

# Krokosz, Jacek / Sękowski, Kazimierz

---

## Badania metaloznawcze materiału dzwonu "Urban" z Bieczu

---

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 26/2, 363-378

---

1981

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



## BADANIA METALOZNAWCZE MATERIAŁU DZWONU „URBAN” Z BIECZA

### 1. UWAGI WSTĘPNE

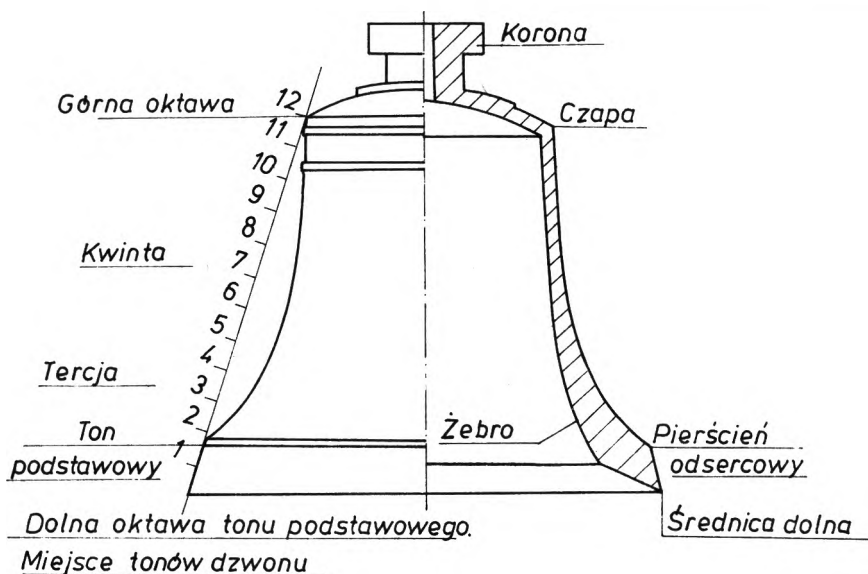
Dzwony, znane już w starożytności, znalazły powszechne zastosowanie w Europie i obszarach ościennych od czasu gdy papież Sabin (604—606 r.) wprowadził je do użytku kościelnego. Zachowane z tego okresu dwa egzemplarze (RFN) wykonane są z blachy żelaznej<sup>1</sup>. Niewiadomo od kiedy zaczęto odlewać dzwony, lecz pierwszy opis form do odlewania dzwonów i sposobu przyrządzania stopu dokonany został w 1110 r. przez Teofila, mnicha zakonu benedyktynów<sup>2</sup>, którzy początkowo jako jedyni zajmowali się odlewaniem dzwonów. Pierwsze dzwony wytworzone przez świeckich rzemieślników pochodzą z XIII w. W Polsce dzwonów zaczęto używać już w XI w.<sup>3</sup> Przyjmuje się, że najstarszym dzwonem zachowanym w Polsce do naszych czasów jest dzwon „Nowak” z Katedry Wawelskiej datowany na XIII w. Drugim był do niedawna dzwon „Urban” z Biecza odlany w 1382 r. Uległ on zniszczeniu już po ostatniej wojnie, a materiał tego dzwonu jest przedmiotem niniejszej pracy.

Najbardziej rozpowszechnionym materiałem, z którego odlewano dzwony, był brąz cynowy. W miarę rozwoju techniki produkcji żeliwa i staliwa zaczęto też odlewać w Europie dzwony z tych materiałów. W Chinach żeliwo było od wieków stosowane do wytwarzania dzwonów. W XVIII i XIX w. próbowano z pozytywnym skutkiem wykonywać dzwony ze szkła, porcelany i stopów aluminium. Nadal jednak brąz cynowy był i jest najczęściej stosowanym materiałem na dzwony. Tak w dawnych wiekach, jak też obecnie, brąz ten charakteryzuje się większą zawartością cyny w porównaniu z brązami o innym przeznaczeniu. Obecnie przyjmuje się, że brąz dzwonowy powinien zawierać 20—22% cyny i posiadać możliwie mało zanieczyszczeń, a w szczególności nie powinien być zanieczyszczony antymonem i ołowiem, które wpływają ujemnie na ton i trwałość dzwonu.

<sup>1</sup> K. Maréchal: *Technologia odlewania dzwonów*. „Przegląd Odlewnictwa” 1974 nr 8—9 s. 269.

<sup>2</sup> J. Piaskowski: *Technologia odlewnictwa w X—XII w. w świetle traktatu mnicha Teofila „O sztukach rozmaitych ksiąg troje”*. „Przegląd Odlewnictwa” 1978 nr 2 s. 39.

<sup>3</sup> K. Gierdziejewski: *Zarys dziejów odlewnictwa polskiego*. Stalinogród (Katowice) 1954.



Rys. 1. Miejsce emisji tonów

Przy użyciu stopu o odpowiednim składzie ton dzwonu zależy od jego masy i kształtu. W dzisiejszych czasach na podstawie znajomości praw akustyki i przy rozwiniętej technice przeliczeniowej można dokonać teoretycznego wyznaczenia profilu dzwonu w celu uzyskania założonego tonu. Dawniej jednak tylko wiedza praktyczna, pilnie strzeżona tajemnica zawodowa, umożliwiawała odlanie dobrego dzwonu.

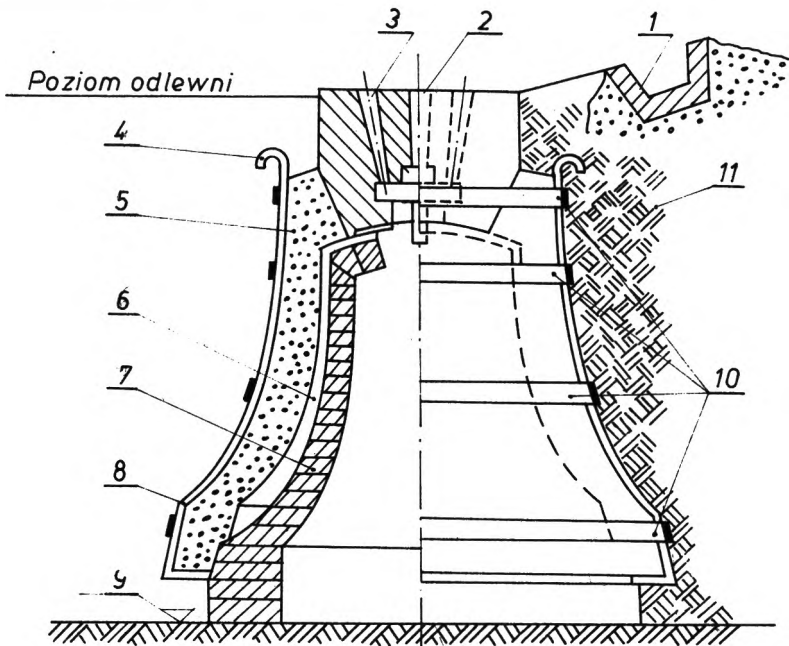
Tzw. ton słuchowy dzwonu jest sumą szeregu tonów i przydźwięków emitowanych w określonych odstępach czasu. Na rys. 1 podano miejsce emisji poszczególnych tonów<sup>4</sup>.

Poprawne pod względem odlewniczym wykonanie dzwonu uwarunkowane było sposobem i przebiegiem topienia stopu oraz odlania go do właściwie zrobionej formy. Na rys. 2 podano przekrój przez formę dzwonu. Metal topiono w piecach tyglowych. Taki proces topienia uniemożliwiał odlanie dzwonów o dużej masie. Dopiero w początkach XVI w. zaczęto stosować piece płomienne o większej pojemności<sup>5</sup>. Formy umieszczano tuż przy piecach, aby metal mógł spływać z pieca bezpośrednio do formy. Brąz uzyskiwano przez stapianie miedzi i cyny w odpowiednich proporcjach. Jako przykład receptury odlewniczej na brąz dzwonowy, pochodzącej z nieco późniejszego okresu bo z XVIII w., można podać fragment wykładów z metalurgii wygłaszanych przez J. Jaśkiewicza w Szkole Głównej Koronnej w latach 1783—1787<sup>6</sup> „[...] 100 części miedzi względem 26 cyny czyli biorą

<sup>4</sup> Maréchal, op. cit.

<sup>5</sup> J. Piaskowski: *Pierwszy na świecie opis pieca płomienno*, „Przegląd Odlewnictwa” 1975 nr 7 s. 204.

<sup>6</sup> J. Jaśkiewicz: *Metalurgia, Wykłady z lat 1783—1787 w Szkole Głównej Koronnej*. Kraków 1969. Wydawnictwo Jubileuszowe 1919—1969 AGH.



Rys. 2. Przekrój przez formę odlewniczą dzwonu

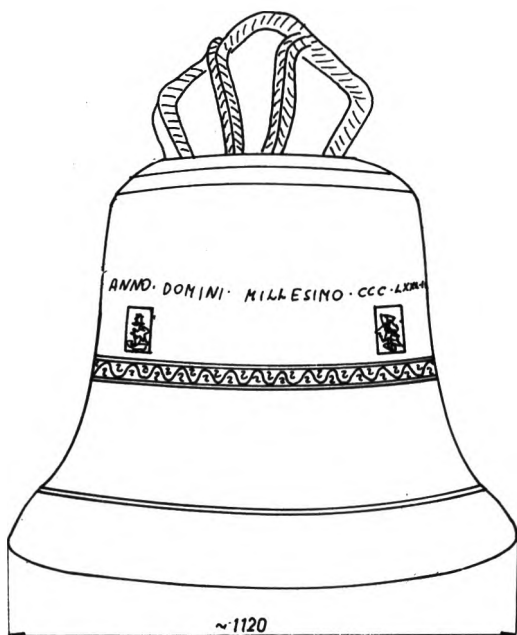
1 — korytko lejnicze, 2 — wlew, 3 — przelew, 4 — hak do podnoszenia, 5 — forma, grubość 100—150 mm, 6 — wnęka formy, 7 — rdzeń, 8 — wzmocnienie formy, 9 — poziom dołu odlewniczego, 10 — obręcz wzmocniająca, 11 — ubita masa formierska

się 16 części miedzi i 4 cyny. W kompozycję tę czasem cynk z mosiądzem wchodzi, a częstokroć zamiast cyny po części wchodzi ołów. Wszystkie te kompozycje są twarde, mające swój dźwięk przyzwoity, kolor żółtawy”. Ten sam autor podaje taką recepturę na brąz armatni: „[...] bierze się na ten koniec 8 lub 10 części miedzi względem jednej części cyny tj. bierze się 360 części miedzi względem 36 części cyny” Jak widać brąz przeznaczony na działa zawierał około 2,5 raza mniej cyny niż brąz dzwonowy.

## 2. DZWON „URBAN” Z BIECZA

Dzwon „Urban” o kształcie i wymiarach podanych na rys. 3 i ciężarze około 1000 kg wykonany został w 1382 r. o czym świadczy napis ANNO. DOMINI. MILLESIMO. CCC. LXXX. II. Miejsce odlania nie jest udokumentowane. Istnieje jednak przypuszczenie, że dzwon ten odlany został w ludwisarni rodziny Gallów (de Gallnov) w Nowej Wsi Spiskiej<sup>7</sup>. Ludwisarnia ta posiadała znaczne przywileje króla Ludwika Węgierskiego i w tym warsztacie odlano wiele chrzcielnic i dzwonów. Właściciel tego warsztatu Konrad de Gal-

<sup>7</sup> Gierdziejewski, op. cit.



Rys. 3. Kształt i wymiary dzwonu „Urban”

nov wezwany przez Ludwika Węgierskiego odlał w 1357 r. dzwon dla Wyszehradu<sup>8</sup>. Po śmierci Konrada de Galnov (1380 r.) ludwisarnią kierował Jan Weygel, który w 1397 r. przyjął prawa miejskie krakowskie, musiał więc posiadać warsztat w Krakowie<sup>9</sup>.

Według Semkowicza<sup>10</sup> kontakty i współpraca między warsztatami ludwisarskimi Spisza i Krakowa były w XIV w. bardzo silne. W 1421 r. Weygel zrzekł się praw miejskich krakowskich. Jest bardzo prawdopodobne, że dzwon Urban z Biecza, miasta które utrzymywało w XIV w. silne kontakty z miastami węgierskimi, odlany został w ludwisarni spiskiej w czasie, gdy kierował nią Jan Weygel<sup>11</sup>. Za pochodzeniem tego dzwonu z warsztatu spiskiego przemawia podobieństwo ornamentów oraz kroju liter występujących na chrzcielnicach odlanych bezspornie w tym warsztacie, a także występujących na dzwonie sygnowanym przez „Johana von dem Newendorf” (Jana Weigla) i znajdującym się w wieży Kościoła Mariackiego w Krakowie<sup>12</sup>.

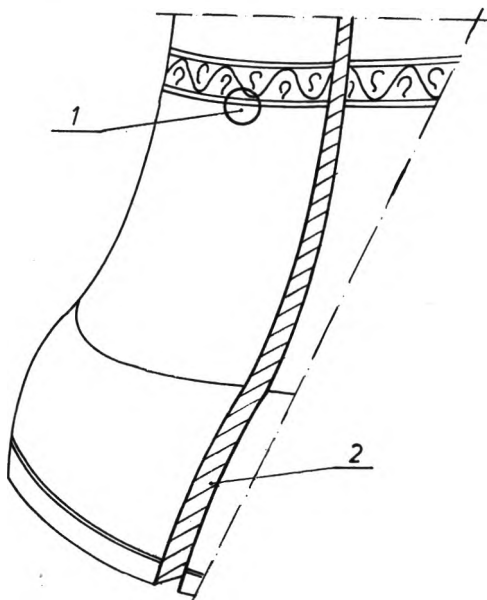
<sup>8</sup> W. Semkowicz: *Spiska sztuka odlewnicza i jej związki z Krakowem w wieku XIV*. „Rocznik Krakowski” 1934 nr 25 s. 129.

<sup>9</sup> T. Szydłowski: *Dzwony starodawne sprzed 1600 r. na obszarze b. Galicji* [na podstawie materiałów zebranych i opracowanych przez K. Bodeckiego, F. Kopere, S. Tomkiewicza i własnych]. Kraków 1922.

<sup>10</sup> Semkowicz, op. cit.

<sup>11</sup> Gierdziejewski, op. cit.

<sup>12</sup> Semkowicz, op. cit.



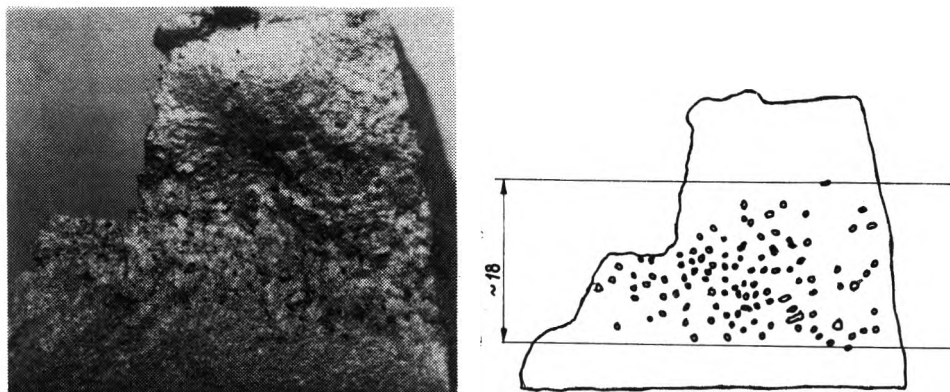
Rys. 4. Lokalizacja odłamka dzwonu przeznaczonego do badań metaloznawczych. 1 — miejsce pochodzenia odłamka, 2 — miejsce pęknięcia dzwonu (przygotowane do naprawy)

Dzwon „Urban” zawieszony był w dzwonnicy kościoła parafialnego w Bieczu. W 1947 r. podczas uroczystości pogrzebowych pękł, a przy próbach naprawienia go metodą spawania (rys. 4) rozpadł się na kawałki, które eksponowane są w zbiorach Muzeum Regionalnego w Bieczu<sup>13</sup>.

### 3. BADANIA MAKROSKOPOWE

Na podstawie obserwacji i pomiarów fragmentów dzwonu, pobranych z miejsca 1, rys. 4 stwierdzono, że grubość ścianki dzwonu w tym miejscu wynosiła 35—40 mm. Przełom posiadał barwę matowosrebrzystą, która jak się okazało była spowodowana dużą zawartością cyny w stopie. Faktura przełomu była zróżnicowana (rys. 5a). W obszarach przy zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni dzwonu do głębokości około 1/3 grubości ścianki stwierdzono przełom drobnoziarnisty z bardzo słabo zaznaczonym ukierunkowaniem prostopadłym do powierzchni odlewu. W obszarze centralnym ścianki przełom był bardziej gruboziarnisty i występowały liczne pory pochodzenia gazowego (rys. 5b). Wymienione cechy przełomu pozwalają wnioskować o procesie krzepnięcia stopu w ściance odlewu dzwonu. Krzepnięcie rozpoczęło

<sup>13</sup> Autorzy czują się zobowiązani podziękować panu dr Tadeuszowi Ślawnickiemu kustoszowi Muzeum Regionalnego w Bieczu za udostępnienie fragmentów dzwonu do badań oraz udzielenia cennych informacji.

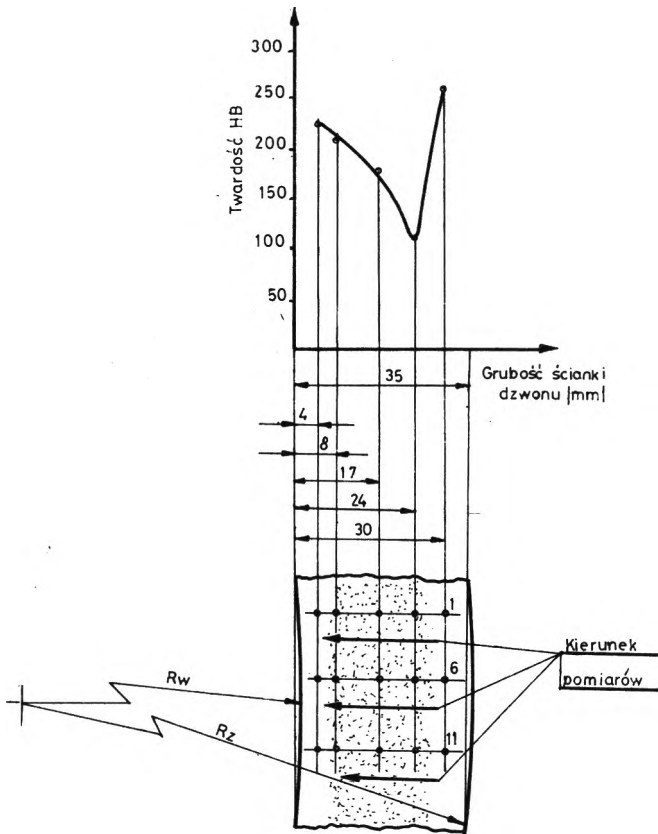


Rys. 5. Przełom ścianki dzwonu, **a** — faktura przełomu, powiększenie 2: 1, **b** — rozmieszczenie por

się od powierzchni formy i przebiegało początkowo z szybkością powodującą powstawanie drobnoziarnistej struktury w zewnętrznych warstwach ścianki dzwonu. Obszary wewnętrzne ścianki krzepły znacznie wolniej, co spowodowało wytworzenie się struktury względnie gruboziarnistej. Liczne pory gazowe występujące w tym obszarze wskazują, że ciekły stop był silnie zagazowany. Rozpuszczalność gazów w ciekłym stopie jest dużo większa niż w stopie skrzepniętym, co powoduje, że podczas krzepnięcia gazy wydzielają się z roztworu w postaci pęcherzyków dając porowatość odlewu. Podczas krzepnięcia odlewu, które zaczęło się od powierzchni formy i rdzenia, front krystalizacji przesunął się do wnętrza ścianki. W wyniku wspomnianej różnicy w rozpuszczalności gazów w ciekłym i skrzepniętym stopie następowało wraz z przesuwaniem się frontu krystalizacji wzbogacenie w gazy jeszcze nie skrzepniętego stopu, co w konsekwencji doprowadziło do wystąpienia porowatości gazowej obserwowanej na przełomie. Jest to oczywista wada topienia lub za wysoka temperatura przegrzania stopu. Istnieje też możliwość dostania się do metalu gazów z materiału formy po jej zalaniu. W takim przypadku jednak obserwuje się na przełomie pęcherze gazowe występujące przeważnie w zewnętrznych warstwach odlewu czego nie stwierdzono w przedmiotowych odławkach dzwonu. Trzeba więc przyjąć, że zagazowanie stopu nastąpiło podczas topienia brązu. Porowatość materiału niewątpliwie musiała zmniejszyć jego wytrzymałość, o której decydowały tylko zewnętrzne nieporowate warstwy. Musiała także wpłynąć na ton i brzmienie dzwonu, ponieważ tego rodzaju nieciągłość materiału zwiększa jego zdolność do tłumienia drgań a więc skraca rezonans po uderzeniu dzwonu.

Cechy topograficzne zewnętrznej powierzchni dzwonu wskazują, że jest to tzw. surowa powierzchnia odlewu, która nie podlegała obróbce mechanicznej. Jest to powierzchnia względnie gładka, z typowymi dla powierzchni odlewów zaokrąglonymi drobnymi nierównościami. Na powierzchni wewnętrznej stwierdzono ślady obróbki mechanicznej. Można przypuszczać, że zastosowano ją w celu usunięcia powierzchniowych nierówności względnie drobnych wad odlewniczych.

Pomiar twardości materiału dzwonu przeprowadzono na przekroju ścianki stosując metodę Brinella. Powierzchnię do pomiaru przygotowano przez szlifowanie. Pomiar wykonano stosując kulkę o średnicy 5 mm, obciążenie 245 daN (250 kG), czas nacisku 30 s. Umieszczenie odcisków oraz wyniki pomiarów podano na rys. 6 i w tabl. 1. Otrzymane wyniki wskazują na znaczne zróżnicowanie twardości materiału na przekroju ścianki dzwonu. Przy powierzchni dzwonu materiał posiadał twardość około dwukrotnie wyższą niż wewnątrz ścianki. Jest to spowodowane obserwowaną na przełomie (rys. 5a) drobnoziarnistą strukturą warstw zewnętrznych oraz występowaniem porów w obszarach centralnych ścianki. Przyjmując, że obszary o najniższej twardości krzepły jako ostatnie, niesymetryczny rozkład twardości (rys. 6) wskazuje, że rdzeń formy odprowadzał ciepło intensywniej niż forma zewnętrzna. Średnia twardość materiału dzwonu wynosi 198 HB i jest niewiele niższa od twardości współczesnego brązu dzwonowego CuSn 21, która wg normy BN-71/0821-04 powinna wynosić 203 HB.



Rys. 6. Rozmieszczenie odcisków oraz rozkład wartości twardości na przekroju ścianki dzwonu,  $R_w$  — promień wewnętrzny,  $R_z$  — promień zewnętrzny



TABLICA 1

Wyniki pomiarów twardości materiału dzwonu „Urban” z Biecza

Nr miejsca pomiaru wg rys. 6	Twardość HB			Wartość średnia
1	222	242	218	227
2	197	229	169*	213
3	171	194	114*	182
4	108	104	191*	106
5	229*	260	265	262

Uwaga: Wyników pomiaru twardości oznaczonych „\*” nie uwzględniono przy obliczaniu średniej pomiarów.

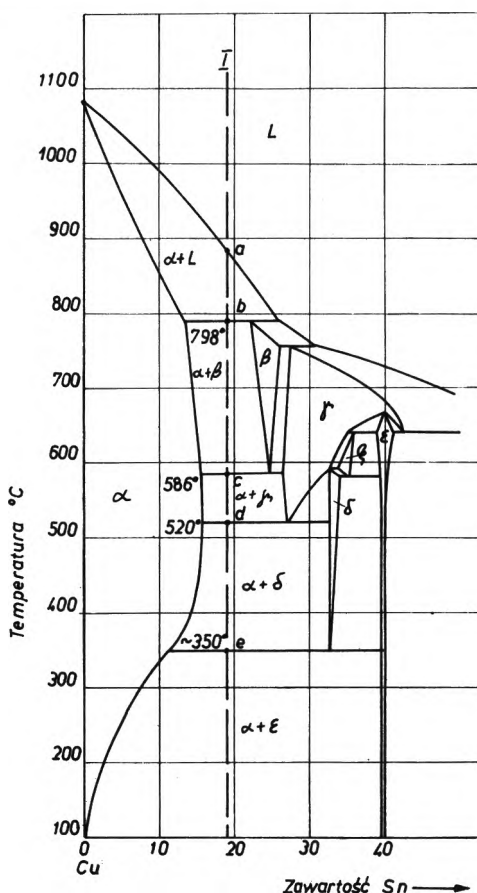
#### 4. ANALIZA CHEMICZNA

Analizę chemiczną materiału dzwonu wykonano klasycznymi metodami mokrymi. Wyniki analizy oraz porównawczy skład chemiczny według danych z literatury materiałów dawnych i współczesnych dzwonów oraz znormalizowanego brązu cynowego podano w tablicy 2 na podstawie prac wymienionych w przypisach 14—21.

Jak widać dzwon „Urban” został odlany z brązu zawierającego około 19% cyny. Podobną zawartość cyny zawiera materiał dzwonu z Winchester pochodzącego z X w. Pozostałe dawne dzwony wymienione w tablicy 1 wykonane zostały z materiału zawierającego nieco mniej cyny. Zawartość cyny w materiale dzwonu „Urban” zbliżona jest do zawartości uważanej obecnie w Europie za optymalną.

Dla porównania podano w tablicy 3 wybrane przykłady składu chemicznego dawnych odlewów artystycznych i dział. Różnica w zawartości cyny w brązach wynika z przeznaczenia. Brązy zawierające mniej cyny posiadają mniejszą twardość i większą plastyczność. Powoduje to większą ich odporność na wszelkiego rodzaju udary. Brązy zawierające zwiększony dodatek cyny charakteryzują się większą twardością i kruchością, co wynika ze struktury stopu.

Na rysunku 7 przedstawiono usytuowanie składu chemicznego materiału dzwonu „Urban” na wykresie równowagi miedź-cyna. Z wykresu tego można się zorientować w przebiegu krzepnięcia tego stopu i przemian strukturalnych po skrzepnięciu. W temperaturze określonej punktem **a** rozpoczyna się krzepnięcie a kończy się w temperaturze określonej punktem **b**. Po skrzepnięciu stop posiada strukturę składającą się z fazy  $\alpha$  i fazy  $\beta$ . Przy dalszym stygnięciu, w temperaturze określonej punktem **c** faza  $\beta$  ulega rozkładowi eutektoidalnemu na fazę  $\alpha$  i fazę  $\gamma$ . W temperaturze określonej punktem **d**



Rys. 7. Usytuowanie składu chemicznego materiału dzwonu „Urban” na wykresie równowagi miedź-cyna

faza  $\gamma$  ulega rozkładowi eutektoidalnemu na fazę  $\alpha$  i fazę  $\delta$  a w temperaturze odpowiadającej punktowi e faza  $\delta$  ulega rozkładowi eutektoidalnemu na fazę  $\alpha$  i fazę  $\epsilon$ . Wymienione powyżej fazy (składniki strukturalne) można scharakteryzować następująco<sup>22</sup>:

faza  $\alpha$  — roztwór stały cyny w miedzi zawierający do 15,8% Sn, sieć krystaliczna regularna ściennie centrowana typu A 1

faza  $\beta$  — faza pośrednia elektronowa zawierająca 22—26% Sn, sieć krystaliczna regularna przestrzennie centrowana typu A 2

faza  $\gamma$  — faza pośrednia elektronowa zawierająca 26—34,5% Sn, sieć krystaliczna regularna przestrzennie centrowana typu A 2

faza  $\delta$  — faza pośrednia elektronowa  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$  zawierająca 32—32,5% Sn, sieć krystaliczna regularna złożona typu  $\text{D}_{82}$  zawierająca 416 atomów w komórce elementarnej

faza  $\epsilon$  — faza pośrednia elektronowa  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  zawierająca 38,2—41,0% Sn, sieć krystaliczna rombowa zawierająca 64 atomy w komórce elementarnej.

<sup>22</sup> K. Sękowski, J. Piaskowski, Z. Wojtowicz: *Atlas struktur znormalizowanych stopów odlewniczych*. Warszawa 1972.

TABLICA 2  
Skład chemiczny materiału dawnych dzwonów i obecnych brązów cynowych

Pochodzenie datowanie	Zawartość pierwiastków, %							Źródło [nr przy- pisu]	
	Cu	Sn	Zn	Sb	Pb	Ni	Fe		Inne
Polska, Biecz, 1382, odlany prawdopodobnie w Nowej Wsi Spiskiej	72,45	19,2	0,05	4,5	0,64	ok. 0,1	0,56	0,2% Ag 0,05% Mn	14
Chiny, 1100—221 pne	13,27	0,06				0,05			14
Chiny, 1100—221 pne	16,88	0,93			0,04				14
Chiny, 1100—221 pne	17,45	0,08			8,46	0,03			14
Japonia, VIII w.	15,45			8,32	5,63	1,35			14
Anglia, Winchester, X w.	18,75				4,35	1,0			14
Rosja, Car-Kołokol. 1735	84,51	13,91						1,25% S	3
USA, Los Angeles 1975/1976, odlany w Korei	86,07	13,3	0,14	0,01	0,08		0,07		15
Brąz stosowany przez firmę Whitechapel Bell Foundry, London	77	23							16
Brąz dzwonowy CuSn21 wg normy BN, 71/0821,04		19,5—22,0	≤0,75		≤0,15	≤0,7		≤0,1% P	17
Brąz cynowy CuSn10 wg normy PN-79/H-87026		9,0—11,0	≤0,3	≤0,25	≤0,5	≤0,5	≤0,2	≤0,2% Mn ≤0,02% Al ≤0,02% Si ≤0,1% P ≤0,01% Bi ≤0,15% As ≤0,02% Mg ≤0,05% S	18

TABLICA 3

## Wybrane przykłady składu chemicznego dawnych odlewów artystycznych i dział

Rodzaj odlewu, pochodzenie datowanie	Zawartość pierwiastków, %						Źródło [Nr przypisu]
	Cu	Sn	Zn	Sb	Pb	Fe	
Posągi rumaków, Wenecja, IV w. pne	97,22	1,22			1,04		14
Głowa muła dionizyjskiego, I—IV w.		8,81	0,14	0,17	4,93		14
Chrzcielnica, Liège, XII w.	77,20	4,96	15,27		1,70	0,19	19
	77,20	4,41	15,87		1,60	0,21	
Drzwi Katedry Gnieźnieńskiej, Polska, XII w. różne fragmenty	90,12	7,23	0,00		2,51		20
	91,98	5,82	ślady		1,97		
	92,25	5,70			1,87		
	86,82	12,20	0,00		0,87		
	86,31	9,47			4,08		
	74,40	19,85	0,00		5,56		
Perseusz, głowa Meduzy, Włochy, 1546		6,32		0,74	0,45		14
Posąg Ludwika XV, Francja, 1758		1,70	5,53		1,37		14
Działo, Turcja, obecnie Tower, Anglia, 1464	89,58	10,15					21
Działo, Włochy, 1530		13,9			1,3		14
Działo, Szwecja, 1535		7,6	0,4	2,6			14

<sup>14</sup> J. Piaskowski: *Technologia dawnych odlewów artystycznych*. Kraków. Instytut Odlewnictwa. [Maszynopis złożony w redakcji]. Cytowanie za wiedzą autora.

<sup>15</sup> Yung-Ha Yum: *Bell of Friendship*. „Biuletyn Ministry of Culture and Information Republic of Korea” Department of Design and Production Engineering College of Engineering. Seoul National University, Korea. April 1980.

<sup>16</sup> J. H. Schaum: *Bell casting [...] ancient craft in modern times*. „Modern Casting. Techn. Report” 1971 n. 7116.

<sup>17</sup> Norma Branżowa BN-71/0821-04 „Odlewnicze stopy miedzi. Gatunki”.

<sup>18</sup> Polska Norma PN-79/H-87026 „Odlewnicze stopy miedzi. Gatunki”.

<sup>19</sup> F. Boussard: *A mediaeval masterpiece. The baptismal font of St. Bartholomew's church*, „Foundry Trade Journal” 1958, T. 105 n. 2202 s. 767.

<sup>20</sup> T. Dziekoński, K. Wesołowski: *Charakterystyka metaloznawczo-technologiczna Drzwi Gnieźnieńskich*. W: *Drzwi Gnieźnieńskie*. T. 1. Praca zbiorowa pod red. M. Walickiego. Wrocław 1956 s. 124.

<sup>21</sup> D. J. Browne: *Cast cannon the 15th to 19th centuries*, „Foundry Trade Journal” 1960 T. 108 n. 2253 s. 163.

Opisany powyżej przebieg krzepnięcia i przemian strukturalnych w stanie stałym zachodzi w warunkach równowagi termodynamicznej. W rzeczywistości, ze względu na czas potrzebny do zajścia przemian eutektoidalnych fazy  $\beta$  a w szczególności fazy  $\gamma$  i  $\delta$ , przemiany te nie zachodzą lub zachodzą tylko częściowo. Na podstawie przedstawionego opisu można przewidywać, że struktura stopu w temperaturze normalnej składać się powinna z fazy  $\alpha$  i fazy  $\beta$  oraz niewielkich obszarów eutektoidu ( $\alpha + \beta$ ). Zawartość cyny w wymienionych fazach może przesunąć się poza podane granice w wyniku mikrosegregacji, krystalizacji w warunkach odbiegających od stanu równowagi oraz zawartości innych pierwiastków np. antymonu. Udział wysokocynowych bardziej twardych faz w strukturze stopu wpływa na ton i brzmienie dzwonu. I tym należy tłumaczyć podwyższoną zawartość cyny w materiale dzwonów.

## 5. BADANIA METALOGRAFICZNE

Próbki do badań metalograficznych pobrano tak, aby była możliwa obserwacja mikroskopowa na całym przekroju ścianki. Zgłady przygotowano metodą klasyczną (szlifowanie na papierach ściernych, polerowanie mechaniczne przy użyciu tlenku glinu). Zgłady te w stanie nietrawionym i po wytrawieniu odpowiednim odczynnikiem metalograficznym poddano obserwacjom mikroskopowym przy powiększeniu  $100\times$  i  $500\times$ .

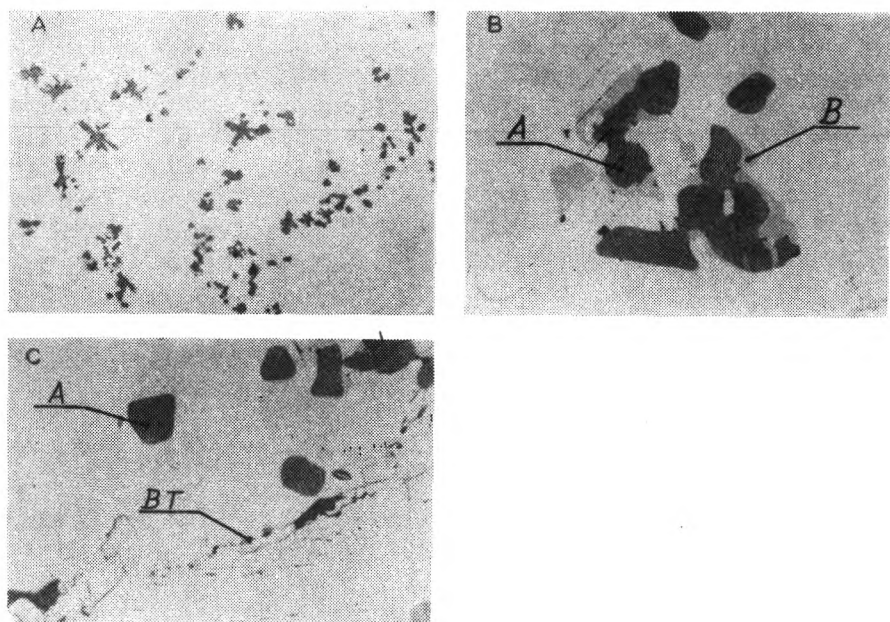
W celu identyfikacji składników strukturalnych wykonano mikroanalizę rentgenowską metodą punktową umożliwiającą określenie składu chemicznego składnika strukturalnego w wybranym mikroobszarze (ok.  $1\ \mu\text{m}^3$ ). Wyniki mikroanalizy zamieszczono w tablicy 4.

Obserwacje mikroskopowe zgładów nietrawionych wykazały występowanie w stopie drobnych, szarych wtrąceń o kształtach globularnych lub dendrytycznych (rys. 8). Wtrącenia te rozmieszczone były w strukturze nierównomiernie tworząc skupiska (rys. 8a). Niektóre z tych wtrąceń były niejednorodne, zawierały igły fazy popielatej, która im towarzyszyła (rys. 8b). Mikroanaliza rentgenowska wykazała, że wtrącenia szare (A) reprezentują fazę zawierającą około 16,5% Fe i 1,2% Sb. Występowanie tej fazy spowodowane jest zanieczyszczeniem stopu żelazem i obecnością antymonu. Natomiast faza popielata (B) zawierała około 11% Sn i 1,4% Sb. Jest to więc roztwór stały cyny i antymonu w miedzi.

TABLICA 4

Wyniki mikroanalizy składników strukturalnych materiału dzwonu „Urban” z Biecza

Rodzaj mikroobszarów	Stężenie pierwiastków, %								
	Cu	Sn	Sb	As	Fe	Zn	Ag	Ni	Mn
A, rys. 8	52,6	0,0	1,2	0,0	16,5	0,4	0,0	0,0	0,0
B, rys. 8	85,8	10,9	1,4	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,0
C, rys. 9	69,3	23,4	2,1	0,1	0,1	0,6	0,3	0,2	0,0
D, rys. 9	71,4	24,5	5,6	0,1	0,1	0,6	0,3	0,2	0,0
E, rys. 9	88,5	11,2	0,1	0,2	0,1	0,6	0,2	0,2	0,0
F, rys. 9	86,8	10,9	—	0,2	0,1	0,6	0,2	0,2	0,0

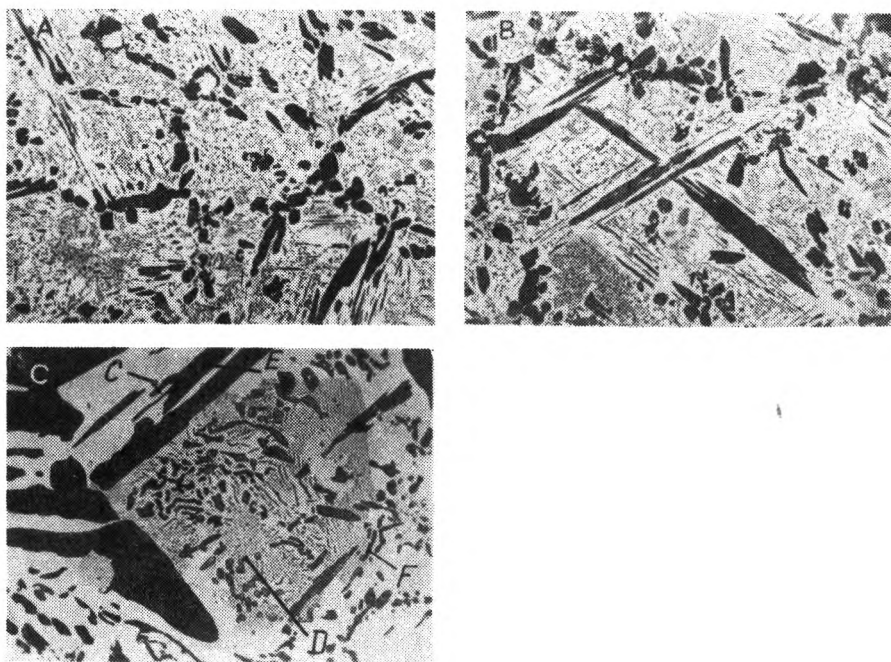


Rys. 8. Wtrącenia fazy żelazowej i błonki tlenkowe, a — skupienie wtrąceń, pow. 100 ×, b — wtrącenia fazy żelazowej (A) i towarzysząca im faza popielata (B), pow. 500 ×, c — błonki tlenków (BT) i faza żelazowa (A), pow. 500 ×. Zgląd nietrawiony

Obserwacje mikroskopowe zglądu nietrawionego pozwoliły także stwierdzić występowanie w stopie błonek tlenków (rys. 8c) co potwierdza wnioski wynikające z obserwacji przelomu a dotyczące znacznego zagazowania metalu. Błonki tlenków tworzą się na powierzchni stopionego metalu w wyniku utleniania tlenem powietrza. Podczas zalewania formy błonka tlenków zostaje porozrywana a jej fragmenty dostają się wraz z metalem do formy tworząc po skrzepnięciu odlewu nieciągłości materiału. Takie nieciągłości materiału znacznie ułatwiają powstawanie i rozprzestrzenianie się pęknięć wywołanych naprężeniami wewnętrznymi lub działaniem sił zewnętrznych.

Wymienione powyżej wtrącenia fazy żelazowej oraz błonki tlenków należy uznać za zanieczyszczenia materiału odlewu.

Po wytrawieniu próbek ujawniona została mikrostruktura stopu (rys. 9) składająca się z małych wielobocznych (F) oraz dużych wydłużonych (E) wydzieleni fazy zabarwionej na czarno. Mikroanaliza (tablica 4) pozwoliła zidentyfikować tę fazę jako fazę  $\alpha$  zawierającą około 11% cyny. Wydzielenia tej fazy rozmieszczone były w jasnej osnowie (C) zawierającej wg mikroanalizy 23,4% Sn i 2,1% Sb i zidentyfikowanej jako faza  $\beta$ . W niektórych obszarach faza ta uległa przemianom eutektoidalnym dając składnik strukturalny o morfologii lamelarniej. Mikroanaliza osnowy (D) tego składnika wykazała zawartość 24,5% cyny i 5,6% antymonu. Jest to faza  $\gamma$ . Mikroanaliza ciemnych pasemek była niemożliwa ze względu na małą ich grubość. Opierając się na przedstawionym na rys. 7 układzie równowagi Cu-Sn można przyjąć, że przemiana eutektoidalna miała charakter: faza  $\beta \rightarrow$  faza  $\alpha +$  faza  $\gamma$ , a ciemne płytki są fazą  $\alpha$ .



Rys. 9. Mikrostruktura materiału dzwonu. W osnowie fazy  $\beta$  (biała, C) występują wydzielienia fazy  $\alpha$ , czarne małe wieloboczne (F) oraz duże wydłużone (E). Osnowa  $\beta$  częściowo uległa przemianie eutektoidalnej dając składnik struktury składający się z płytek fazy  $\alpha$  w osnowie fazy  $\gamma$  (D). a, b — pow.  $100\times$ , c — pow.  $500\times$ . Zgląd trawiony  $\text{FeCl}_3$

## 6. PODSUMOWANIE

Obszerne badania metaloznawcze pozwoliły określić istotne cechy materiału dzwonu oraz sformułować wnioski dotyczące warunków odlewania. Dzwon został wykonany z brązu cynowego zawierającego około 19% cyny i pod tym względem materiał dzwonu posiada skład zbliżony do składu uważanego obecnie w Europie za optymalny. W materiale dzwonu stwierdzono jednak znaczną zawartość antymonu. Trudno stwierdzić, czy dostał się on do tygla jako domieszka występująca w materiałach wsadowych, czy też wprowadzony został celowo. Obecnie antymon uważany jest za domieszkę szkodliwą, powodującą kruchość stopu. Także ołów uważany jest za domieszkę szkodliwą, ponieważ pierwiastek ten nie rozpuszcza się w brązie, tworząc oddzielne wtrącenia i zwiększa zdolność tworzywa do tłumienia drgań. W podobny sposób działają wszelkie nieciągłości materiału, jak pory gazowe i błonki tlenowe. Stwierdzono ich obecność w materiale dzwonu. Wady te wskazują, że stop był w znacznym stopniu zagazowany, co jest związane z długim czasem topienia w tyglu. Krzepnięcie odlewu rozpoczęło się od powierzchni rdzenia i formy, a postępujący front krystalizacji spowodował przesylenie fazy ciekłej gazami, które w końcu wydzieliły się w postaci porów gazowych, usytuowanych w centralnych obszarach ścianki. Obecność wymienionych wad

pozwala przypuszczać, że dzwon posiadał skrócony okres rezonansu po uderzeniu serca. Wady te musiały też ujemnie wpływać na własności wytrzymałościowe materiału. W ciągu wielowiekowego użytkowania dzwonu mogły zachodzić w materiale, wynikające z układu Cu-Sn (rys. 7) przemiany strukturalne, powodując dodatkowe naprężenia. Dzwon pękł po około 570 latach eksploatacji. Zważywszy występowanie wymienionych wad, jest to okres bardzo długi.

Mikrostruktura materiału dzwonu jest typowa dla brązu wysokocynowego. Zróżnicowanie cech morfologicznych składników strukturalnych (rys. 9a i b) w różnych miejscach odlewu wynika z przebiegu krzepnięcia. Struktura pierwotna odlewów posiada zawsze miejscowe zróżnicowanie cech struktury, jednakże w przypadku badanego materiału zróżnicowanie to jest znaczne.

Przy ówczesnej technice nie można było uniknąć wad stwierdzonych w materiale. Przeprowadzone badania metaloznawcze oraz wynikające z nich wnioski dotyczące technologii, pozwalają przyjąć, że dzwon „Urban” reprezentował światowy poziom XIV wiecznego ludwisarstwa i musiał być wykonany w warsztacie obsługiwanym przez wysokiej klasy rzemieślników.

*Recenzent: Tadeusz M. Nowak*

*К. Сенковски, Я. Крокош*

#### МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛА КОЛОКОЛА „УРБАН” ИЗ Г. БЕЧА

Проведенные исследования морфологии излома стенки колокола, измерения твердости, химический анализ, микроскопические исследования структуры и микроанализ структурных компонентов—позволили определить существенные свойства материала колокола „Урбан” и вывести выводы, касающиеся условий его литья.

Утверждено, что колокол был изготовлен из бронзы, содержащей прибл. 19% олова и 4,5% сурьмы, а структура сплава приближена к структуре современной бронзы CuSn 2l. Находящиеся на изломе стенки газовые раковины и пленки окиси связаны с тогдашним состоянием литейной техники.

Проведенные исследования и вытекающие из них выводы позволяют считать, что литый в 1382 г. колокол „Урбан” представлял мировой уровень XIV-векового литья колоколов и был — по-видимому — изготовлен на обслуживаемом мастерами высокого класса заводе.

*К. Sękowski, J. Krokosz*

#### METALLOGRAPHIC EXAMINATIONS OF THE "URBAN" BELL FROM BIECZ

The examinations of the "Urban" bell included morphology of the bell wall fracture, hardness measurements, chemical analysis, structure examinations under microscope and micro-analysis of structural constituents. They enabled a determination of the main characteristics of the material in which the "Urban" bell was cast and a formulation of the conclusions



on the conditions of casting this piece. It was noted that the bell was cast in bronze containing about 19% of tin and 4.5% of antimony, the structure of the alloy approaching that of the modern CuSn21 bronze. The presence of gas porosities and oxide films, occurring on the wall section, resulted from the actual state of foundry art. The examinations carried out and the conclusions drawn from the results obtained enable us to accept the statement that the "Urban" bell cast in 1382 represented the world level of the 14th century art of bell-founding and it was obviously made in a foundry where highly skilled workers were employed.