich płyty Kallimacha z kościoła Dominikanów w Krakowie (praca niepublikowana)*, Kraków 2019
- [51] Rafalska-Łasocha A., Łasocha W., *Nowoczesne techniki rentgenowskie w badaniach zabytkowych obiektów*, LABportal, 4 czerwca 2019, <https://labportal.pl/nawoczesne-techniki-rentgenowskie-w-badaniach-zabytkowych-obiektow/>, [dostęp: 01.06.2024]

- [52] Pańczyk E., Zastosowanie technik jądrowych w konserwacji i identyfikacji dzieł sztuki, [w:] Promieniowanie jako źródło informacji o właściwościach materii, red. Urbański P., Polskie Towarzystwo Nukleoniczne, Warszawa 2001, str. 107-119
- [53] Kossakowska-Zwierucho M., Nauka w służbie sztuki – metody fizyczne w analizie malowideł, *Biotechnologia.pl*, 9 stycznia 2020, <https://biotechnologia.pl/technologie/nauka-w-sluzbie-sztuki-metody-fizyczne-w-analizie-malowidel,19296>, [dostęp: 01.07.2024]
- [54] Gladwell M., *Błysk! Potęga przeczucia*, Wydawnictwo Znak, Kraków 2007
- [55] Mikołajska A., Gurtat A., Urbańczyk-Zawadzka M., Banyś R.P., Nieinwazyjne badanie japońskiej XIX-wiecznej kadzielnicy z okręgu Satsuma przy użyciu dwuźródłowej tomografii komputerowej, *Szkło i Ceramika*, nr 1, s. 4–7, 2019
- [56] Kaszowska Z., Możliwości i ograniczenia metod analitycznych stosowanych w badaniach technologicznych gotyckich malowideł tablicowych, *Studia i Materiały Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki t.19*, Wydawnictwo Akademii Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, Kraków 2010
- [57] 2024 RKD – Netherlands Institute for Art History, The history of X-radiographs in the study of paintings, <https://countingvermeer.rkdstudies.nl/2-the-use-of-x-radiographs-in-the-study-of-paintings/21-the-history-of-x-radiographs-in-the-study-of-paintings/>, [dostęp: 01.07.2024]
- [58] *Radiography of Cultural Material*, red. Lang J., Middleton A., Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford 2005
- [59] Bridgman C.F., The Amazing Patent on the Radiography of Paintings, *Studies in Conservation*, vol. 9, s. 135-139, 1964
- [60] Gilardoni A., Ascani Orsini R., Taccani S., X-rays in art, Gilardoni S.p.A., Mandello Lario (Como) 1977
- [61] Baron J., Pilch-Kowalczyk J. Wprowadzenie do diagnostyki obrazowej, Śląski Uniwersytet Medyczny, Katowice 1999
- [62] Serindere G., Gündüz K., Digital imaging and dental record, *Journal of Experimental & Clinical Medicine, Special Issue*, vol. 38, s. 113-118, 2021
- [63] Hassan S. Ali, Bhateja S., Arora G., Prathyusha F., Digital Radiography, *IP International Journal of Maxillofacial Imaging*, vol. 6, nr 2, s. 33–36, 2020
- [64] Kierzek J., Kunicki-Goldfinger J., Małozewska-Bućko B., Rentgenowska analiza fluorescencyjna w badaniu dzieł sztuki. Wybrane zagadnienia, *Ochrona Zabytków*, tom 53 , nr 2 (209), s. 166-181, 2000

- [65] West M., Ellis A.T., Potts P.J., Streli C., Vanhoof C., Wegrzynek D., Wobrauschek P., Atomic spectrometry update–X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 25, s. 1503-1545, 2010
- [66] *Handbook of X-Ray Spectrometry*, red. Van Grieken R., Markowicz A., CRC Press, New York 2001, <https://doi.org/10.1201/9780203908709>, [dostęp: 20.07.2024]
- [67] *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*, red. Beckhoff B., Kanngiesser B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H., Springer, Berlin, Heidelberg 2006, <https://download.e-bookshelf.de/download/0000/0110/31/L-G-0000011031-0002344132.pdf>, [dostęp: 01.07.2023]
- [68] Adriaens A., Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, s. 1503-1516, 2005
- [69] Schreiner M., Frühmann B., Jembrih-Simbürger D., Linke R., X-rays in art and archaeology: An overview, *Powder Diffraction*, vol. 19, nr 1, s. 3-11, 2004
- [70] Kumar V., Significance of X-ray Fluorescence Spectrometry in Archaeological Sciences: an Overview, *Advance Research Journal of Multidisciplinary Discoveries*, vol. 16.0, nr 1, s. 1-11, 2017
- [71] Casp System, UT – Badania Ultradźwiękowe, <https://www.ndt24.pl/pl/ut-badania-ultradzwiekowe>, [dostęp: 20.06.2024]
- [72] Zych J., Analiza wad odlewów. Wybrane zagadnienia. Laboratorium, Skrypty Uczelniane Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2001
- [73] Deputat J., Badania ultradźwiękowe. Podstawy. Materiały szkoleniowe, Instytut Metalurgii Żelaza im. St. Staszica, Ośrodek Doskonalenia Kadr Kierowniczych i Specjalistycznych Ministerstwa Hutnictwa, Gliwice, Chorzów 1979
- [74] Garbacz-Klempka A., Synteza badań archeometalurgicznych artefaktów z epoki brązu. Eksperymentalna rekonstrukcja dawnych stopów miedzi i technologii, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków 2018
- [75] Holtzer M., Procesy metalurgiczne i odlewnicze stopów żelaza. Podstawy fizykochemiczne, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2013
- [76] Wróbel M., Burbelko A., Metoda CALPHAD – nowoczesna technika pozyskiwania danych termodynamicznych , *Archives of Foundry Engineering*, vol. 14, nr 3 spec., s. 79–84, 2014
- [77] Wróbel M., Burbelko A., Diffusion model of binary systems controlled by chemical potential gradient, *Journal of Casting & Materials Engineering*, vol. 6, nr 2, s. 39–44, 2022

- [78] Kapturkiewicz W., Fraś E., Burbelko A., Dlaczego modelowanie komputerowe jest w odlewnictwie potrzebne?, *Przegląd Odlewnictwa*, t. 55, nr 1, s. 15–23, 2005
- [79] Przybyłowicz K., *Metody badania tworzyw metalicznych*, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2011
- [80] Okońska-Bulas M., Mikołajska M., Wheel-made pottery of the Przeworsk culture in the light of digital radiography examinations. Preliminary study of vessels from the microregion to the east of the lower Raba River, *Acta Archaeologica Carpathica*, t. 57, s. 115–142, 2022
- [81] Oborska D., Cyfrowe systemy obrazowania w rentgenodiagnostyce. Część I – systemy obrazowania, *Acta Bio-Optica et Informatica Medica*, vol. 17, nr 1, s. 46–53, 2011
- [82] Przybyłowicz K., *Metody badania metali i stopów*, Wydawnictwa AGH, Kraków 1997
- [83] PN-EN ISO 6892-1:2020-05, *Metale: Próba rozciągania. Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej*
- [84] PN-EN ISO 6506-1:2014-12, *Pomiar twardości sposobem Brinella. Część 1: Metoda badania*
- [85] Wesołowski K., *Metaloznawstwo. Metale nieżelazne i ich stopy*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1966
- [86] Tokarski M., *Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych w zarysie*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1985
- [87] Biuro Techniczno Handlowe – Testing, Oferta, <https://testing.pl/index.php/oferta/>, [dostęp: 20.09.2023]
- [88] Corkum A., Asiri Y., Naggar, H., Kinakin, D., The Leeb Hardness Test for Rock: An Updated Methodology and UCS Correlation, *Rock Mechanics and Rock Engineering*, vol. 51, 2018
- [89] Perez N., *Electrochemistry and Corrosion Science*, Springer 2016
- [90] Schweitzer P.A., *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*; CRC Press 2009
- [91] Garbacz-Klempka A., Węclawowicz T., Dzwony i inne dzieła ludwisarstwa w średniowiecznym Krakowie : pytania historyczne i metaloznawcze, *Rocznik Krakowski*, T. 79, s. 203-206, 2013
- [92] Garbacz-Klempka A., Rządkosz S., Węclawowicz T., Zamulińska K., *Badania metaloznawcze zabytkowych dzwonów Krakowa*, [w:] *Dzwon w chrześcijańskiej Europie* pod red. G. Guźlaka, s. 424-446, 2017
- [93] Paśnik J., *Cracovia artificum 1300-1500*, Polska Akademia Umiejętności, Kraków 1917

- [94] Katalog zabytków sztuki w Polsce, t. 4: Miasto Kraków, red. Adam Bochnak i Jan Samek, cz. 2: Kościoły i klasztory Śródmieścia, 1. Tekst, oprac. zbiorowe, Warszawa 1971
- [95] Estreicher K. (Młodszy), Kraków. Przewodnik dla zwiedzających miasto i jego okolice, Nakładem Towarzystwa Miłośników Historii i Zabytków Krakowa, Kraków 1989
- [96] Górny Z., Sobczak J., Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych, Wydawnictwo ZA-PIS, Kraków 2005
- [97] Teofil Prezbyter, *Schedula diversarum atrium*. Średniowieczny zbiór przepisów o sztukach rozmaitych, Kraków 1998
- [98] Samek J., *Polskie rzemiosło artystyczne. Średniowiecze*, Warszawa 2000
- [99] Michał Rożek, *Urbs celeberrima*. Przewodnik po zabytkach Krakowa, Wydawnictwo WAM, Kraków 2006
- [100] Henoch-Marendziuk R., Wyposażenie kościoła św. Mikołaja w Krakowie, [w:] *Studia z dziejów kościoła św. Mikołaja w Krakowie*, red. Z. Kliś, s. 137-154, Kraków 2002
- [101] Kościół parafialny pw. Świętego Mikołaja, red. J. Jędrys, Kraków 2008
- [102] Katalog zabytków sztuki w Polsce, t. 4: Miasto Kraków, red. Adam Bochnak i Jan Samek, cz. 2: Kościoły i klasztory Śródmieścia, 2. Tekst, oprac. zbiorowe, Warszawa 1978
- [103] https://www.poczetkrakowski.pl/tomy/show_article/piotr-salomon-389.html, [dostęp 01.10.2024]
- [104] Bochnak A., Pomnik Kallimacha, w: *Studia renesansowe*, t. 1, red. M. Walicki, s. 124-139, Wrocław 1956
- [105] Karpagavalli R., Balasubramaniam R., Development of novel brasses to resist dezincification, *Corrosion Science*, Vol. 49, Issue 3, p. 963-979, 2007