

**ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO LUF DZIAŁ Z XVI-XVIII w. ORAZ
KUL ZE ZBROJOWNI ZAMKU KRÓLEWSKIEGO NA WAWELU
Z WYKORZYSTANIEM METODY MIKROFLUORESCENCJI
RENTGENOWSKIEJ**

**CHEMICAL COMPOSITION OF THE 16th – 18th CENTURY GUN
BARRELS AND CANNON BALLS FROM AN ARMOURY OF THE
ROYAL WAWEL CASTLE IN CRACOW EXAMINED BY X-RAY
MICROFLUORESCENCE ANALYSIS**

Jacek Krokosz, Rafał Pabiś*, Ewa Wiłkojć**, Jan Kostecki**, Andrzej Fudał****

* Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

** Zamek Królewski na Wawelu, Państwowe Zbiory Sztuki, Wawel, 31-001 Kraków

*** Laboranalitika Sp. z o.o. Gliwice, ul. Kozielska 242B, 44-100 Gliwice

Streszczenie

Opisano zasadę działania przenośnego analizatora składu chemicznego wykorzystującego mikrofluorescencję rentgenowską. Podano krótki opis działania przyrządu Niton. Zestawiono przykładowe składy chemiczne luf działowych z ubiegłych wieków na świecie i przytoczono wyniki pomiarów składu chemicznego luf armatnich znajdujących się w Zbrojowni Zamku Królewskiego na Wawelu.

Słowa kluczowe: *analizator składu chemicznego, mikrofluorescencja rentgenowska*

Abstract

The principles of operation of a portable X-ray microfluorescence analyser of the chemical composition were described. A short characteristic of the Niton device was also given. Examples of chemical compositions of the gun barrels from past centuries examined in different countries were specified and compared with the results of the chemical composition measurements made on the gun barrels kept in an Armoury of the Royal Wawel Castle in Cracow.

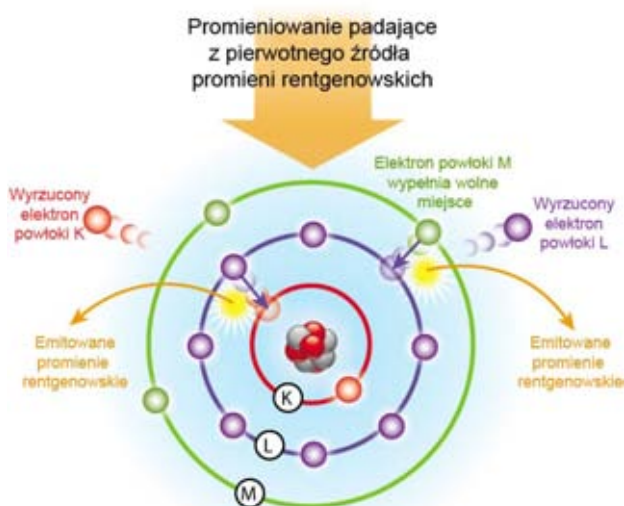
Keywords: *analyser of chemical composition, X-ray microfluorescence*

Zasada działania przenośnego analizatora i krótki opis analizy rentgenowskiej

Każdy znajdujący się w próbce pierwiastek poddany działaniu promieni rentgenowskich wysokiej energii wytwarza odmienny zestaw charakterystycznych promieni rentgenowskich, stanowiących niejako „odcisk palca” danego pierwiastka.

Przenośny analizator rentgenowski Niton XLt 800 He firmy Thermo określa skład chemiczny próbki na podstawie pomiaru widma charakterystycznych promieni rentgenowskich emitowanych przez różne pierwiastki zawarte w próbce.

Pierwotnym źródłem zewnętrznych promieni rentgenowskich są zminiaturyzowane lampy rentgenowskie lub niewielka, szczelna kapsuła materiału radioaktywnego.



Rys. 1. Poziomy energetyczny model atomu

Fig. 1. Energy levels in a model of the atom

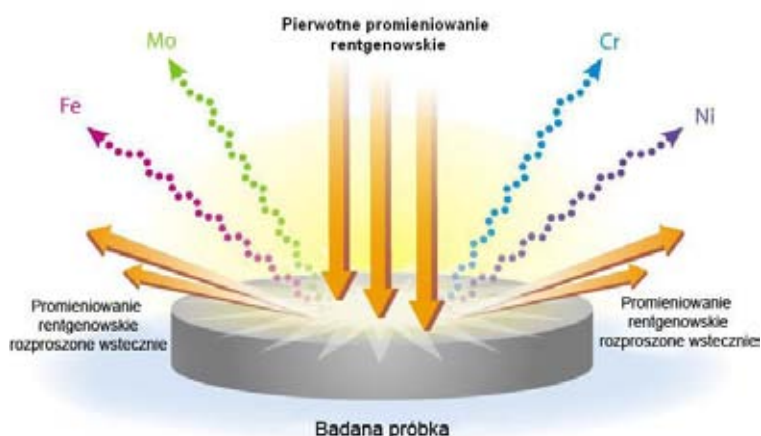
Na poziomie atomowym charakterystyczny, fluorescencyjny promień rentgenowski wytwarzany jest, gdy foton o dostatecznej energii uderza w atom znajdujący się w próbce „wybijając” elektron z jednej z wewnętrznych powłok orbitalnych atomu.

Po tym zdarzeniu atom odzyskuje natychmiast stabilność, wypełniając wolne miejsce w wewnętrznej powłoce orbitalnej elektronem z jednej z powłok orbitalnych wyższej energii. W konsekwencji elektron taki schodzi do stanu niższej energii elektronu wyrzuczonego, uwalniając nadmiar energii w postaci fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego, którego energia (mierzona w kiloelektronowoltach keV) równa jest określonej różnicy niezbędnej energii wiązania pomiędzy stanami energetycznymi elektronu schodzącego na niższy poziom energii.

Jako, że energia wiązania indywidualnej, elektronowej powłoki orbitalnej w każdym pierwiastku jest odmienna, odmienne są również wartości energii fluorescencyjnych promieni rentgenowskich wytwarzanych przez każdy pierwiastek. Podczas pomiaru próbki analizatorem rentgenowskim każdy pierwiastek zawarty w próbce emituje swoje własne, „osobiste” widmo energetyczne w postaci fluorescencyjnych promieni rentgenowskich.

Poprzez indukcję i pomiar szerokiego zakresu różnych, charakterystycznych fluorescencyjnych promieni rentgenowskich emitowanych przez różne pierwiastki w próbce ręczne analizatory rentgenowskie Niton potrafią szybko określić obecność pierwiastków zawartych w próbce oraz obliczyć ich względne stężenie na podstawie liczby fluorescencyjnych promieni rentgenowskich występujących przy określonych wartościach energii.

W przypadku badania próbek o znanym zakresie składu chemicznego, jak np. powszechne gatunki stopów metali, analizator Niton może również, zwykle w przeciągu kilku sekund, zidentyfikować próbkę wg nazwy, odwołując się do wcześniej zaprogramowanej tabeli (lub biblioteki danych) znanych materiałów.



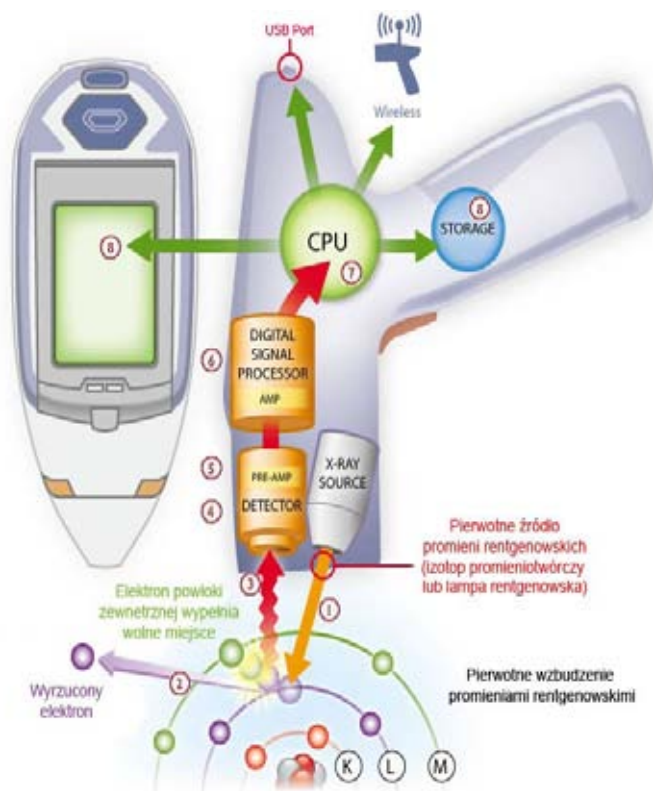
Rys. 2. Pierwotne promieniowanie rentgenowskie i rozproszenie wsteczne

Fig. 2. Primary X-ray radiation and back scatter

Należy zauważyć, że za wyjątkiem szczególnych okoliczności, za pomocą przenośnych analizatorów rentgenowskich nie można dokonywać pomiarów pierwiastków „lżejszych” (o niskiej liczbie atomowej).

Wynika to z faktu, że fluorescencyjne promienie rentgenowskie o energii niższej niż 2,5 keV pochłaniane są przez powietrze. Z tej przyczyny analiza rentgenowska pierwiastków „lekkich” wymaga zastosowania oczyszczania helowego lub instrumentu laboratoryjnego wyposażonego w komorę próżniową, bądź analizatora z detektorem dryfującym, tzw. SDD (*Solid Drift Detector*) najnowszej generacji.

Przenośny analizator Niton wykorzystuje specjalny system oczyszczania helowego, umożliwiający pomiar pierwiastków lekkich jak np. magnez, krzem, glin, fosfor w stopach tego analizatora, aluminium lub innych stopach metali nieżelaznych. Natomiast analizator Niton XL3t 900S GOLDD oznacza wymienione pierwiastki „lekkie” bez stosowania helu. Istnieje także wersja tego analizatora z helmem dla obniżenia granicy oznaczania niskich zawartości pierwiastków „lekkich” z mniejszym błędem pomiarowym. Ogólną zasadę działania tego przyrządu etapowo przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Zasada działania analizatora rentgenowskiego Niton

Fig. 3. Operating principles of a Niton X-ray analyser

1. Pierwotna energia promieniowania rentgenowskiego wytwarzana jest przez analizator i kierowana jest na powierzchnię próbki.
2. Energia pierwotna powoduje wyrzucenie elektronów powłoki wewnętrznej z ich orbit w poszczególnych atomach.
3. Wolne miejsca pozostałe po wyrzuconych elektronach wypełnione zostają elektronami z powłok zewnętrznych, co powoduje emisję fluorescencyjnych promieni rentgenowskich z których każdy jest charakterystyczny dla pierwiastka, z którego został wyemitowany.
4. Fluorescencyjne promienie rentgenowskie wchodzi do detektora, który rejestruje poszczególne zdarzenia rentgenowskie i wysyła impulsy elektroniczne do przedwzmacniacza.
5. Przedwzmacniacz wzmacnia sygnały i przesyła je do cyfrowego procesora sygnału DSP (Digital Signal Processor).
6. DSP zbiera i przetwarza na formę cyfrową zdarzenia rentgenowskie występujące w czasie, po czym przesyła powstałe w wyniku obróbki dane widmowe do głównego procesora.
7. Procesor – stosując różne zaawansowane algorytmy obróbki danych widmowych – analizuje dane widmowe, dając w efekcie szczegółową analizę składu próbki. W przypadku próbek stopów metali, dane wynikowe porównywane są następnie z wewnętrzną tabelą lub biblioteką minimalnych/maksymalnych specyfikacji w celu ustalenia gatunku stopu lub innego oznaczenia badanego materiału.
8. Dane na temat składu i wynikająca z nich identyfikacja materiału wyświetlane są równocześnie na ekranie instrumentu i zapisywane w pamięci w celu umożliwienia późniejszego przywołania i/lub przeniesienia do zewnętrznego komputera.

Składy chemiczne luf działowych znajdujących się w Zbrojowni Zamku Królewskiego na Wawelu

Dzięki posiadaniu przez Instytut Odlewnictwa w Krakowie analizatora Niton z helem i współpracy z Dyrekcją Zamku Królewskiego na Wawelu zaistniała praktyczna możliwość określenia składów chemicznych luf działowych znajdujących się w Zbrojowni.

Należy zaznaczyć, że dotychczas lufy działowe w tych zbiorach nie były badane na zawartość pierwiastków chemicznych.

W tabeli 1 podano przykładowo skład chemiczny brązów cynowych przeznaczonych na odlewy luf działowych wg literatury XVI–XVIII w., zaś w tabeli 2 skład chemiczny brązów cynowo-cynkowych (spiżów) przeznaczonych na odlewy luf działowych [1]. Dla porównania w tabeli 3 zestawiono wyniki pomiarów składu chemicznego luf działowych znajdujące się w Zbrojowni Zamku Królewskiego na Wawelu.

Ogólną charakterystyką obiektów - pomiary składu chemicznego luf dział (armaty i moździerze) zestawiono w tabeli 4.

Tabela 1. Skład chemiczny brązów cynowych przeznaczonych na odlewy luf działowych wg literatury XVI–XVIII w. [1]

Table 1. The chemical composition of tin bronzes used for casting of gun barrels according to reference literature from the 16th to 18th century [1]

Skład stopu (części)			Zawartość, % wag.		Autor (data)
Cu	Sn	Szpejza *	Sn	Cu	
112	8	---	6,7	reszta	Braun (1682)
100	8	---	7,4	reszta	Biringuccio (1540), Collado (1592), Sardi (1621), Furtenbach (1643), Moretti (1683), Bardet de Villeneuve (1741)
100	9	---	8,3	reszta	Biringuccio (1540)
100	10	---	9,1	reszta	Biringuccio (1540), Wallhausen (1616), Gulden (1618), Braun (1682), Julien (1713), Miethen (1736), Monge (1794)
100	11	---	9,9	reszta	Biringuccio (1540)
100	12	---	10,7	reszta	Biringuccio (1540), Fioravanti (1597)
100	12-15	---	10,7-13	reszta	Manesson Millet (1672)
100	10	20	11,5	reszta	Wallhausen (1616), du Praissac (1625)

* w obliczeniu przyjęto, że Szpejza zawierała 25% wag. Sn

Tabela 2. Skład chemiczny brązów cynowo-cynkowych (spізów) przeznaczonych na odlewy luf działowych wg literatury XVI–XVIII w. [1]

Table 2. The chemical composition of tin-zinc bronzes (gun metal) used for casting of gun barrels according to reference literature from the 16th to 18th century [1]

Skład stopu (części lub funty)			Zawartość, % wag.			Autor (data)
Miedź	Cyna	Mosiądz	Sn	Zn	Cu	
100	5	8	4,4	1,8	reszta	Moretti (1683)
100	5	10	4,0	2,2	„	Moretti (1683)
100	8	10	6,8	2,1	„	Ruscelli (1568), Gentilini (1598), Wallhausen (1616), du Praissac (1625), Monetti (1683), Buchner (1685)
1	1/12	1/18	7,3	1,2	„	Le Bond (1735)
100	10-20	20	7,6-14,3	3,6-3,8	„	Julien (1606), Remy (1697), Diderot (1751), Jakubowski (1781)
100	10-20	10	7,7-15,4	1,9-2,1	„	Struense (1760)
100	9	6	7,8	1,3	„	Julien (1606), Remy (1697), Diderot (1751), Struense (1760)
100	10	15	8,0	2,0	„	Compotianus (Schreiber)
100	10	10	8,3	2,1	„	Krunitz (1785)
100	10	8	8,5	1,7	„	Wallhausen (1617), Rochelles (Schreiber)
100	20	5 *	14,8	0,93	„	Capo Bianco (1618)
100	20	5	16,0	1,0	„	Capo Bianco (1618)
6	1	4	9,1	9,1	„	Krunitz (1785)
16	3	25	6,8	14,2	„	Krunitz (1785)
10	1	2 **	7,7	15,4	„	Justi (1761)
7	4	8	21,1	10,5	„	Furtenbach (1643)

*ponadto 10 części ołowiu, tj. 7,4% Pb

**cynk




Tabela 3. Wyniki pomiarów składu chemicznego łuf działowych i kul w Zbrojowni Zamku Królewskiego na Wawelu

Table 3. The results of the chemical composition measurements of the gun barrels and cannon balls kept in an Armoury of the Royal Wawel Castle in Cracow




Lp.	Nazwa/rok odlania	Skład chemiczny - % wag.																	
		Sb	Sn	Nb	Zr	Bi	Pb	Se	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	V	Ti	Al	Si	Mg
1	1506	5,498	28,319	-	-	1,708	0,857	-	0,341	57,349	0,216	-	4,831	-	-	-	-	-	-
2	1541ha	0,985	29,776	-	-	0,332	5,354	-	0,454	48,926	0,156	-	13,092	-	0,107	0,416	-	-	-
3	1585	2,073	30,562	-	-	-	7,539	-	0,264	56,312	-	-	2,013	-	-	0,411	-	-	-
4	rak	3,847	14,848	-	-	1,527	12,036	-	1,419	54,058	0,224	-	10,334	-	-	-	-	-	-
5	1638	1,287	11,624	-	-	-	2,52	-	0,271	83,437	0,223	-	0,187	-	-	-	-	-	-
6	1633	1,425	11,825	-	-	-	1,78	-	0,284	83,837	-	-	0,252	-	-	-	-	-	-
7	1621	1,623	14,995	-	-	-	10,845	-	0,303	62,76	0,149	-	8,639	-	-	-	-	-	-
8	1633-1	0,754	28,344	-	-	0,44	8,387	-	1,902	57,103	-	-	2,3	-	-	-	-	-	-
9	1633-2	0,674	28,112	-	-	0,292	7,468	-	1,844	57,968	-	-	2,522	-	-	-	-	-	-
10	1635	1,99	15,91	-	-	-	2,498	-	0,248	72,893	-	-	5,277	-	-	-	-	-	-
11	1645	0,348	7,551	-	-	-	5,901	-	0,253	83,565	-	-	1,59	-	-	-	-	-	-
12	1646	0,783	10,545	-	-	-	2,054	-	-	81,606	0,098	-	4,206	-	-	-	-	-	-
13	1779	2,094	19,072	-	-	-	6,826	-	0,357	66,856	-	-	3,808	-	-	0,307	-	-	-
14	1658-1	1,618	18,976	-	-	-	4,815	-	0,686	70,724	0,16	-	2,026	-	-	-	-	-	-
15	1658-2	1,941	17,756	-	-	-	3,537	-	0,286	71,555	-	-	3,44	-	-	-	-	-	-
16	17wis	-	-	-	0,018	-	0,709	-	0,68	1,213	-	0,887	94,638	1,354	-	0,234	-	-	-
17	17wis-2	-	-	-	-	-	0,217	-	0,545	0,348	-	0,587	96,264	1,203	-	0,175	-	-	-
18	17wis-3	-	-	0,013	0,064	-	1,771	-	0,821	0,485	-	0,727	93,314	2,324	-	0,27	-	-	-
19	1884	-	-	0,021	0,025	-	0,516	-	4,368	0,703	-	1,39	91,559	0,575	-	-	-	-	-
20	kula	-	-	0,022	0,917	0,143	0,226	-	0,618	-	-	-	41,241	0,411	0,315	1,883	6,097	48,079	-
21	kula-biała pomiar w osłonie Helu	-	-	0,008	0,166	-	-	-	0,036	-	-	-	5,799	-	0,243	1,086	12,41	70,934	9,043
22	kula-mała-czar	-	-	-	-	-	-	-	-	0,503	-	0,661	97,602	0,857	-	-	-	-	-
23	mozd-1	-	-	-	-	-	-	-	0,244	-	-	-	99,084	0,224	-	-	-	-	-
24	mozd-2	-	-	-	-	-	0,06	-	0,593	0,496	-	0,659	97,235	0,449	-	0,292	-	-	-
25	mozd-3	-	-	-	-	-	0,077	-	0,294	0,405	-	-	98,053	0,56	-	-	-	-	-
26	w-1	0,215	7,473	-	-	-	0,724	-	-	90,531	-	-	0,531	-	-	-	-	-	-
27	w-2	0,485	7,248	-	-	-	1,383	-	-	89,943	-	-	0,294	-	-	-	-	-	-
28	w-3	0,657	7,867	-	-	-	1,527	-	-	88,638	0,126	-	0,451	-	-	-	-	-	-
29	w-4	0,742	8,196	-	-	-	3,406	-	-	87,052	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	armata	0,239	7,277	-	-	-	0,452	-	-	90,243	0,184	-	1,077	-	-	-	-	-	-
31	m-1	0,454	8,447	-	-	-	1,403	-	-	88,764	0,21	-	0,284	-	-	-	-	-	-
32	m-2	1,317	7,455	-	-	-	2,831	-	0,309	87,101	0,216	-	0,492	-	-	-	-	-	-
33	armata-2	0,34	7,789	-	-	-	0,417	0,16	-	90,249	0,187	-	0,41	-	-	-	-	-	-




Tabela 4. Pomiary składu chemicznego luf dział (armaty i moździerze) – ogólna charakterystyka obiektów

Table 4. Measurements of the chemical composition of gun barrels (cannons and mortars) – a general description of the examined items




Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
1	1506	<p>Lufa armaty z herbami Polski i Litwy; Polska, 1506</p> <p>Cannon barrel with the arms of Poland and Lithuania; Poland, 1506</p>	
2	1541ha	<p>Lufa armaty z godłem Kwiczol, fundacji Jana Amora Tarnowskiego, hetmana wielkiego koronnego; Kraków, Szymon Hauwicz, 1541</p> <p>Cannon barrel with the emblem Fieldfare, commissioned by Jan Amor Tarnowski, Grand Hetman of the Crown; Cracow, Szymon Hauwicz, 1541</p>	
3	1585	<p>Lufa armaty fundowana przez obywateli Rygi dla Jana Zamoyskiego, hetmana wielkiego koronnego; Ryga, Jakub Copius, 1585</p> <p>Cannon barrel commissioned by the citizens of Riga for Jan Zamoyski, Grand Hetman of the Crown; Riga, Jakub Copius, 1585</p>	




Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
4	Rak	<p>Lufa armaty z godłem Rak, fundacji króla Zygmunta III Wazy; Polska, w. XVI/XVII</p> <p>Cannon barrel with the emblem Lobster, commissioned by King Sigismund III Vasa; Poland, 16th/17th cent.</p>	
5	1638	<p>Lufa armaty fundacji króla Władysława IV Wazy; Polska, Daniel Tym, 1638</p> <p>Cannon barrel commissioned by King Ladislas IV Vasa; Poland, Daniel Tym, 1638</p>	
6	1633	<p>Lufa armaty fundacji króla Władysława IV Wazy; Polska, Jan Breut, 1633</p> <p>Cannon barrel commissioned by King Ladislas IV Vasa; Poland, Jan Breut, 1633</p>	




Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
7	1621	<p>Lufa armaty z zamku w Dubnie, fundacji Aleksandra Ostrogińskiego; Kolonia, Jan Erklens, 1621</p> <p>Cannon barrel from the castle at Dubno, ordered by Aleksander Ostrogski; Cologne, Jan Erklens, 1621</p>	
8	1633-1	<p>Lufy armat fundacji Władysława IV; Gdańsk, Ludwik Wichtendahl, 1633</p>	
9	1633-2	<p>Cannon barrels ordered by Ladislas IV; Gdańsk, Ludwik Wichtendahl, 1633</p>	




Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
10	1635	<p>Lufa armaty fundacji Władysława IV; Warszawa, Daniel Tym, 1635</p> <p>Cannon barrel ordered by Ladislav IV; Warsaw, Daniel Tym, 1635</p>	
11	1645	<p>Lufy armat fundacji Stani- sława Lubomirskiego; Polska, 1645, 1646</p>	
12	1646	<p>Cannon barrels ordered by Stanisław Lubomirski; Poland, 1645, 1646</p>	




Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
13	1779	<p>Lufa armaty fundacji Skarbu Koronnego za czasów Stanisława Augusta; Warszawa, Jan Zachariasz Neubert, 1779</p> <p>Cannon barrel ordered by the Crown Treasury during the reign of Stanislaus Augustus; Warsaw, Jan Zachariasz Neubert, 1779</p>	
14	1658-1	<p>Lufy armat z godłami Św. Bartłomiej i Św. Filip, fundacji Jana Zamoyskiego, wojewody kijowskiego; Polska, 1658</p>	
15	1658-2	<p>Cannon barrels with the emblems St Bartholomew and St Philip, commissioned by Jan Zamoyski, Palatine of Kiev; Poland, 1658</p>	




Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
16	17wis		
17	17wis-2	<p>Trzy lufy armat z zamku w Wiśniowcu; Polska, w. XVII</p> <p>Three cannon barrels from the castle at Wiśniowiec in Volhynia; Poland, 17th cent.</p>	
18	17wis-3		

Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
19	1884	<p>Lufa armaty znaleziona w Wiśle pod Wawelem w r. 1884; Polska, w. XVII</p> <p>Cannon barrel fund in the Vistula, near Wawel, in 1884; Poland, 17th cent.</p>	
20	kula		
21	kula-biała pomiar w osłonie helu		

Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
22	kula-mała-czar		
23	mozd-1	<p>Lufa moździerza; Polska, XVII–XVIII w.</p> <p>Mortar barrel; Poland, 17th – 18th cent.</p>	
24	mozd-2	<p>Lufa moździerza; Polska, XVII w.</p> <p>Mortar barrel; Poland, 17th cent.</p>	

Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
25	mozd-3	<p>Lufa moździerza; Polska, XVII w.</p> <p>Mortar barrel; Poland, 17th cent.</p>	
26	w-1	<p>Lufa haubicy; Johann Ehrenfried Dietrich Polska, Warszawa, 1788 r.</p> <p>Howitzer barrel; Johann Ehrenfried Dietrich Poland, Warsaw, 1788</p>	
27	w-2	<p>Lufa armaty; Johann Ehrenfried Dietrich Polska, Warszawa, 1786 r.</p> <p>Gun barrel; Johann Ehrenfried Dietrich Poland, Warsaw, 1786</p>	

Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
28	w-3	Lufa armaty; Polska, Warszawa, 1786 r. Gun barrel; Poland, Warsaw, 1786	
29	w-4	Lufa armaty; Polska, 1761 r. Gun barrel; Poland, 1761	
30	armata	Armata; Niemcy, Norymberga, 2. ćw. XVI w.(lufa) XVII w. (laweta). Gun; Germany, Nuremberg, Second quarter of the 16th century (gun) 17th century (gun carriage).	

Lp.	Oznaczenie	Opis	Zdjęcie
31	m-1	<p>Moździerz – wiwatówka; Polska (?), XVII w.</p> <p>Mortar for shooting into the air in celebration; Poland, 17th cent.</p>	
32	m-2	<p>Moździerz – wiwatówka; Polska, XVIII w.</p> <p>Small mortar for shooting into the air in celebration; Poland, 18th cent.</p>	
33	armata-2	<p>Lufa armaty; Niemcy, Norymberga, 2. ćw. XVI w.</p> <p>Gun barrel; Germany, Nuremberg, Second quarter of the 16th cent.</p>	

Wnioski

1. W pracy badawczej dotyczącej pomiarów składu chemicznego luf działowych (armaty i moździerze) z XVI–XVIII w. ze Zbrojowni Zamku Królewskiego na Wawelu analizie poddano 30 obiektów.
2. Przeprowadzono również analizę chemiczną 3 kul armatnich będących w zbiorach Zbrojowni.
3. Analiza składu chemicznego luf wykazuje znaczne rozbieżności zawartości pierwiastków dla wszystkich obiektów znajdujących się w posiadaniu Zbrojowni, a także w porównaniu ze składami chemicznymi luf podawanymi w literaturze. Takim przykładem jest spiż, stop miedzi z cyną, cynkiem i niekiedy ołowiem, czasem zaliczany niesłusznie do brązów cynowych, zawiera więcej cyny (11% wag.) niż brąz cynowy (do 9%), a zawartości cynku i ołowiu są odpowiednio w granicach 2–7% i 2–6%. Jest odporny na korozję i ścieranie, znany już w starożytności, stosowany był do wyrobu broni ręcznej podobnie jak inne stopy miedzi. W średniowieczu odlewano z niego dzwony (stąd nazwa dzwon spiżowy), zaś w czasach późniejszych lufy dział. To wspólne zastosowanie stopu stało się przyczyną przetopienia wielu dzwonów na broń. W dzisiejszych czasach stosowany głównie w rzeźbiarstwie i do wyrobu elementów ozdobnych [2].
4. Interesującym elementem analizy wawelskich luf dział jest porównanie składów chemicznych podanych w tabeli 3 poz. 30 i 33. Jedynie odstępstwa dotyczą zawartości Fe i wykrycia Se w jednej z nich. To słynne armatki norymberskiego puszkarza Oswalda Baldtnera. Bardzo zbliżony skład chemiczny obu luf wskazuje na to, że posługiwał się puszkarz stopem o ustalonym składzie.
5. W analizie wyników pomiarów składu chemicznego obiektów wawelskich (jak wyżej) należy zwrócić uwagę na poz. 20–22 (kule). Analiza składu chemicznego kul 20 i 21 wykazuje oprócz wysokiej zawartości Si (odpowiednio 48,07% i 70,93%) także podwyższoną zawartość Fe (odpowiednio 41,24% i 5,79%). Takie zawartości są możliwe w tych obiektach, bowiem materiał z którego wykonano kule zaliczyć należy do skały typu piaskowiec. Piaskowiec to średnioziarnista, zwięzła skała osadowa powstała w wyniku scementowania ziaren kwarcu, skaleni, miki oraz okruchów innych skał i minerałów o średnicy 0,02–2 mm za pomocą spoiwa ilastego, krzemionkowego, wapiennego (kalcytowego, dolomitowego) lub żelazistego [3].
6. Interesujące wyniki wstępne pomiaru dla kuli białej (zawartość Mg) spowodowały, że pomiar składu chemicznego tego obiektu dokonano w osłonie helu. Potwierdziły się wcześniejsze przypuszczenia, iż zawartość tego pierwiastka (w postaci związku chemicznego) wynosi 9,04%.

Podziękowania

Dyrekcja Instytutu Odlewnictwa dziękuje Panu magistrowi Jerzemu T. Petrusowi, dyrektorowi do spraw muzealnych Zamku Królewskiego na Wawelu za umożliwienie wykonania pomiarów składu chemicznego eksponatów.

Literatura

1. Piaskowski J.: Technologia dawnych odlewów artystycznych, Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa, Kraków, 1981
2. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Spi%C5%BC>
3. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Piaskowiec>

Recenzent: prof dr hab. inż. Zbigniew Górny