

# Aedifico et Conservo

Opracowanie  
Michał Krasucki  
Agata Kraszewska

Redakcja i korekty językowe  
Anna Beluch

Projekt okładki, opracowanie graficzne, skład i łamanie  
Magdalena Barańska



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

Projekt „Aedifico et conserwo.  
Eskalacja jakości kształcenia zawodowego w Polsce”  
jest współfinansowany ze środków Unii Europejskiej  
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

**NIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
DUSZ SPOŁECZNY



#### Partnerzy



WZŁOCENIE  
GALVANO  
WZŁOCENIE  
ESREBRZENIE



**M U Z E U M**  
**GAZOWNICTWA**



#### Patronat medialny

**SPOTKANIA  
Z ZABYTKAMI**

**STOLICA**  
WARSZAWSKI MAGAZYN ILUSTROWANY

© Fundacja HEREDITAS 2011

Wydanie pierwsze

ISBN 978-83-931723-4-4

Wszelkie prawa zastrzeżone.  
Całość ani żadna część niniejszej książki nie może być reprodukowana  
bez pisemnej zgody wydawcy.

Na okładce: fragment bramy wjazdowej do pałacu potockich w Warszawie  
przy ul. Krakowskie Przedmieście 15 (obecnie siedziba Ministerstwa Kultury i Dziedzictwa Narodowego);  
złocenia wykonane techniką złocenia transferowego na elementach żeliwnych.

Fot. S. Safarzyński

# Aedifico et Conservo

ESKALACJA JAKOŚCI KSZTAŁCENIA ZAWODOWEGO  
W POLSCE



Fundacja  
HEREDITAS

Warszawa 2011



***Marzenie architekta***

*Marzył, aby jego dzieło przetrwało*

*bez zniszczenia –*

*Projektując przebudowę, zapomniał,*

*Że poprzednik miał takie same*

*pragnienia.*

prof. Jan Tajchman



# Spis treści

<i>Wstęp</i>	9
<i>Założenia metodyczne i metodologiczne</i>	15
<i>Ogólne zasady konserwacji zabytków architektonicznych</i> Piotr Grzegorz Mądrach	27
<i>Metale stosowane w architekturze</i> Władysław Weker	105
<i>Konserwacja profilaktyczna metalowych elementów architektonicznych</i> Sławomir Safarzyński	139
<i>Zabytkowa stolarka drzwiowa – analiza konstrukcji, dekoracji i problematyka konserwatorska</i> Andrzej Cichy	447
<i>Konserwacja szkła jako wystroju architektonicznego obiektów zabytkowych</i> Marcin Czeski	593





*Wstep*





Szkolnictwo zawodowe stanowi integralną część systemu edukacji. W dobie przemian w społeczeństwie, ekonomii, nauce – przemian związanych z wstąpieniem Polski do Unii Europejskiej – szkolnictwo zawodowe ulega przekształceniom niezbędnym do wypełniania nowej roli w zmieniających się warunkach społeczno-gospodarczych. Coraz większego znaczenia nabiera doskonalenie nauczycieli, a szkolnictwo zawodowe, jako sfera bezpośrednio determinowana potrzebami gospodarki, w sposób szczególny implikuje konieczność edukacji ustawicznej nauczycieli i instruktorów praktycznej nauki zawodu.

Celem kształcenia zawodowego jest jak najlepsze przygotowanie ucznia do pracy w konkretnej profesji. Nie sposób pominąć bezpośredniego związku, jaki istnieje pomiędzy przysposobieniem ucznia do pracy na określonym stanowisku, a potrzebami rynku pracy. Wśród najważniejszych wyzwań, jakie stoją przed dzisiejszym szkolnictwem zawodowym, jest zatem stałe podnoszenie kwalifikacji przez nauczycieli i aktualizacja ich wiedzy – zawsze w powiązaniu z potrzebami współczesnej gospodarki. To bezustanna czujność nauczyciela na bieżące sygnały płynące z rynku pracy i dostosowanie programu kształcenia do wymogów zmieniającego się świata.

Remedium wobec nauczania odbiegającego od istniejących aktualnie potrzeb może stać się udział samych pracodawców w systemie kształcenia. Bezpośredni kontakt nauczycieli przedmiotów zawodowych i instruktorów praktycznej nauki zawodu z zakładami pracy posłużyć może aktualizacji ich wiedzy i powiązaniu jej z wymogami rynku pracy, tak jak przygotowanie pracownika do pracy na określonym stanowisku najlepiej prowadzić w warunkach jak najdalej zbliżonych do rzeczywistości.

## **Założenia programowe i grupa odbiorców**

Celem realizowanego przez Fundację Hereditas projektu „Aedifico et Conservo. Eskalacja jakości kształcenia zawodowego w Polsce” jest poszerzenie i dostosowanie do potrzeb współczesnej gospodarki kwalifikacji zawodowych nauczycieli

i instruktorów praktycznej nauki zawodu szkół na kierunkach związanych z architekturą, budownictwem oraz konserwacją architektury i wystroju architektonicznego. Tak zarysowane cele są zgodne z założeniami odnowionej Strategii Lizbońskiej, m.in. w zakresie wzmocnienia wzrostu gospodarczego i zatrudnienia poprzez inwestycje w kapitał ludzki za sprawą szkoleń. Wychodzą także na przeciw przesłaniom Strategii Rozwoju Kraju na lata 2007-2015, wśród których rozwój uczenia się przez całe życie i dostosowanie oferty edukacyjnej do rynku pracy są jednym z priorytetów.

Wybór grupy odbiorców podyktowany został z jednej strony pozyskaną w trakcie kontaktów roboczych Fundacji Hereditas z konserwatorami zabytków wiedzą wskazującą na brak praktyki wśród absolwentów szkół zawodowych zatrudnionych przy pracach budowlanych przy obiektach zabytkowych. Z drugiej strony na potrzebę udziału w projekcie podnoszącym kwalifikacje wskazywali sami nauczyciele, dla których kontakt z funkcjonującym współcześnie przedsiębiorstwem budowlanym i ze specjalistycznymi pracowniami konserwacji kamienia, sztukaterii, drewna, witrażu może stać się okazją do poznania nowoczesnych technologii i metod stosowanych w konserwacji zabytków czy rozwiązań informatycznych w projektowaniu budowlanym.

## **Opis działań i rezultaty**

Od października 2010 r. do czerwca 2011 r. nauczyciele i instruktorzy praktycznej nauki zawodu z terenu całego kraju wzięli udział w zorganizowanych w Warszawie stażach prowadzonych w rzeczywistych warunkach środowiska pracy – warsztatach w terenie i w pracowniach konserwacji zabytków (kamienia i sztukaterii, drewna, metalu, witrażu) oraz w stażu w przedsiębiorstwie budowlanym, wizytach studyjnych w obiektach zabytkowych, w objazdach badawczo-naukowych po Mazowszu (zabytki regionu, w których trwają prace konserwatorskie). Uczestniczyli ponadto w kursie projektowania w programach AutoCAD i ArchiCAD. Zajęcia prowadzone były w formie wykładów i warsztatów, zawsze jednak z naciskiem na część praktyczną (treści teoretyczne wprowadzane są w takim stopniu, w jakim stanowią konieczny element działań praktycznych),

z wykorzystaniem nowoczesnych pomocy dydaktycznych. Wiedza w ten sposób pozyskana pozwoli w przyszłości na zmianę i urozmaicenie dotychczasowych metod pracy dydaktycznej nauczyciela – z teoretycznych, pasywnych, przebiegających bez udziału ucznia, na metody pracy aktywizującej wychowanków, przy udziale pracodawców, posiadających dostęp do nowoczesnego sprzętu, źródeł, materiałów, technologii i którzy mogą wnieść swój wkład w przebieg procesu nauczania. Założenia to zasadne o tyle, że w przypadku niniejszego projektu owym źródłem i materiałem, w oparciu o które pracuje uczeń, jest substancja zabytkowa, a więc Autentyk, którego poznania nie zastąpi najlepsze jakościowo zdjęcie czy dobry opis, a prowadzone na nim prace (architektoniczne, budowlane, konserwatorskie etc.) nie mogą przebiegać bez udziału wysoce specjalistycznej, ukierunkowanej wiedzy, wykorzystującej najnowsze zdobycze nauki i technologii. Tylko takie podejście zapewnić może optymalizację ochrony zabytkowej substancji architektonicznej i jej wystroju.

Wychodząc na przeciw określonym na wstępie założeniom projektu: powiązanie szkolnictwa zawodowego z rynkiem pracy i udział pracodawców w procesie kształcenia, program opracowany został przez zespół współpracujących z Fundacją Hereditas ekspertów – konserwatorów zabytkowej architektury i wystroju architektonicznego, praktyków z wieloletnim doświadczeniem w pracach terenowych i prowadzących pracownie konserwatorskie. Autorzy poszczególnych, tematycznych części programu są jednocześnie wykładowcami i trenerami szkoleń realizowanych w ramach projektu.

Realizacji szkoleń towarzyszy utworzenie specjalistycznego portalu internetowego (<http://fundacja-hereditas.pl/aedifico/portal>), którego treści budowane są z myślą o nauczycielach szkół zawodowych na kierunkach zbieżnych z przedmiotową tematyką projektu. Na portalu umieszczane są najważniejsze treści programu doskonalenia zawodowego „Aedifico et Conservo”, aktualizowane, a w przyszłości rozbudowywane – portal w założeniu ma stać się narzędziem pozyskiwania informacji, wymiany doświadczeń i aktualizacji wiedzy nauczycieli.

W rezultacie realizacji projektu – w oparciu o przygotowane zaplecze merytoryczne (materiał dydaktyczny opracowany przez zespół ekspertów), jak i wypracowaną metodykę – opracowany został niniejszy podręcznik z Programem Doskonalenia Zawodowego dla nauczycieli przedmiotów zawodowych i instruktorów

praktycznej nauki zawodu szkół zawodowych na kierunkach związanych z architekturą, budownictwem oraz konserwacją architektury i jej wystroju. **Mamy nadzieję, że wskazówki metodologiczne i teksty specjalistyczne w nim zawarte staną się pomocą i inspiracją do konstruktywnego łączenia teorii z praktyką w ramach przekazywania pozyskanej wiedzy wychowankom, tak jak udział w projekcie posłuży optymalizacji współpracy konserwatorów (w tym przypadku jako przedstawicieli rynku pracy) i przyszłych wykonawców robót budowlanych przy zabytkach – dzisiejszych uczniów szkół zawodowych na kierunkach związanych z architekturą, budownictwem i konserwacją zabytków.**

Zespół Fundacji Hereditas

*Założenia metodyczne  
i metodologiczne*







## Wprowadzenie

Zajęcia w ramach niniejszego projektu prowadzone są w formie **stażu (zajęcia praktyczne – warsztaty) z wykorzystaniem nowoczesnych materiałów i pomocy dydaktycznych**. Uzupełnieniem są wykłady specjalistyczne oraz dwa **wyjazdy terenowe**, podczas których nauczyciele przedmiotów zawodowych i instruktorzy praktycznej nauki zawodu biorą udział w pracach na terenie aktualnie prowadzonych realizacji konserwatorskich.

Szkolenie realizowane jest na podstawie szczegółowego **harmonogramu zajęć**, opracowanego przez organizatora szkolenia w formie pisemnej, z podaniem wykazu zajęć teoretycznych i praktycznych, czasu trwania i osób prowadzących.

Organizator wyznacza **opiekuna stażu**, który jest odpowiedzialny za logistykę zajęć, kontakty z wykładowcami / trenerami, kontakty z uczestnikami szkolenia (w zakresie ich zadowolenia i satysfakcji z prowadzonych zajęć i zaplecza socjalnego), materiały dydaktyczne i szkoleniowe, praktyczne odbycie przez każdego uczestnika wszystkich czynności zaplanowanych przez trenerów poszczególnych obszarów tematycznych, zgodnie z planem kształcenia.



1. Dwór w Tułowicach. Fot. K. Komar-Michalczyk

**Każdy beneficjent programu powinien nabyć wiedzę i wszystkie umiejętności z obszarów tematycznych określonych w harmonogramie zajęć.** Na początek i na zakończenie każdej części tematycznej projektu prowadzone są **testy wiedzy** (służą porównaniu wiedzy *ex ante* i po odbyciu szkolenia).

Organizator kursu opracowuje **regulamin projektu**, który określa organizację kształcenia, zasady i tryb naboru uczestników, zakres obowiązków osób prowadzących zajęcia teoretyczne i praktyczne, a także zakres obowiązków uczestników programu.

## Odbiorcy

Projekt skierowany jest do nauczycieli przedmiotów zawodowych i instruktorów praktycznej nauki zawodu szkół zawodowych z terenu całej Polski, z kierunków związanych z architekturą, budownictwem i konserwacją architektury oraz wystroju architektonicznego. W pierwszej edycji projektu udział wzięło 40 osób. Prowadzono nabór otwarty – bez względu na rasę, wyznanie, stopień sprawności itp. Założono udział co najmniej 50% osób w wieku 45+, m.in. z uwagi na to, że umiejętności tych osób w zakresie nowych technologii często są nieaktualne. Do udziału w projekcie zapraszano w pierwszej kolejności mężczyzn (przewidziano 25 miejsc w projekcie dla mężczyzn i 15 dla kobiet): zwiększenie udziału mężczyzn w kształceniu ustawicznym może stać się czynnikiem niwelującym feminizację zawodu nauczyciela w Polsce. Badania Fundacji Hereditas przeprowadzone we wrześniu 2008 r., oparte na próbie losowo wybranych 18 szkół zawodowych z całego kraju, wykazały, że wśród nauczycieli przedmiotów zawodowych jest 77,78% kobiet i 22,22% mężczyzn, co jest zbieżne z danymi dot. płci nauczycieli ogółem: 80,6% kobiet i 19,4% mężczyzn (na podst. danych zawartych w Raporcie CODN z czerwca 2009 pt. *Nauczyciele we wrześniu 2008. Stan i struktura zatrudnienia*).

## Ramy czasowe

Program projektu „Aedifico et Conservo. Eskalacja jakości kształcenia zawodowego w Polsce” rozpisany został na:

- 64 godziny lekcyjne (45 min.) wykładów i warsztatów dot. konserwacji architektury i wystroju architektonicznego w ramach następujących obszarów tematycznych:
  - konserwacja architektury 16 godz.,
  - konserwacja kamienia 16 godz.,
  - konserwacja metalu 16 godz.,
  - konserwacja drewna 8 godz.,
  - konserwacja szkła / witrażu 8 godz.
- 80 godzin zegarowych stażu (2 x 5 dni roboczych, 8 godz. zegarowych: 60 min.) odbywającego się w rzeczywistych warunkach środowiska pracy – w ramach projektu zrealizowano staż w ARTIN Zespół Koordynacji Inwestycji Sp. z o.o. w Warszawie (uzupełniająco: warsztaty w wybranych specjalistycznych pracowniach konserwatorskich, zajęcia w terenie).

## Kadra dydaktyczna

Szkolenie mogą prowadzić osoby odpowiednio przygotowane do prowadzenia zajęć teoretycznych i praktycznych w zakresie konserwacji architektury i wystroju architektonicznego szczególności:

- 1) konserwatorzy zabytków (z tytułem magistra sztuki w zakresie konserwacji dzieł sztuki),
- 2) inżynierowie architekci ze specjalizacją konserwatorską,
- 3) historycy sztuki specjalizujący się w historii architektury,
- 4) architekci i historycy sztuki specjalizujący się w badaniu architektury zabytkowej,
- 5) konserwatorzy zabytkowych elementów tworzących wystrój obiektów architektonicznych, takich jak elementy drewniane, metalowe, ceramiczne, sztukatorskie, którzy nie posiadają tytułów magistra sztuki, ale legitymują się zaświadczeniem wydanym przez wojewódzkiego konserwatora zabytków, potwierdzającym kwalifikacje do wykonywania zawodu konserwatora obiektów zabytkowych,
- 6) dyplomowani chemicy, mikrobiolodzy, petrografowie i inni specjaliści, którzy mają doświadczenie potwierdzone przez wojewódzkich konserwatorów zabytków (stosowne zaświadczenie).

W ramach projektu „Aedifico et Conservo” wykłady i warsztaty w ramach poszczególnych obszarów tematycznych prowadzili (w porządku alfabetycznym):

**Andrzej Cichy** – konserwator, absolwent Wydziału Sztuk Pięknych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (kierunek: Ochrona Dóbr Kultury, spec. konserwatorstwo); były pracownik PP Pracowni Konserwacji Zabytków w Warszawie (m.in. PKDS-zdobnictwo), od 2004 r. pracownik naukowo-techniczny w Zakładzie Konstrukcji i Technologii Wyrobów z Drewna WTD SGGW w Warszawie (m.in. prowadzenie ćwiczenia dot. dokumentacji konserwatorskiej i kosztorysowania prac dla obiektów ruchomych, współprowadzenie ćwiczeń do przedmiotu: historia konstrukcji drewnianych i stolarki architektonicznej); publikacje w „Annals of Warsaw Agricultural University”, „Ochrona Zabytków”.

**Marcin Czeski** – artysta plastyk, tytuł doktora sztuk plastycznych uzyskał na Wydziale Ceramiki i Szkła ASP we Wrocławiu; od 1997 r. tworzy witraże w ramach autorskiej pracowni, zajmuje się także konserwacją i restauracją witraży zabytkowych; w swoim dorobku ma realizacje w kilkudziesięciu obiektach sakralnych.

**Michał Krasucki** – historyk sztuki, absolwent Instytutu Historii Sztuki Uniwersytetu Warszawskiego, doktorant w Instytucie Sztuki PAN; zajmuje się architekturą polską XIX i XX w., a specjalizuje w historii architektury dwudziestolecia międzywojennego; koordynuje prace konserwatorskie prowadzone na terenie pałacu w Guzowie; tworzy wytyczne konserwatorskie do projektów architektonicznych; wykonuje gminne ewidencje obiektów zabytkowych; od 2000 r. działa w Towarzystwie Opieki nad Zabytkami, popularyzując wiedzę o wspólnym dziedzictwie, od 2009 r. prezes Oddziału Warszawskiego Towarzystwa Opieki nad Zabytkami.

**Maciej Mazgaj** – dyplomowany architekt, członek IA (PO/KK/125/06); uprawnienia do wykonywania samodzielnej funkcji technicznej w budownictwie w specjalności architektonicznej obejmującej projektowanie bez ograniczeń uzyskał w czerwcu 2006 r. po złożeniu państwowego egzaminu przed Okręgową Komisją Kwalifikacyjną przy Izbie Architektów; wybrane realizacje i projekty: dwór w Żywcu, założenie dworskie w Winiarach Wilickie, założenie dworsko-folwarczne „Tymawa”, dwór w Farszczycach i in.

**Piotr Grzegorz Mądrach** – dyplomowany konserwator zabytków, rzeczoznawca konserwacji zabytków: Polskiej Izby Artystów Konserwatorów Dzieł Sztuki, Stowarzyszenia Konserwatorów Zabytków, Związku Polskich Artystów Plastyków, od 1991 r. prezes Polskiej Izby Artystów Konserwatorów Dzieł Sztuki, od 1989 r. przewodniczący Sekcji Konserwacji Dzieł Sztuki w Okręgu Warszawskim ZPAP, od 1991 r. członek Ogólnopolskiej Rady Konserwatorów Dzieł Sztuki przy Zarządzie Głównym ZPAP; specjalizuje się w konserwacji dzieł rzeźbiarskich, zabytków architektonicznych, zabytkowych obiektów metalowych; prace konserwatorskie: pomniki nagrobne na Cmentarzu Powązkowskim w Warszawie oraz na innych cmentarzach warszawskich i mazowieckich, konserwacje szeregu zabytkowych obiektów na terenie całego kraju; projekty i programy konserwatorskie, badania konserwatorskie, nadzory, konsultacje, opinie, ekspertyzy; uczestnik misji konserwatorskich w Słowenii (1994), Szwecji (1995), Bułgarii (1999), Austrii i Niemczech (2004); wielokrotnie odznaczany i wyróżniany za działalność na polu ochrony i konserwacji zabytków, w tym m.in. medalem im. Andrzeja Wróblewskiego (1979), Złotą Odznaką za Opiekę nad Zabytkami (2006).

**Sławomir Oleszczuk** – doświadczony artysta-witrażysta i dyplomowany konserwator dzieł sztuki, członek polskiej sekcji technicznej Corpus Vitrearum Medii Aevi, kierownictwo Pracowni Witraże Oleszczuk (od 1989 r.) – wybrane prace: konserwacja średniowiecznych witraży (kościół NMP i Bożego Ciała, Kraków), barokowych (Mauzoleum Piastów, Krzeszów, kościół cysterski w Henrykowie), dziewiętnastowiecznych (Zamek w Malborku); prace prowadzone są przy uwzględnieniu międzynarodowych wytycznych CVMA; propaguje oszklenie ochronne, które jest pierwszym krokiem w stronę skutecznej i długotrwałej ochrony witraży.

**Dr inż. Sławomir Safarzyński** – rzeczoznawca Ministra Kultury i Dziedzictwa Narodowego w zakresie opieki nad zabytkami w dziedzinie rzemiosło artystyczne i sztuka użytkowa, rzeczoznawca Stowarzyszenia Inżynierów Mechaników, rzeczoznawca Stowarzyszenia Konserwatorów Zabytków w dziedzinie konserwacji dzieł sztuki i zabytków; kieruje firmą specjalizującą się w elektrochemii metali szlachetnych; prowadzi badania naukowe z zakresu technologii chemicznych we współpracy z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej,

Instytutem Mechaniki Precyzyjnej, Instytutem Zabytkoznawstwa w Toruniu; wykładał na podyplomowym Studium Konserwacji Zabytków Metalowych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu.

**Prof. dr hab. inż. arch. Jan Tajchman** – inżynier architekt-konserwator i pedagog; pracownik i wykładowca oraz kierownik Studiów Podyplomowych Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa Dziedzictwa Architektonicznego na UMK w Toruniu, były dziekan Wydziału Sztuk Pięknych UMK; były pracownik PP Pracowni Konserwacji Zabytków w Toruniu; w swojej działalności zawodowej szczególną uwagę poświęcił: historii technik budowlanych, problematyce historycznej i konserwatorskiej architektury zabytkowej, zagadnieniom teoretycznym i praktycznym ochrony i konserwacji zabytków architektury; w pracy twórczej poszukuje m.in. nowych form właściwie komponujących się z dawnymi dziełami architektury.

**Władysław Weker** – z wykształcenia metaloznawca, konserwator zabytków metalowych, specjalizujący się w zabytkach archeologicznych, wieloletni pracownik Państwowego Muzeum Archeologicznego w Warszawie; jako konserwator pracował w IRRAP we Francji oraz wielokrotnie na misjach archeologicznych w Egipcie.

## Baza dydaktyczna

Organizator prowadzący kurs zobowiązany jest zapewnić odpowiednią bazę dydaktyczną, dostosowaną do wybranych w ramach projektu do realizacji obszarów tematycznych oraz do liczby osób uczestniczących w szkoleniu.

Baza dydaktyczna projektu „Aedifico et Conservo” oparta została o następujące komponenty (stałe i fakultatywne – w zależności od tematyki poszczególnych zajęć):

1. sala wykładowa Fundacji Hereditas, ul. Marszałkowska 4 lok. 4, wyposażona w stanowiska pracy (krzesła, stoły), sprzęt: rzutnik multimedialny, laptop dla wykładowcy, ekran, 10 laptopów dla uczestników szkolenia zakupionych ze środków EFS w ramach projektu „Aedifico et conservo. Eskalacja jakości kształcenia zawodowego w Polsce” (projektowanie architektoniczne AutoCAD i ArchiCAD), materiały piśmienne dla uczestników,



2. Pałac w Guzowie. Fot. K. Komar-Michalczyk

2. specjalistyczna pracownia kamieniarska Athena Marmor, Warszawa (konserwacja kamienia),
3. pracownia konserwacji metalu Państwowego Muzeum Archeologicznego w Warszawie (konserwacja metalu),
4. pracownia konserwacji drewna Zamku Królewskiego w Warszawie (konserwacja drewna),
5. pracownia architektoniczna Maciej Mazgaj, Warszawa (konserwacja architektury),
6. pracownia konserwacji drewna Tomasz Olszewski, Warszawa,
7. pracownia konserwacji witraży „Witraże” s.c. Tomasz Bieliński, Paweł Przyworski, Tomasz Tuszko, Warszawa (konserwacja szkła / witrażu),
8. Muzeum Powstania Warszawskiego (rewitalizacja architektury postindustrialnej),
9. Gazownia Warszawska (rewitalizacja architektury postindustrialnej),
10. pracownia kamieniarska „Marmury & granity Pamir”, Warszawa (konserwacja kamienia).

## Realizacja zajęć

Organizator szkolenia zapewnić powinien sprawny przebieg zajęć teoretycznych i praktycznych, zgodnie z opracowanym szczegółowym harmonogramem zajęć szkolenia i z zastosowaniem nowoczesnych narzędzi i metod kształcenia:

Liczba uczestników szkolenia może wynosić max 20 osób w grupie. Celem sprawnego przeprowadzenia zajęć w specjalistycznych pracowniach konserwatorskich, a także optymalnego przyswojenia przekazanej wiedzy, uczestnicy mogą być podzieleni na dwie grupy po 10 osób. Zajęcia teoretyczne (wykłady) oraz objazdy terenowe mogą być prowadzone łącznie dla wszystkich uczestników kursu. Szkolenie z projektowania architektonicznego AutoCAD i ArchiCAD prowadzone jest na stanowiskach pracy: 2 osoby przy jednym laptopie (optymalnie: 1 osoba przy jednym laptopie).

Wybrane zajęcia praktyczne powinny odbywać się w specjalistycznych pracowniach konserwatorskich i architektonicznych, a także – dodatkowo – na terenie prowadzonych aktualnie prac konserwatorskich (po uprzednim uzgodnieniu i pod nadzorem odpowiednio umocowanego konserwatora / architekta). W ramach projektu „Aedifico et Conservo. Eskalacja jakości kształcenia zawodowego w Polsce” zrealizowano warsztaty w specjalistycznych pracowniach konserwatorskich i architektonicznych (wymienione w p. Baza dydaktyczna) oraz następujące warsztaty w terenie:

1. Cmentarz Powązkowski w Warszawie – konserwacja kamienia,
2. Warszawa, dzielnica Praga – rewitalizacja zdegradowanych obszarów miejskich, w tym architektury poprzemysłowej; stolarka otworowa (okna, drzwi);
3. Warszawa, dzielnica Śródmieście – konserwacja architektury + konserwacja kamienia (kamienice Śródmieścia).

Uzupełnieniem programu są dwa wyjazdy terenowe, podczas których uczestnicy biorą udział w pracach na terenie aktualnie prowadzonych w regionie realizacji konserwatorskich przy architekturze i wystroju architektonicznym. Wszystkie zajęcia praktyczne zakładają bezpośredni kontakt z obiektem i substancją zabytkową, nauczyciele zapoznają się z głównymi problemami konserwatorskimi, jakie pojawiły się w trakcie prac oraz poznają optymalne metody zapobiegania problemom i najnowsze technologie służące ich pokonywaniu.



- W ramach projektu „Aedifico et Conservo” odbyły się dwa objazdy terenowe:
1. „Architektura rezydencjonalna Mazowsza – konserwacja” – w ramach objazdu przeprowadzono warsztaty na terenie prac konserwatorskich w pałacu w Guzowie, dworze w Tułowicach (odznaczony w 1999 r. medalem Europa Nostra za wzorowo przeprowadzone prace konserwatorskie), odwiedzono pałace w Teresinie i Passie (zagospodarowane na cele społecznie użyteczne, konferencyjne, noclegowe itp.);
  2. „Architektura sakralna Mazowsza – konserwacja” – kościoły w Brochowie i Węgrowie, dodatkowo – pałac/dwór w Liwie.

Warsztaty w terenie stanowią niezbędne uzupełnienie i poszerzenie staży w pracowniach architektonicznych i konserwatorskich, poszerzają umiejętności nauczycieli o praktyczne zastosowania materiałów i poznanych na wykładach metod, ze szczególnym uwzględnieniem nowoczesnych technologii.

Uczestnictwo we wszystkich zajęciach kursu jest obowiązkowe i odnotowane zostaje na imiennej liście obecności uczestników kursu.

## Metody oceny pozyskanej wiedzy

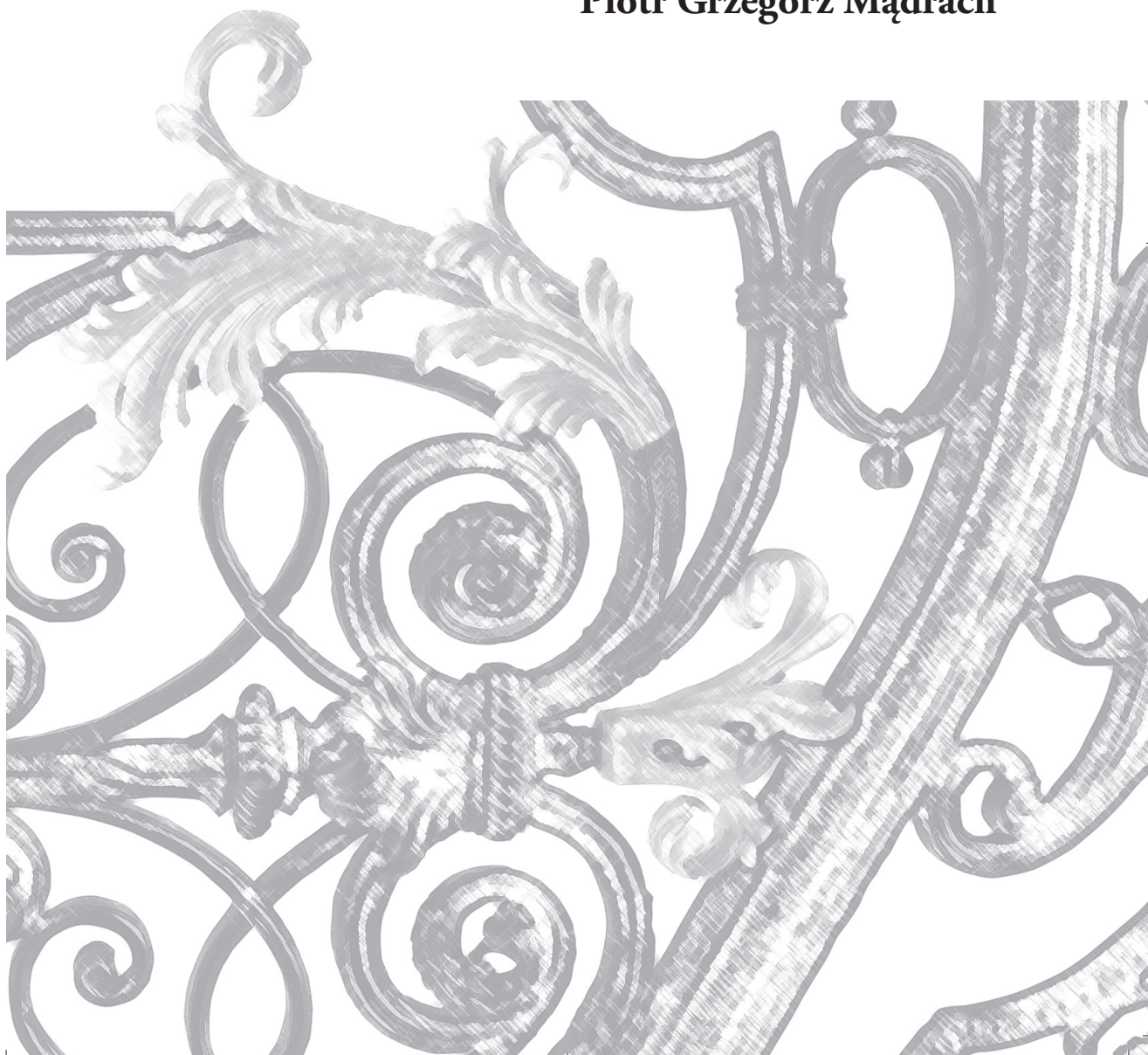
Każdy uczestnik projektu powinien nabyć wiedzę i umiejętności z wszystkich obszarów tematycznych określonych w harmonogramie zajęć. Na początek i na zakończenie każdej części tematycznej projektu prowadzone są testy wiedzy (służą porównaniu wiedzy *ex ante* i po odbyciu szkolenia). Każdy z testów obejmuje co najmniej 5 pytań, w tym w przypadku testu badającego wiedzę *ex ante* trzy pytania mają niski stopień trudności, a dwa są bardziej specjalistyczne. W przypadku testu wiedzy na zakończenie szkolenia z danego obszaru tematycznego wszystkie pytania uwzględniają odpowiednio wyższy stopień trudności i bezpośrednio odnoszą się do materiału przedstawionego na zajęciach. Wyniki testów poszczególnych uczestników odnotowane są w protokole i dołączone są do dokumentacji ewaluacyjnej projektu.

Przykładowe pytania testowe do każdego z wybranych w ramach projektu „Aedifico et conservo” obszarów tematycznych znajdują się na końcu rozdziałów z materiałami specjalistycznymi.



# *Ogólne zasady konserwacji zabytków architektonicznych*

**Piotr Grzegorz Mądrach**





Wśród działań mających na celu ochronę zabytków szczególne miejsce zajmuje wykonawstwo konserwatorskie. Ta specjalizacja sztuk pięknych powstała wskutek potrzeby przywracania świetności zniszczonym zabytkowym przedmiotom, do których ludzie przywiązują się w wyniku odwiecznego dążenia do otaczania się rzeczami pięknymi. Destrukcja dzieł sztuki – powodowana przede wszystkim warunkami naturalnymi, ale jakże często prowokowana przez niewłaściwe działania ludzi – jest nieuchronna.

Współczesny stosunek do ocalałych zabytków na tle ogromu strat, jakie poniosła kultura materialna na przestrzeni wieków, uświadamia nam, że działalność artystów konserwatorów dzieł sztuki znacznie wykracza poza ramy zwykłej dyscypliny plastycznej. Konserwacja dzieł sztuki staje się dziedziną w wyjątkowy sposób użyteczną społecznie, a jako pospołu artystyczna i naukowa – kształtuje się w autonomiczną twórczą specjalizację.

Świadectwem wyodrębniania się każdego samodzielnego kierunku nauki są działania precyzujące zakres, jaki ma on objąć, jak też czynności porządkujące oraz określające zasady, jakim ma podlegać.

Niewątpliwie *sztuka konserwacji* stała się taką dziedziną, chociażby dzięki powstaniu podstawowych dokumentów o randze światowej oraz wielu państwowych, regionalnych oraz środowiskowych regulacji prawnych i etycznych, a także wysoce wyspecjalizowanego szkolnictwa konserwatorskiego.

Jednym z pierwszych dokumentów o randze światowej jest **Karta Ateńska** z 1933 r. Kolejny akt to **Karta Wenecka**, powstała w wyniku obrad II Międzynarodowego Kongresu Architektów i Techników Zabytków w 1964 r. Na bazie tych międzynarodowych dokumentów zredagowano narodowe akty prawne.

W Polsce funkcjonowała – jako jedna z najnowocześniejszych w czasach swego powstawania – **ustawa o ochronie dóbr kultury**, wprowadzona 15 lutego 1962 r. Od 23 lipca 2003 r. do dzisiaj obowiązuje nowy akt o nazwie **ustawa o ochronie zabytków i opiece nad zabytkami**. Do każdej ustawy powstaje każdorazowo wiele rozporządzeń wykonawczych (wydawanych przez Ministra

Kultury) oraz stosowne ustępy **prawa budowlanego**, a w przypadku indywidualnych, twórczych działań konserwatorskich – ustępy ustawy o **prawie autorskim**.

**Dotychczasowa praktyka daje podstawę do sformułowania definicji sztuki konserwacji jako zespołu czynności służących przede wszystkim do zachowaniu i zabezpieczeniu materii zabytkowej przed dalszym niszczeniem.** To proste określenie stosuje się zarówno do zabytków **ruchomych**, jak i **nieruchomych**. Taki podział obiektów zabytkowych, stworzony przez służby konserwatorskie dla ułatwienia ich katalogowania, określa również zakres działania poszczególnych specjalności konserwatorskich.

Konserwacja zabytków jako pojęcie obejmuje bardzo szeroki zakres działań, m.in:

- **restaurację** – praktyczne ujawnianie estetycznej i historycznej wartości zabytku,
- **renowację** – odtworzenie wartości materiałów, z których wykonano obiekt zabytkowy,
- **rekonstrukcję** – wierne odtworzenie brakującego elementu obiektu zabytkowego,
- **rewitalizację** – ponowne powołanie do życia zabytku, przy wprowadzeniu do obiektu nowych funkcji i osadzeniu ich w szerokim kontekście społeczno-gospodarczym,
- **zabiegi zabezpieczające** – różne dla poszczególnych rodzajów obiektów, jednak zawsze kończące praktyczny zakres prac przy obiekcie,
- **profilaktykę konserwatorską** – zespół zabiegów utrzymujących zabytek w dobrej kondycji po przeprowadzeniu procesu konserwatorskiego.

Do działań konserwatorskich zaliczamy również:

- **prace badawcze** w zakresie: historii, historii sztuki, archeologii, chemii, mikrobiologii, geologii, inżynierii budowlanej itp.,
- **prace dokumentacyjne**: opisowe, fotograficzne, fotogrametryczne, rysunkowe, filmowe oraz realizowane metodami cyfrowymi itp.

Konserwacją zabytków można zajmować się w sposób praktyczny oraz teoretyczny.

W Polsce do wykonywania prac konserwatorskich uprawnione są osoby, które ukończyły studia ukierunkowane na manualną konserwację dzieł sztuki (w zakresie dotyczącym zabytków ruchomych oraz wystroju architektonicznego) lub dotyczące konserwacji budownictwa, zespołów urbanistycznych, krajobrazu (czyli dziedzictwa kulturowego nieruchomego). Od 1994 do 2002 r. kwalifikacje do wykonywania prac konserwatorskich potwierdzano stosownymi zaświadczeniami, wydawanymi przez wojewódzkich konserwatorów zabytków. W dziedzinach nieobjętych programem wyższych studiów konserwatorskich kwalifikacje osób posiadających przygotowanie praktyczne z zakresu konserwacji zabytków stwierdzał – tylko na podstawie ich dorobku – wojewódzki konserwator zabytków, który wydawał stosowne zaświadczenie. Dotyczyło to przede wszystkim (w przypadku konserwatorów manualnych) takich specjalizacji, jak konserwacja obiektów metalowych, konserwacja mebli, konserwacja drewna archeologicznego. Zaświadczenia te zachowały ważność, choć od kilku lat nie ma już podstaw prawnych, na bazie których je wydawano.

Należy zaznaczyć, że każde działanie przedsięwzięte dla ochrony obiektu zabytkowego (od prac zabezpieczających aż po konserwację, remont bieżący czy kapitalny) musi być realizowane na podstawie odpowiedniego zezwolenia wojewódzkiego konserwatora zabytków lub miejskiego konserwatora zabytków. Zezwolenie takie jest wydawane z wyraźnym określeniem obiektu, w którym te prace mają być wykonywane, jak też osoby posiadającej stosowne kwalifikacje i imiennie odpowiadającej za przebieg prac.

Służby konserwatorskie są zobowiązane do prowadzenia stałej kontroli nad realizacją prac konserwatorskich przy zabytkach znajdujących się w rejestrze zabytków lub w strefie ochrony konserwatorskiej.

Wśród osób zajmujących się praktyczną konserwacją największa grupa to artyści plastycy konserwatorzy dzieł sztuki. Ich działania, bezpośrednio związane z obiektami zabytkowymi, można określić jako najbardziej modelowe i usystematyzowane ze wszystkich specjalizacji konserwatorskich. Kolejne akapity poświęcone zostaną funkcjonowaniu oraz pracy manualnych konserwatorów zabytków.

Profesjonalne szkolnictwo konserwatorskie w Polsce istnieje i działa od lat 50. XX w. Tytuł magistra sztuki w zakresie konserwacji dzieł sztuki można uzyskać na trzech wyższych uczelniach:

- **Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie**, na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, w czterech specjalizacjach:
  - konserwacji malarstwa na podłożach ruchomych, malarstwa ściennego oraz rzeźby drewnianej polichromowanej,
  - konserwacji obiektów zabytkowych starych druków i grafiki,
  - konserwacji rzeźb kamiennych i elementów architektonicznych,
  - konserwacji tkanin zabytkowych
- **Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie**, na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, w specjalizacjach:
  - konserwacji malowideł ściennych i rzeźby architektonicznej,
  - konserwacji malowideł sztalugowych i rzeźby drewnianej
- **Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu**, w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa. Instytut funkcjonuje w ramach Wydziału Sztuk Pięknych i kształci w zakresie:
  - konserwacji malarstwa i rzeźby polichromowanej,
  - konserwacji papieru i skóry,
  - konserwacji elementów i detali architektonicznych.

W Instytucie prowadzi się również kształcenie na kierunku teoretycznym w zakresie konserwatorstwa i zabytkoznawstwa. Specjalizacja ta przygotowuje kadry do pracy w pracowniach dokumentacji naukowo-historycznej w różnych instytucjach:

- muzeach o profilach historycznych i artystycznych,
- przedsiębiorstwach konserwatorskich,
- ośrodkach badań i dokumentacji zabytków oraz urzędach ochrony zabytków.

Kierunek ten nie daje uprawnień do wykonywania praktycznej konserwacji zabytków.

Celem kształcenia konserwatorskiego na uczelniach wyższych jest przygotowanie do:

- samodzielnej, twórczej pracy konserwatorsko-projektowej,
- rozwiązywania zagadnień technologicznych związanych z umiejętnością doboru odpowiednich metod i środków,
- współpracy w zespołach konserwatorskich z przedstawicielami innych dyscyplin artystycznych, naukowych i technicznych,



– pracy wymagającej odpowiedzialności osobistej i stosowania się do zasad etyki zawodowej.

Studia kształcące artystów plastyków konserwatorów dzieł sztuki obejmują bardzo szeroki zakres zajęć. Począwszy od przedmiotów zupełnie specjalistycznych, takich jak zajęcia praktyczne w zakresie poszczególnych specjalizacji konserwatorskich, aż po kształcenie ogólne, w którym zawierają się:

- studia nad technologią i technikami powstawania dzieł sztuki,
- studia ogólnoplastyczne: malarskie, rysunkowe, rzeźbiarskie, graficzne, tkackie, liternicze, typograficzne,
- studia w zakresie konserwatorskiego materiałoznawstwa historycznego, współczesnego,
- studia w zakresie technik i metod fotograficznych,
- studia chemiczne, mikrobiologiczne, petrograficzne,
- studia w zakresie technik odbioru wizualnego,
- studia w zakresie historii i historii sztuki oraz archeologii,
- nauka języków obcych,
- nauki społeczne.

Programy nauczania na wydziałach konserwacji dzieł sztuki są stale modyfikowane i aktualizowane, zgodnie z potrzebami i wymaganiami stawianymi przez rozwój współczesnej ochrony i konserwacji zabytków. Studia konserwatorskie trwają od pięciu do sześciu lat.

Teoretyczne studia konserwatorskie są prowadzone nie tylko na uczelni toruńskiej, ale również, w odmiennych zakresach, na innych wyższych uczelniach.

W zakresie architektonicznego projektowania i nadzoru budowlanego przy konserwacji budowli zabytkowych kształcą architektów-konserwatorów uczelnie politechniczne na wydziałach architektury, m.in. w Warszawie, Gdańsku, Krakowie, Wrocławiu.

W zakresie konserwacji zieleni kształcenie prowadzi np. warszawska Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego – Akademia Rolnicza. Uczelnia ta ostatnio zorganizowała również kształcenie w zakresie konserwacji drewna zabytkowego.

Istnieje też szkolnictwo konserwatorskie na poziomie szkół średnich: w liceach i technikumach zawodowych, głównie plastycznych i budowlanych. Absolwenci tych szkół uzyskują tytuł renowatora w zakresie np.: sztukatorstwa, ciesielstwa,

kamieniarstwa, kowalstwa, snycerki. Nie uzyskują uprawnień do samodzielnego wykonywania zadań konserwatorskich. W ostatnich jednak latach szkolnictwo konserwatorskie na poziomie średnim w Polsce (w odróżnieniu np. od Niemiec) zanika.

Wykonawstwo konserwatorskie obecnie stało się bardzo popularne. Silnymi ośrodkami konserwatorskimi są w tej chwili uczelnie konserwatorskie: zarówno w zakresie badawczym, jak realizacyjnym. Powstaje wiele firm (przede wszystkim spółek) ogłaszających swoje usługi w zakresie konserwacji dzieł sztuki. Upadł monopol Przedsiębiorstwa Państwowego Pracowni Konserwacji Zabytków. Jego zakłady i pracownie częściowo sprywatyzowały się i działają jako spółki lub zostały zlikwidowane.

Najbardziej rozwinięte (w przypadku konserwacji obiektów ruchomych) jest wykonawstwo indywidualne, bez pośredników narzucających dodatkowe koszty operacyjne. Oczywiście, nie jest ono praktycznie możliwe przy kompleksowych konserwacjach zabytków nieruchomych. Takie zadania konserwatorskie wymagają zaangażowania dużych zespołów z odpowiednim kierownictwem, posiadającym uprawnienia budowlane, jak też ze sprawną koordynacją prac. Wymagania te wynikają z ilości i różnorodności problemów badawczych, konserwatorskich, projektowych, budowlanych, które trzeba bezbłędnie rozwiązywać.

Pod względem prawnym artyści plastycy konserwatorzy dzieł sztuki mogą realizować swoje dzieła konserwatorskie samodzielnie lub w zespołach na podstawie autorskich umów o dzieło. Przy pracy zespołowej musi być ustalona osoba kierownika koordynującego i reprezentującego członków zespołu. W zespołach konserwatorskich mogą działać renowatorzy zabytków jako fachowa pomoc techniczna.

Prawne aspekty realizowania umów o dzieło konserwatorskie regulują: Kodeks Cywilny, ustawa o prawie autorskim i ustawa o ochronie zabytków wraz ze stosownymi szczegółowymi przepisami wykonawczymi. Gdy dzieło konserwatorskie podejmuje firma, odpowiedzialność, kierownictwo i koordynacja działań konserwatorskich musi spoczywać na osobie posiadającej odpowiednie kwalifikacje, potwierdzone przez służby konserwatorskie.

W bezpośrednim, manualnym realizowaniu prac konserwatorskich mogą brać udział wyłącznie dyplomowani konserwatorzy dzieł sztuki. Nie dotyczy to

prac o charakterze rzemieślniczym, przy których wystarczy specjalistyczny konserwatorski nadzór.

Po wstępie, prezentującym uwarunkowania i przygotowania konieczne do rozpoczęcia prac konserwatorskich, przyjrzyjmy się czynnościom, jakie standardowo należy podjąć przed przystąpieniem do wykonywania prac przy obiektach zabytkowych. Dla przejrzystości ukazania cyklu konserwatorskiego skupiono się przede wszystkim na przedstawieniu działań konserwatorów dzieł sztuki przy zabytkach ruchomych.

Do prac konserwatorskich przy obiektach zabytkowych należy przystępować po uzyskaniu wszelkich **zezwoleń** na te prace i dopilnowaniu wszystkich wspomnianych powyżej **formalności prawnych (administracyjnych)**.

Konserwator dzieł sztuki, podejmując dzieło konserwatorskie, przeprowadza najpierw **identyfikację obiektu**. Rozpoczyna się ona od dokładnych oględzin zabytku w celu precyzyjnego określenia jego wyglądu zewnętrznego i stanu konstrukcji. Równoległe należy rozpocząć badania historyczne, archeologiczne oraz badania w zakresie historii sztuki. Dzięki temu ustala się:

- rodzaj obiektu,
- nazwę lub tytuł dzieła,
- pochodzenie,
- dane dotyczące twórców dzieła; w razie niemożności jednoznacznego określenia autora, należy ustalić warsztat lub szkołę, w której dzieło powstało,
- czasu powstania obiektu,
- technik, jakie zastosowano do stworzenia dzieła,
- miejsc, w jakich przechowywano lub eksponowano obiekt,
- określenia materiałów, jakich użyto do realizacji dzieła,
- opisanie kształtów obiektu,
- dokładnego zwymiarowania,
- wykonania opisu ikonograficznego, zawierającego interpretację przedstawień, symboliki, atrybutów oraz kolorystyki.

Niezwykle istotne jest ustalenie jak najdokładniejszej **historii obiektu zabytkowego**. Można to uczynić na podstawie badań stanu obiektu, a także

zapoznania się z materiałami źródłowymi (dokumentami archiwalnymi) i bibliografią, dotyczącą badanego zabytkowego dzieła. Ustalenie losów każdego obiektu poddawanego konserwacji jest niezwykle istotne, gdyż pozwala na precyzyjne określenie przyczyn jego obecnego stanu.

W trakcie tych badań należy przede wszystkim oznaczyć:

- czas stworzenia dzieła, na czyje zamówienie powstało,
- dokumentację dotyczącą jego powstania,
- pierwszych i ewentualnie kolejnych właścicieli,
- miejsca przechowywania lub eksponowania,
- pierwotne lub wtórne przeznaczenie dzieła.

Bardzo ważne jest stwierdzenie, czy przy obiekcie były wykonywane prace naprawcze, konserwatorskie lub działania zmieniające jego wygląd. Należy przy tym określić, kto te prace wykonywał, kiedy zostały przeprowadzone i na czyje zlecenie, a nade wszystko – jaki zakres działań został zrealizowany.

Po czynnościach badawczych, prowadzonych w bibliotekach, archiwach, zbiorach, powracamy do prac, które trzeba wykonać bezpośrednio przy obiekcie. Sporządzamy **szczegółowy opis**, w którym należy uwzględnić:

- opis warunków przechowywania zastanych przed przystąpieniem do prac konserwatorskich,
- określenie zakresu wahań temperatury, którym podlegał obiekt,
- intensywność nasłonecznienia, jakiemu podlegał zabytek,
- opis innych warunków atmosferycznych mających wpływ na kondycję materiałów, z których wykonano obiekt.

Jeżeli powyższe dane są uzyskiwane na podstawie wyników pomiarów prowadzonych przy użyciu specjalistycznej aparatury, to należy ją w opisie dokładnie określić, a wydruki wyników załączyć.

Następnie przystępujemy do najistotniejszej części opisu wstępnego, która wymaga szczególnej staranności i analitycznego podejścia. Wykonujemy **opis stanu zachowania i określenie przyczyn zniszczeń zabytku**. W tej relacji trzeba uwzględnić stan poszczególnych elementów i warstw zabytku, zgodnie z ich układem chronologicznym (czyli odpowiadającym czasowi ich powstania).

Równolegle uwzględnić należy wszystkie rodzaje zniszczeń:

- mechaniczne,

- fizyczne,
- chemiczne,
- biologiczne,
- niestosowne przekształcenia plastyczno-estetyczne.

Należy przy tym odwołać się do przeprowadzonych w tym zakresie badań specjalistycznych i sporządzonych z nich dokumentacji. W wyniku analizy zniszczeń i ich badań, konserwator dzieł sztuki musi ustalić i wyraźnie określić przyczyny, które je spowodowały.

Kolejna, niezwykle ważna czynność, wykonywana jeszcze przed przystąpieniem do pierwszych prac konserwatorskich, to **wstępna dokumentacja fotograficzna** zabytku. Obiekt należy sfotografować przy użyciu profesjonalnej kamery fotograficznej, tj. takiej, która posiada wysokiej klasy optykę oraz szerokie możliwości rejestrowania obrazu. Zabytek musi być utrwalony fotograficznie z każdej strony w widoku ogólnym. Konieczne jest uwiecznienie wszystkich szczegółów prezentujących obraz zniszczeń. Wstępna dokumentacja fotograficzna jest ilustracją do opisu stanu zachowania.

Jeszcze nie tak dawno, choć już w ubiegłym wieku, zalecano w dokumentacji zabytków wykonywanie fotografii wyłącznie na materiałach czarno-białych, na błonach fotograficznych nie mniejszych niż z klatką negatywu o formacie 6 x 6 cm. Obecnie przemija już, intensywnie wypierane przez fotografię cyfrową, fotografowanie na filmowych błonach barwnych. Współczesne wysokiej jakości materiały i technologie fotograficzne dają możliwości i gwarancje wykonywania doskonałych wizualnych rejestracji stanu obiektów zabytkowych.

Nie zmieniły się natomiast zasady wynikające z prawideł rządzących optyką. Do fotografowania obiektów zabytkowych należy używać przede wszystkim obiektywów standardowych dla danego rodzaju kamery (np. dla tradycyjnych lustrzanek: małoobrazkowej – o ogniskowej od 45 do 55 mm, średnioformatowej – od 75 do 80 mm, a nawet niewiele dłuższych, czyli tak zwanych portretowych i o stosownych parametrach dla kamer cyfrowych). Obiektywy te nie deformują linii perspektywy, w którą wpisany jest obiekt. Natomiast bardzo umiejętnie trzeba posługiwać się obiektywami szerokokątnymi (które „wyginają” linie perspektywy) lub obiektywami długoogniskowymi (które „skracają” perspektywę). Obiektywy takie

stosujemy tylko w wyjątkowych wypadkach, kiedy nie ma możliwości wykonania niezbędnego dla nas ujęcia przy użyciu obiektywu standardowego.

Fotografowanie obiektów zabytkowych nie jest łatwym zadaniem. Każde dzieło sztuki jest indywidualną formą przestrzenną, wymagającą odrębnego podejścia. Z reguły profesjonalne fotografowanie wymaga używania dodatkowego sprzętu (poza kamerą fotograficzną): statywów fotograficznych, specjalistycznego oświetlenia: żarowego z sieci energetycznej lub swobodnego błyskowego, filtrów fotograficznych, wzorników skali dla uwidocznienia na fotografii wielkości obiektu, osprzętu do zdjęć makroskopowych, pierścieni, soczewek itp.

Wykonane negatywy muszą być szczegółowo opisywane i starannie przechowywane w albumach. Przy negatywach powinny być umieszczane stykowe „wglądówki” pozytywowe, ułatwiające odnalezienie odpowiedniej klatki negatywu i jej ocenę.

Do dokumentacji konserwatorskiej zalecane jest wykonywanie odbitek fotograficznych w formacie 18 x 24 cm. Jednak dzięki postępowi w jakości technologii fotograficznych dopuszcza się wykonywanie odbitek o formatach mniejszych.

Coraz popularniejsze jest też rejestrowanie dokumentacji fotograficznej na nośniku cyfrowym – płycie CD.

Dokumentację fotograficzną można znacznie rozszerzyć poprzez wykonanie fotografii specjalistycznych, takich jak:

- w **promieniach ultrafioletowych** – wskazujących przemalowania, sygnatury w obrazach malarskich,
- w **promieniach rentgenowskich** – ukazujących grube warstwy, strukturę materiałów, ukryte wewnętrzne wady, elementy znajdujące się wewnątrz obiektu niewidoczne dla oka,
- w **promieniach podczerwieni** – ukazujących głębsze warstwy, np. pod werniksem w obrazach,
- **fotografie termowizyjne** – prezentujące mapę termiczną.

Dla obiektów rzeźbiarskich i architektonicznych niezwykle cenne jest dokumentowanie **metodą fotogrametryczną**. Ten sposób jest godny polecenia z uwagi na bardzo dużą wierność w odwzorowywaniu szczegółów i precyzję wymiarowania zabytku. Metoda ta polega na wykonaniu dwóch stereoskopowych negatywów na niskoczułych materiałach światłoczułych o dużym formacie

negatywu lub wysokiej klasy kamerą cyfrową i przy użyciu specjalnych urządzeń albo komputerów z odpowiednim oprogramowaniem, a następnie przeniesienie danych z tych fotografii (w układzie warstwicowym i w pożądanej skali) na płasko wykreślony rysunek. Dokładność takiego rysunku jest niezwykła.

Przy tworzeniu tak kreślonego opracowania operatorowi musi towarzyszyć konserwator zabytków, który na bieżąco interpretuje konieczność umieszczania każdej linii konturu obiektu. Kamera rejestruje wszystkie elementy znajdujące się na lub przy obiekcie, np. znicz na pomniku nagrobnym. W trakcie wykonywania rysunku fotogrametrycznego nagrobka umieszczenie znicza jest niewskazane. Operator może o tym nie wiedzieć i mechanicznie odwzoruje kształt znicza, fałszując tym oryginalny obraz pomnika nagrobnego.

Przy zabytkach architektonicznych duże zafałszowania obrazu mogą powodować drzewa. Obiekty te należy zatem fotografować wtedy, gdy drzewa nie mają liści. Właśnie takie sytuacje tłumaczą konieczność konsultacji konserwatora zabytków przy tworzeniu rysunków fotogrametrycznych.

W przypadku, gdy nie ma możliwości lub gdy nie stwierdzono konieczności wykonania dokumentacji fotogrametrycznej, trzeba sporządzić bardzo dokładny **rysunek inwentaryzacyjny**. Powinien on być wykonany w odpowiednio czytelnej skali, z podaniem podstawowych wymiarów.

Pożądanymi i dobrze obrazującymi stan obiektu są kolejne rysunki i opisy ukazujące stratygrafię substancji zabytku. W ten sposób, poprzez ukazanie warstw chronologicznych i technologicznych, można przedstawić stan i historię obiektu.

Rysunkami można także przedstawić zakres i wielkość wtórnych rekonstrukcji, uzupełnień i przemalowań, jak również zobrazować wszelkie spękania, rozwarstwienia i inne wady struktury materiału, z którego obiekt został wykonany.

W następnej kolejności przystępujemy do przeprowadzenia szeregu czynności badawczych, które konserwator dzieł sztuki może wykonać samodzielnie (bazując na wiedzy i praktyce zdobytej na studiach akademickich) lub przy współpracy ze specjalistami odpowiednich dziedzin (badania te wymagają pracy w dobrze wyposażonych laboratoriach):

- **badania chemiczne** – określające rodzaje powłok pokrywających obiekt (np. skład powłok malarskich), rodzaje zanieczyszczeń znajdujących się na obiekcie lub w jego warstwach przypowierzchniowych (np. stopień zasolenia kamienia),

- **badania materiałowe** – pozwalające ustalić, z jakich materiałów obiekt został wytworzony,
- **badania strukturalne** – stwierdzające, jaki jest stan materiałów, które składają się na budowę obiektu,
- **badania konstrukcyjne** – w wyniku których poznajemy stan techniczny konstrukcji zabytku,
- **badania mikrobiologiczne** – określające rodzaj i stopień zaatakowania obiektu zabytkowego przez mikroorganizmy,
- **badania petrograficzne** – w przypadku obiektów skonstruowanych z kamieni naturalnych ustalają ich rodzaj i pochodzenie.

Analiza wyników tych badań jest podstawą do sporządzenia wniosków i ustalenia założeń konserwatorskich dotyczących programu prac przy obiekcie. Powinny one zawierać zasadnicze propozycje zabiegów konserwatorskich i określać ich cel, z uwzględnieniem funkcji obiektu oraz programu eksploatacyjnego inwestora (właściciela). Założenia te są podstawą do dyskusji z inwestorem (właścicielem) i służbami konserwatorskimi na temat programu prac konserwatorskich, zawierającego metody postępowania i kolejność zabiegów.

Po wstępnych negocjacjach tworzy się **szczegółowy program prac konserwatorskich**, zawierający wykaz zabiegów uporządkowanych chronologicznie (w punktach), z podaniem celu oraz metod i materiałów zaproponowanych na podstawie wstępnych badań i prób oraz doświadczenia autora konserwatora dzieł sztuki.

Program prac konserwatorskich powinien być zaakceptowany komisyjnie. W ramach prac komisji konserwatorskiej swoje opinie wyrażają przedstawiciele inwestora, rzeczoznawcy do spraw ochrony i konserwacji zabytków, przedstawiciele służb konserwatorskich. Gdy inwestorem nie jest właściciel obiektu, należy tego ostatniego również zaprosić do udziału w posiedzeniach komisji konserwatorskich. W pracach komisji muszą, oczywiście, uczestniczyć autorzy programu prac – twórcy dzieła konserwatorskiego.

Od 1994 r. w Polsce funkcjonuje **system przetargów** w zakresie zamówień publicznych, które mają być realizowane z wykorzystaniem funduszy pochodzących z budżetu państwa przez jednostki gospodarki państwowej. W przypadku prac konserwatorskich system ten reguluje sposób uzyskiwania najkorzystniejszej oferty



cenowej. Nie wyklucza obowiązującego sposobu merytorycznego przygotowania procesu konserwatorskiego. Jednak brak szerokiej społecznej świadomości praw konserwatorskich bardzo często powoduje tworzenie złych dokumentacji przetargowych, które w efekcie prowadzą do niszczenia obiektu zabytkowego.

Po pozytywnym protokołarnym zatwierdzeniu programu działań konserwatorskich i uzyskaniu wszelkich zezwoleń, konserwator dzieł sztuki lub zespół konserwatorów zabytków może przystąpić **do bezpośredniego realizowania prac** przy obiekcie zabytkowym.

Konserwator zabytków jest zobowiązany do prowadzenia dziennika konserwatorskiego od pierwszej chwili kontaktu z obiektem. W dzienniku należy umieszczać w formie opisu:

- rodzaj zabiegów,
- ich kolejność i lokalizację,
- sposób wykonania,
- użyte materiały,
- użyte środki wraz z opisem receptur, nazw fabrycznych lub chemicznych,
- warunki, w jakich wykonywane są zabiegi konserwatorskie,
- przebieg i ustalenia komisji konserwatorskich,
- wyniki badań dodatkowych, wykonywanych w trakcie konserwacji, oceny lub opinie rzeczoznawców i ekspertów.

Zabiegi konserwatorskie przy obiekcie zabytkowym zawsze trzeba rozpocząć od wstępnego, na ogół mechanicznego oczyszczania (z kurzu, luźnych nalotów i nawarstwień) metodą delikatnego omiatania.

Następnie wykonywany jest zabieg wzmocnienia i scalenia osypujących się partii powierzchni i struktury obiektu. Dotyczy to tylko oryginalnych fragmentów obiektu i realizowane jest przez zastosowanie metod chemicznych.

Po zakończeniu tego etapu rozpatrujemy możliwość wykonywania dalszych prac w miejscu eksponowania zabytku lub jego przetransportowanie do pracowni konserwatorskiej. Jest to istotny problem, gdyż działanie w pracowni daje większe i doskonalsze możliwości wykonania zabiegów konserwatorskich, a także często uniezależnienia od warunków atmosferycznych.

Zdarza się jednak, że stan obiektu (jego konstrukcja, wytrzymałość strukturalna, posadowienie) nie zawsze pozwala na demontaż i transport do pracowni.

Problemy związane z transportowaniem obiektu zabytkowego mogą być tak skomplikowane, że jego ratowanie w miejscu przechowywania jest jedynym wyjściem. Zabytek może być tak bardzo zniszczony lub tak trwale posadowiony, że jego poruszenie mogłoby spowodować poważne procesy destrukcyjne.

Na ogół wszelkie działania konserwatorskie dotyczące zabytkowych obiektów architektonicznych muszą być prowadzone w miejscu ich posadowienia. W takiej sytuacji należy stworzyć maksymalnie zbliżone do idealnych warunki pracy wokół obiektu w miejscu jego ekspozycji. Należy, jeżeli obiekt jest stale ekspozycyjny na wolnym powietrzu, skonstruować specjalne osłony, namioty (z ogrzewaniem), odpowiednie rusztowania, zorganizować łatwy dostęp do mediów (wody, elektryczności), przygotować stosowne zaplecze socjalne i magazynowe. Czasami konserwacja niewielkiego pomnika musi być zorganizowana jak solidne zadanie budowlane, z dobrze przygotowanym otoczeniem.

Należy zwrócić szczególną uwagę na prowadzenie prac konserwatorskich przy odpowiednich warunkach atmosferycznych. Korzystny sezon dla takich działań trwa od kwietnia do października. Dlatego przy większych zadaniach konserwatorskich (konserwacja bogato zdobionych elewacji budynków, dużych pomników itp.), które mają być prowadzone w jednym roku kalendarzowym, formalności i wstępne prace dokumentacyjne oraz badawcze należy zrealizować najdalej do końca marca. Umożliwi to rozpoczęcie prac w kwietniu i daje szansę ich zakończenia w październiku.

Po zapewnieniu podstawowych warunków umożliwiających wykonywanie specjalistycznych zabiegów, konserwator rozpoczyna szereg praktycznych działań przy obiekcie. Następuje cykl niezwykle żmudnego, czasochłonnego, precyzyjnego oczyszczania obiektu z warstw wtórnie i szkodliwie pokrywających powierzchnię. Zabiegi te mogą być wykonywane w zależności od stanu i rodzaju zabytku sposobami mechanicznymi lub chemicznymi. Mechanicznie czyścić można ręcznie (przy użyciu delikatnych narzędzi) lub przy zastosowaniu odpowiednich, specjalnie do takich celów konstruowanych urządzeń (np. parownic do czyszczenia gorącą parą pod ciśnieniem, urządzeń do czyszczenia wodą pod ciśnieniem lub odpowiednio dobranym ścierniwem na mokro albo na sucho).

Czyszczenie przy użyciu środków chemicznych jest czynnością wymagającą od konserwatora dzieł sztuki znajomości wszelkich reakcji, jakie zachodzą

w wyniku zetknięcia środków chemicznych z materią zabytku. Dlatego na wszystkich polskich uczelniach konserwatorskich kształcenie w zakresie zagadnień chemicznych jest istotną częścią programu dydaktycznego. Do chemicznych zabiegów czyszczących należy również usuwanie i niszczenie mikroorganizmów biologicznych (pleśni, grzybów, bakterii, glonów, porostów, mchów), które zaatakowały obiekt.

W trakcie czyszczenia usuwa się wszelkie obce i szkodliwe dla zabytkowej substancji nawarstwienia, naloty, nacieki, wadliwe uzupełnienia, nieprawidłowo wykonane lub niszczące pierwotną estetykę przekształcenia.

Gdy wymaga tego materiał, z którego wykonano zabytek, usuwa się z jego struktury substancje szkodliwe, którymi został przeniknięty. Jest to standardowy zabieg stosowany przy oczyszczaniu obiektów z kamieni porowatych, które – w przypadku tych pozostających pod bezpośrednim wpływem warunków atmosferycznych z uwagi na sposób ekspozycji – ulegają takiemu penetrującemu zanieczyszczeniu. Podlegają one przede wszystkim nasyceniu agresywnymi związkami soli oraz innymi, wprowadzanymi przez wodę. Wyprowadzanie związków chemicznych rozpuszczalnych w wodzie wykonuje się na drodze ich swobodnej migracji do rozszerzonego środowiska – poprzez rozpuszczenie w czystej chemicznie wodzie i wyciąganie w trakcie odparowywania do kompresów chłonnych nakładanych na powierzchnię.

Kolejnym ważnym zabiegiem jest **wzmacnianie struktury materiału**, z którego wykonano obiekt zabytkowy, co wykonuje się przy użyciu preparatów chemicznych. Jest to na ogół zabieg długotrwały, przed rozpoczęciem którego obiekt należy dokładnie oczyścić i osuszyć, aby nie utwardzać zabrudzeń. Zabieg ten często wiąże się ze wzmacnianiem lub wręcz z wymianą konstrukcji. Może to być: w przypadku pomnika – wymiana fundamentu, w przypadku obrazu namalowanego na płótnie – wymiana krosna (blejtramu), w przypadku książki – wymiana szycia grzbietu.

Na tym etapie prac konserwatorskich często wyłania się konieczność zajęcia stanowiska wobec problemu dotyczącego wielkości i zakresu ubytków ujawnionych w kompozycji obiektu zabytkowego i planów ich rekonstrukcji. Gdy zakres rekonstrukcji jest niewielki, ich wykonanie nie stanowi wielkiego problemu. Jest to tylko kwestia odpowiedniego dobrania materiałów (które muszą być jak

najbardziej zbliżone do oryginalnych) oraz sprawnej ręki artysty plastyka konserwatora dzieł sztuki, który wykona punktowanie, kitowanie czy podklejanie.

Jeśli zabytek jest mocno zniszczony, a jego wyraz plastyczny utracił czytelność kompozycji i symboliki, należy rozważyć podjęcie wykonania artystycznej rekonstrukcji. Zrekonstruowanie brakujących fragmentów jest o tyle trudnym zadaniem, że wymaga nie tylko umiejętności zrealizowania jej w odpowiednim materiale, ale rzetelnej analizy przekazów archiwalnych ukazujących pierwotny wygląd zabytku. Gdy brakuje jednoznacznego przekazu (fotografii, grafiki, obrazu, rysunku, dokładnego opisu) powstaje pytanie, czy i w jaki sposób wykonać odtworzenia.

Artysta plastyk konserwator dzieł sztuki jest przygotowany do podjęcia każdego wyzwania w zakresie rekonstrukcji. Jednak pełna rekonstrukcja nie zawsze jest pożądana. Niekiedy wskazane są konsultacje z ekspertami. Komisyjna analiza problemu podjęcia lub niepodjęcia prac odtworzeniowych (dokonana przez specjalistów z różnych dziedzin związanych z konserwacją i ochroną zabytków: historyków sztuki, muzealników, historyków, archeologów, technologów) pozwala na uniknięcie błędu.

Końcowymi zabiegami przy ratowaniu obiektu zabytkowego są czynności zabezpieczające powierzchnię przed agresywnością otoczenia. Zabiegi te mogą obejmować:

- werniksowanie – w przypadku obrazów malarskich,
- woskowanie – w przypadku obiektów metalowych, skórzanym, kamiennym,
- hydrofobizację – czyli wykonywanie paroprzepuszczalnej powłoki chroniącej przed wilgocią, stosowanej do obiektów rzeźbiarskich i architektonicznych,
- wykonywanie przepon i zakładanie ochron z materiałów izolujących przed wilgocią w obiektach architektonicznych.

Ten schematyczny opis zabiegów konserwatorskich często bywa rozszerzany przez niespodziewane odkrycia w stanie obiektu, ujawniające się w trakcie prac. Stawiają one konserwatora dzieł sztuki przed nowymi problemami. Takie sytuacje przy zabytkach zdarzają się bardzo często. Proces konserwatorski jest zupełnie nieprzewidywalny. Dlatego każde dzieło konserwatorskie trzeba traktować jako jednostkowe, całkowicie indywidualne zagadnienie.

Końcowy efekt pracy konserwatora dzieł sztuki musi być profesjonalnie

udokumentowany, wizualnie i opisowo. Materiał ten jest ostatecznym dopełnieniem dokumentacji konserwatorskiej, wykonywanej w trakcie procesu konserwatorskiego. Opracowanie dokumentacyjne powinno się wykonywać w co najmniej trzech egzemplarzach:

- dla inwestora,
- do archiwum wojewódzkiego konserwatora zabytków,
- dla wykonawcy.

Przy podejmowaniu twórczego konserwatorskiego opracowania dzieła sztuki, duchowym przewodnikiem artysty konserwatora musi być etyka konserwatorska. Dwa lata temu, po długich dyskusjach w środowisku artystów plastyków konserwatorów dzieł sztuki zrzeszonych w Związku Polskich Artystów Plastyków, udało się stworzyć zbiór zasad postępowania konserwatorskiego. Tak długie przygotowywanie tego aktu nie wynikało z braku przemyśleń czy niesprawności konserwatorów zabytków, ale ze złożoności problemów występujących w tak młodej dyscyplinie, jaką jest profesjonalna konserwacja zabytków. Uprzedni brak takiego opracowania nie świadczył o tym, że zasad tych nie głoszono i że nie funkcjonowały one w praktyce. Na polskich uczelniach wiele czasu poświęcało i poświęca się zasadom etycznego działania konserwatorskiego. Cały tok studiów nasycony jest atmosferą atencjonalnego podchodzenia do ratowania i ochrony zabytków.

Etyka konserwatorska zawiera się w następujących stwierdzeniach, warunkujących działania konserwatorskie:

- istotą konserwacji dzieł sztuki jest zespół czynności, służących bezpośrednio zachowaniu dobra kultury,
- przedmiotem działań konserwatorskich jest materialne dzieło człowieka, obdarzone przez niego w akcie intencyjnym i w bezpośrednim działaniu wartościami artystycznymi,
- status artysty konserwatora dzieł sztuki stanowi go twórcą przygotowanym i uprawnionym do utrwalenia zabytkowej materii i wykreowania nowych, technologicznych plastycznych dzieł sztuki,
- działania konserwatorskie są zespołem zabiegów utrzymujących trwałość przedmiotu artystycznego oraz przywracających jego pierwotne walory techniczne i artystyczne,

- artysta konserwator zabytków musi przede wszystkim służebnie apróbować artystyczne walory opracowywanego dzieła sztuki na podstawie zasad dotyczących postępowania konserwatorskiego, bez względu na własne upodobania,
- społeczne aspekty działalności konserwatorskiej warunkują działalność artysty plastyka konserwatora dzieł sztuki.

Artyści plastycy konserwatorzy dzieł sztuki na niwie zawodowej integrują się i organizują przez skupianie się w zrzeszeniach zawodowych. W Polsce funkcjonuje kilka takich związków o charakterze ogólnopolskim, są to: sekcje konserwatorskie w Związku Polskich Artystów Plastyków oraz Stowarzyszenie Konserwatorów Zabytków, Polska Izba Artystów Konserwatorów Dzieł Sztuki, Stowarzyszenie Konserwatorów Muzealnych. Funkcjonują też organizacje regionalne, np. Wielkopolskie Stowarzyszenie Konserwatorów.

Działanie na rzecz praw zawodowych i socjalnych oraz popularyzowania oraz poszerzania profesjonalnej wiedzy są znacznie efektywniejsze, gdy realizuje się je w zespole, przy pomocy prężnego zrzeszenia. Znalazło to wydzźwięk szczególne w obecnych warunkach politycznej i gospodarczej transformacji kraju. Artyści plastycy konserwatorzy dzieł sztuki działający w zorganizowanych gronach mają ułatwiony, szybki kontakt z ciągle zmieniającymi się przepisami prawnymi (finansowymi, fiskalnymi, administracyjnymi). Pomaga to w sprawnym i poprawnym (od strony prawnej) przygotowaniu zadania konserwatorskiego, w tym przede wszystkim w opracowywaniu kosztorysów prac konserwatorskich. Do 1990 r. zasady i stawki wynagradzania artystów plastyków konserwatorów dzieł sztuki określone były przez Radę Ministrów i obligatoryjnie obowiązywały zarówno inwestorów, jak i wykonawców. Z nastaniem wolnego rynku zasady te uchylono. Podstawową formą wyceny stała się cena umowna, a kalkulacje można sporządzać na bazie zbiorów zasad kosztorysowania sporządzonych przez Polską Izbę Artystów Konserwatorów Dzieł Sztuki czy Sekocenbud.

Zagadnienie **kosztów prac konserwatorskich** dopełnia całości problematyki wykonywania konserwacji zabytków. Bez realnego finansowania dzieła konserwatorskiego, z uwzględnieniem ciężkiej i nierzadko skomplikowanej pracy artystów plastyków konserwatorów dzieł sztuki oraz możliwości zastosowania

najdoskonalszych metod i materiałów, nie ma szans na wykonanie prawidłowej, zgodnej ze sztuką, konserwacji obiektu zabytkowego.

Nie trzeba przypominać, że działanie konserwatora zabytków powinno być systematycznie wzbogacane o najnowszą wiedzę na temat materiałów i technologii przeznaczonych do konserwacji zabytków. Służą temu różnego rodzaju spotkania, organizowane przez środowisko konserwatorskie i producentów materiałów konserwatorskich. Odczyty, sesje, sympozja, targi, warsztaty organizowane są od lat, przede wszystkim w skupiskach akademickich. Spotkania takie organizuje akademickie środowisko w Toruniu, stowarzyszeniowe środowisko w Warszawie (coroczne spotkania Sztuka Konserwacji), akademickie środowisko w Krakowie (Europejska Giełda Informacji Renowacyjnej) oraz – na mniejszą skalę – konserwatorzy w Katowicach, Poznaniu, Szczecinie, Gdańsku, Bydgoszczy, na Podkarpaciu.

W powyższym tekście świadomie nie podjąłem się opisanie szczegółowych środków i metod, którymi realizuje się zadania konserwatorskie. Podzielałam zdanie jednego z najwybitniejszych polskich konserwatorów, profesora Bohdana Marconiego, który był przeciwny, mimo ogromnych nalegań, stworzeniu podręcznika konserwatorskiego. Uważał, że problemy, które napotykał w dziedzinie konserwacji dzieł sztuki, są zbyt skomplikowane, aby móc je omówić w jednej, choćby jak najgrubszej książce. Obawiał się, że materiał taki może być wykorzystany przez nieprzygotowane osoby, a ich nieprofesjonalne działania mogłyby przynieść zabytkom niepowetowane szkody.

Na podsumowanie należy stwierdzić, że sztuka konserwacji jest niezwykle ciekawym połączeniem twórczej kreatywności konserwatorów zabytków z analitycznym, naukowym podejściem do dzieł konserwatorskich. Staje się przez to dziedziną budzącą coraz większe zainteresowanie społeczne i nauką systematycznie podnoszącą swoją rangę. Wyraźnym tego symptomem jest coraz lepszy stan otaczających nas zabytków.

## **Organizacja ochrony zabytków w Polsce**

W Polsce od lat 20. XX w. funkcjonuje system administracyjnej ochrony zabytków, opierający się głównie na działaniach wojewódzkich i miejskich

konserwatorów zabytków. Układ ten przechodził różne reformy, zachowując jednak ten podstawowy model.

W latach 90. XX w., w początkach transformacji ustrojowej, stworzono chyba najlepszy – jak dotąd – system organizacji ochrony zabytków. Funkcjonowała wówczas, z wielkim powodzeniem, scentralizowana Państwowa Służba Ochrony Zabytków. Na jej czele stał Generalny Konserwator Zabytków, któremu podlegali bezpośrednio wszyscy wojewódzcy konserwatorzy zabytków, a pośrednio – miejscy konserwatorzy zabytków lub ich terenowi samorządowi odpowiednicy. Taka struktura działała sprawnie i – co ważne w przypadku zabytków – szybko. Niestety, trwało to krótko, bo tylko do 1995 r., kiedy to – w wyniku politycznych rozgrywek i pod hasłem decentralizacji administracji państwowej – zlikwidowano PSOZ. Podmioty aktualnie odpowiedzialne za ochronę dziedzictwa to:

- Ministerstwo Kultury i Dziedzictwa Narodowego,
- Narodowy Instytut Dziedzictwa (do niedawna: Krajowy Ośrodek Badań i Dokumentacji Zabytków),
- Ośrodek Ochrony Zbiorów Publicznych,
- wojewódzkie urzędy ochrony zabytków,
- organizacje pozarządowe.

W imieniu Ministra Kultury i Dziedzictwa Narodowego obowiązki w zakresie opieki nad zabytkami wypełnia Generalny Konserwator Zabytków, w randze Dyrektora Departamentu. Nie ma on jednak bezpośredniego przełożenia na wojewódzkich konserwatorów zabytków, którzy są podlegli wojewodom. Miejscy konserwatorzy zabytków podlegają wyłącznie prezydentom miast. Na niższych szczeblach administracji konserwatorskiej jest analogicznie. System scentralizowanej, sprawnej i szybkiej służby konserwatorskiej rozpadł się. Urzędnicy konserwatorscy często ulegają wobec silnych, partykularnych interesów regionalnych instancji samorządowych, które mają nad nimi pełną władzę.

## **Katalogowanie zabytków**

Jednym z obowiązków służb konserwatorskich, wynikających z działania aktów prawnych, jest klasyfikacja zabytków i ich rejestracja.



W Polsce funkcjonują:

- *rejestr zabytków*, w który wpisywane są najcenniejsze zabytki nieruchome i ruchome,
- *ewidencja zabytków*, w której znajdują się obiekty lub zespoły zabytkowe szczególnie cenne,
- *strefy ochrony zabytków*, dotyczące przede wszystkim wartościowych pod względem artystycznym i historycznym zespołów urbanistycznych.

Dla każdego ujętego w powyższych katalogach obiektu sporządza się tzw. białą kartę, czyli kartę ewidencyjną zabytku. Poniżej przedstawiamy instrukcję przygotowania takiej karty, opracowaną przez Krajowy Ośrodek Badań i Dokumentacji Zabytków (ob. Narodowy Instytut Dziedzictwa).

## **I. INSTRUKCJA OPRACOWANIA KARTY EWIDENCYJNEJ ZABYTEKU NIERUCHOMEGO**

Obowiązkiem społeczeństwa jest ochrona i zachowanie dziedzictwa kulturowego. Podstawą wszelkiej ochrony jest rozpoznanie i dokumentowanie zabytków architektury i budownictwa, zabytkowych cmentarzy, parków, zespołów urbanistycznych i ruralistycznych. Dlatego jest to jedno z kluczowych zadań nie tylko służb konserwatorskich.

Bez wiedzy o zasobie i stanie zachowania dziedzictwa kulturowego nie jest możliwe właściwe działanie służb konserwatorskich. Podstawą tej wiedzy jest ewidencja i dokumentacja zabytków, którą należy traktować jako pracę ciągłą, systematyczną, planowo rozłożoną na kolejne lata. Obowiązek jej prowadzenia nakładają na wojewódzkich konserwatorów zabytków i ich delegatury: ustawa o ochronie zabytków i opiece nad zabytkami z dnia 23 lipca 2003 r. (Dz.U. Nr 162 z 17.09.2003) oraz rozporządzenie Ministra Kultury w sprawie prowadzenia rejestru zabytków, krajowej, wojewódzkiej i gminnej ewidencji zabytków oraz krajowego wykazu zabytków skradzionych lub wywiezionych za granicę niezgodnie z prawem, z dnia 14 maja 2004 r. (Dz.U. Nr 124 poz. 1305).

Karta ewidencyjna, tzw. biała, powstała w Ośrodku Dokumentacji Zabytków w 1975 r. i do dziś stanowi wzór obowiązujący. W 1983 r., równoległe z modyfikacją karty, polegającą głównie na rozplanowaniu rubryk, opracowano

rozszerzoną instrukcją jej wypełniania i wydano w formie broszury. W 2008 r. uaktualniono wzór karty ewidencyjnej i instrukcję opracowania kart ewidencyjnych zabytków architektury i budownictwa, mając na uwadze zmiany administracyjne kraju (dodano powiaty), powstanie Krajowego Ośrodka Badań i Dokumentacji Zabytków (zmiany na pierwszej stronie karty) oraz zmiany standardów technicznych wypełniania karty.

## II. CEL EWIDENCJI

Ewidencja zabytków to uporządkowany zbiór wykonanych według jednolitych wzorów opracowań, zawierających podstawowe informacje o obiektach zabytkowych. Ewidencja zawiera: dane administracyjne i adresowe, rys historyczny, opis obiektu, fotografie i plany. Są to teczki miast, karty ewidencyjne architektury i budownictwa, ewidencje zabytkowej zieleni, karty cmentarzy i karty adresowe. Ewidencja obejmuje pojedyncze obiekty architektoniczne, zespoły budowlane (np. folwarki), zespoły urbanistyczne i ruralistyczne, zabytkowe parki i cmentarze.

Podstawowym celem ewidencji jest zebranie i opracowanie istotnych informacji o obiektach zabytkowych, koniecznych do prowadzenia planowej polityki i działalności konserwatorskiej.

Etapami jego realizacji są:

1. rozpoznanie obiektów zabytkowych w terenie,
2. zebranie i opracowanie podstawowych informacji merytorycznych o obiektach zabytkowych,
3. zebranie informacji administracyjno-adresowych,
4. udokumentowanie stanu zachowania,
5. tworzenie opracowań dla obiektów zagrożonych rozbiórką, destrukcją lub gruntowną przebudową,
6. monitoring obiektów zabytkowych.

Rzetelnie opracowana ewidencja umożliwia prowadzenie planowej polityki konserwatorskiej w zakresie:

1. wpisów do rejestru zabytków,

2. współpracy konserwatora przy opracowywaniu planów zagospodarowania przestrzennego,
3. prac remontowo-budowlanych,
4. dofinansowania prac konserwatorskich,
5. przygotowywania szczegółowej dokumentacji wybranych obiektów zabytkowych,
6. tworzenia zbioru informacji o zabytkach na określonym terenie (gmina, powiat, województwo).

Ewidencja ułatwia również podejmowanie szybkich decyzji w sprawach interwencyjnych. W wielu wypadkach karta ewidencyjna jest jedynym zbiorem informacji o zabytku, w związku z czym rzetelność opracowania ma istotne znaczenie.

### III. ZAKRES EWIDENCJI

Ewidencja zabytków architektury i budownictwa prowadzona na białych kartach obejmuje przede wszystkim obiekty do tej pory nią nieobjęte. Karty opracowuje się również dla obiektów uprzednio zewidencjonowanych, ale wymagających weryfikacji danych zawartych w starszej ewidencji (karty zielone i karty białe).

Przy wyborze obiektów podlegających ewidencji należy pamiętać o ustalonych zasadach i zakładać karty ewidencyjne w następującej kolejności:

- a) dla obiektów aktualnie wpisywanych do rejestru zabytków,
- b) dla obiektów wpisanych do rejestru zabytków, a będących w bardzo złym stanie technicznym, zagrożonych rozbiórką lub gruntowną przebudową,
- c) dla obiektów wpisanych do rejestru zabytków w ubiegłych latach, a dotychczas niewprowadzonych do ewidencji,
- d) dla obiektów wpisanych do rejestru zabytków, a posiadających karty tzw. zielone,
- e) dla pozostałych obiektów, z uwzględnieniem ich wartości i wytyczonego planu działań konserwatorskich na danym terenie.

Do wypełnionej karty białej można załączyć – jako dodatkową – inną kartę ewidencyjną, o ile była wcześniej założona, tj. kartę zieloną lub stosowaną dawniej – lokalną.

## IV. ZASADY SPORZĄDZANIA KARTY EWIDENCYJNEJ

Karta ewidencyjna zabytków architektury i budownictwa składa się z:

- karty podstawowej, czterostronicowej, podzielonej na 27 pól (rubryk), zawierających pełną informację o opracowanym obiekcie,
- wkładki dwustronicowej, przeznaczonej do umieszczenia zdjęć, rysunków, informacji niemieszczących się na karcie; wkładki należy oznaczać kolejnymi numerami.

Przy wypełnianiu karty należy posługiwać się stylem zwięzłym i jasnym. Należy precyzyjnie określić funkcje obiektu, formy i elementy architektoniczne, rodzaj materiału i konstrukcji – zgodnie z obowiązującą terminologią.

Karty ewidencyjne zabytków obligatoryjnie wykonuje się w dwóch egzemplarzach: jeden dla Narodowego Instytutu Dziedzictwa w Warszawie, drugi – dla wojewódzkiego konserwatora zabytków. Umieszczona w rubryce nr 25 adnotacja *Karta po wypełnieniu podlega ochronie na podstawie prawa autorskiego* oznacza, że osoby wykorzystujące informacje zawarte w karcie są zobowiązane powołać się na autora karty.

### 1. Pierwsza strona karty

#### **Poz. 1. obiekt**

- określić rodzaj obiektu zabytkowego z podaniem jego nazwy własnej lub nazwy tradycyjnej,
- nazwę obiektu pisać wersalikami, np.: ZAMEK, DWÓR OBRONNY, KOŚCIÓŁ PAR. P.W. ŚW. ANTONIEGO,
- w przypadku zmiany funkcji obiektu na pierwszym miejscu podać funkcję pierwotną, na drugim – obecną, np.: ZAJAZD, ob. poczta, DWÓR, ob. szkoła (nie należy pisać: d. zajazd, ob. szkoła, d. dwór, ob. dom),
- w przypadku, gdy obiekt jest elementem integralnego zespołu budowlanego należy podać jego nazwę, np.: TKALNIA w zespole fabrycznym, DZWONNICA w zespole kościoła par. p.w. św. Antoniego, STODOŁA w zespole folwarcznym,
- przy zabytkach sakralnych podać wezwanie i rangę kościoła, np. parafialny,

- filialny, kolegiacki, klasztorny itp.,
- w przypadku zmiany wyznania, wezwania lub rangi kościoła należy podać na pierwszym miejscu określenie pierwotne, na drugim miejscu obecne, np. KOŚCIÓŁ EWANGELICKI, ob. rzym.-kat. par. p.w. św. Anny, KOŚCIÓŁ KLASZTORNY KARMELITÓW P.W. ŚW. JÓZEFA, ob. par. p.w. św. Antoniego Padewskiego,
  - do budynków mieszkalnych stosować określenie zgodne z funkcją i formą architektoniczną, tj. dom, chałupa, kamienica, willa. Na drugim miejscu podać nazwę własną obiektu, np. KAMIENICA „POD ORŁEM”, WILLA „MARIA”,
  - w przypadku budownictwa wiejskiego podawać: numer gospodarstwa, a w przypadku stosunkowo niedawnej zmiany numeracji podać w nawiasie poprzedni numer, np. ZAGRODA NR 83 (d. 79); należy podać również ewentualną miejscową nazwę części wsi, przysiółka itp., np.: DOM (CHAŁUPA) NR 22 „ZA RZEKĄ”, STODOŁA w zagrodzie Nr 84 „NA JAŚKOWYM POLU”,
  - w przypadku obiektów przemysłowych i gospodarczych należy zwrócić uwagę na ścisłe określenie funkcji, tzn. pisać TKALNIA, WALCOWNIA, CHLEW, OBORA, STODOŁA, a określenia – „budynek przemysłowy”, „budynek produkcyjny”, „budynek gospodarczy” stosować tylko wtedy, gdy nie można ustalić ścisłej funkcji.

### **Poz. 2. czas powstania**

- podać rok lub lata budowy oraz istotnych przebudów obiektu,
- w przypadku braku pewnych, sprawdzonych danych o dacie powstania obiektu należy określić ją w przybliżeniu, np. k. XV w., pocz. XVII w., poł. XVIII w., XVIII/XIX w., 1 ćw. XIX w., l. 30. XX w.,
- w rubryce tej należy ograniczyć informacje do najistotniejszych dat,
- należy podawać wyłącznie daty dotyczące aktualnie istniejącego obiektu.

### **Poz. 3. miejscowość**

Aktualna nazwa miejscowości napisana wersalikami drukiem rozstrzelonym; należy zwracać uwagę na poprawne podanie nazw, zgodnie z urzędowym spisem miejscowości.

**Poz. 4. adres**

- podać dokładny, sprawdzony w terenie adres, tj. aktualną nazwę ulicy i aktualny numer budynku,
- w przypadku stosunkowo niedawnej zmiany nazwy ulicy podać w nawiasie nazwę poprzednią, to samo dotyczy zmiany numeru budynku,
- przy obiektach nieposiadających adresu (kaplice, wiatraki, zagrody) zwięźle opisać ich położenie w stosunku do sieci drogowej, wodnej lub najbliższej miejscowości,
- w oznaczonym miejscu wpisać numer ewidencyjny działki i numer księgi wieczystej.

**Poz. 5. przynależność administracyjna**

- Nazwę województwa, powiatu i gminy podać zgodnie z obowiązującym od 1.01.1999 r. podziałem administracyjnym kraju,
- nazwa województwa w formie przymiotnikowej, np. mazowieckie,
  - nazwa powiatu w formie przymiotnikowej, np. jeleniogórski,
  - nazwa gminy w formie rzeczownikowej w mianowniku, np. Radziejowice.

**Poz. 6. poprzednie nazwy miejscowości**

- podać nazwy sprzed 1945 r. – dotyczy to przede wszystkim miejscowości położonych na zachodnich i północnych obszarach kraju,
- wszystkie nazwy historyczne (dawne nazwy występujące w historiografii), zwracając szczególną uwagę na ich zmiany w XX w.,
- nazwy niemieckie, zwracając uwagę na ich zmiany,
- podać nazwy po 1945 r. – o ile były zmieniane,
- o ile to możliwe podać (przynajmniej w przybliżeniu) datę zmiany nazwy,
- w uzasadnionych wypadkach podać również nazwę potocznie używaną przez miejscową ludność.

**Poz. 7. przynależność administracyjna przed 1.01.1999 r.**

- podać nazwę dawnego województwa, np. zielonogórskie,
- podać jej nazwę, np. Mława.

**Poz. 8. właściciel i jego adres**

- podać sprawdzone aktualne dane,
- w przypadku instytucji podać pełną nazwę oraz adres,
- w przypadku osoby fizycznej podać imię, nazwisko i dokładny adres; jeżeli właścicieli jest kilku, podać dane dotyczące każdego z nich (na wskazanej w rubryce wkładce),
- dopuszcza się niepodawanie danych osoby fizycznej, wtedy w rubryce wpisać „własność prywatna”.

**Poz. 9. użytkownik i jego adres**

- podać sprawdzone aktualne dane,
- w przypadku instytucji podać pełną nazwę oraz adres,
- w przypadku osoby fizycznej podać imię, nazwisko i dokładny adres; jeżeli właścicieli jest kilku, podać dane dotyczące każdego z nich (na wskazanej w rubryce wkładce),
- dopuszcza się niepodawanie danych osoby fizycznej, wtedy w rubryce wpisać „własność prywatna”.

**Poz. 10. rejestr zabytków**

- obowiązkowo sprawdzić i podać dokładny numer i pełną datę wpisu obiektu do rejestru zabytków,
- rejestr jest dostępny u wojewódzkich konserwatorów zabytków oraz na stronie internetowej Krajowego Ośrodka Badań i Dokumentacji Zabytków (ob. Narodowy Instytut Dziedzictwa): [www.kobidz.pl](http://www.kobidz.pl).

**Poz. 11. zdjęcia, plan sytuacyjny, rzuty**

- jest to czołowa strona ilustracyjna karty, powinna więc zawierać elementy, które w sposób jednoznaczny i szybki pozwolą na identyfikację oraz wstępną charakterystykę obiektu, zatem w tej rubryce należy umieścić:
  - a) jedno zdjęcie przedstawiające obiekt w ujęciu najbardziej charakterystycznym,
  - b) rzut poziomy pierwszej kondygnacji,
  - c) plan orientacyjny,

d) plan sytuacyjny,

– rubryka ta powinna być wykorzystana maksymalnie, ale z zachowaniem pewnych zasad estetycznych:

– ilustracje nie mogą zachodzić jedna na drugą,

– ilustracje nie powinny przylegać do zewnętrznych krawędzi karty,

W celu utrzymania jednolitości kart i czytelności rubryk należy dążyć do umieszczenia zdjęć i planów w następującej kolejności:

– w górnej części rubryki od strony lewej – zdjęcie,

– w dolnej kolejno od lewej – rzut, plan orientacyjny, plan sytuacyjny (dwa ostatnie elementy mogą zostać przesunięte wyżej – na miejsce drugiego zdjęcia),

– w przypadku gdy część wymienionego materiału ilustracyjnego nie mieści się w tej rubryce, należy przenieść ją na wkładkę, z tym że na pierwszej stronie karty obowiązkowo muszą znaleźć się: co najmniej jedno zdjęcie, rzut poziomy, plan orientacyjny.

## OBJAŚNIENIA DOTYCZĄCE MATERIAŁU ILUSTRACYJNEGO

### 1. zdjęcia

a) zdjęcia obiektu powinny ukazywać:

– wszystkie widoczne elewacje,

– ciekawsze wnętrza,

– detal architektoniczny i wyposażenie związane z architekturą, jak: klatki schodowe, ciekawszą stolarkę okienną i drzwiową, piece (w wypadku kościołów – bez ukazywania wszystkich elementów wystroju i wyposażenia),

– ujęcia obiektu nie mogą się powtarzać

b) odbitki fotograficzne (kolorowe lub czarno-białe) powinny być wykonane na błyszczącym papierze w formacie minimum 7,5 x 10,5 cm,

c) dopuszcza się skany lub wydruki z aparatu cyfrowego o jakości i formacie odpowiadającym zdjęciom fotograficznym,

d) niedopuszczalne są wydruki zdjęć z drukarki atramentowej,

e) zdjęcia należy podpisać, tj. umieścić krótką informację – pod lub obok – co przedstawiają, np.: elewacja boczna pn., wieża zach., fragment więźby dachowej, piec w sali pn. na piętrze itp.,



- f) dopuszczalne jest również oznaczenie zdjęć numerami i zamieszczenie ich opisu na osobnej wkładce.

## 2. rzuty

- a) obowiązkowo należy załączyć rzut pierwszej kondygnacji (przyziemia) budynku; w uzasadnionych przypadkach, gdy między pierwszą a drugą kondygnacją występują zasadnicze różnice (np. parter silnie przebudowany), zamieścić rzuty pierwszej i drugiej kondygnacji lub tylko drugiej,
- b) rzut budynku w skali 1:100, 1:200, 1:400, 1:600 (w wypadku budynków bardzo małych lub bardzo dużych można stosować skalę 1:20, 1:50, 1:800),
- c) rzut powinien być:
- wierny,
  - nieodręczny
- d) na rysunku należy zachować zróżnicowanie grubości ścian, szerokości otworów i odstępów między nimi,
- e) powinien mieć zaznaczone rodzaje sklepień, a w przypadku stropów drewnianych – osie belek z wyodrębnieniem podciągów (sosrębów), schody,
- f) ściany na rzutach obiektów murowanych powinny być zaczernione, natomiast rzuty obiektów drewnianych (szkieletowych) powinny być narysowane dwiema kreskami z zaznaczeniem belek,
- g) na rzucie powinny być zaznaczone:
- główne linie wymiarowe, tj. długość i szerokość budynku; przy skomplikowanym planie skrzydła, ryzality, dobudówki itp. – również powinny być zwymiarowane,
  - skala liniowa,
  - kierunek północy,
  - określenie pomieszczeń – jeśli ich charakter nie wynika z rysunku lub wymaga tego powiązanie z opisem
- h) obok rysunku podać wysokość budynku (do kalenicy lub do gzymsu), względnie jego poszczególnych części.

**3. plan orientacyjny** – reprodukcja z mapy bądź planu w skali od 1:5000 do 1:25000, obejmujący miejscowość lub jej część, z zaznaczeniem strzałką lub

przez obwiedzenie miejsca, w którym znajduje się obiekt. W celu ułatwienia orientacji wycinek planu powinien obejmować taką część miasta, w której znajdują się obiekty charakterystyczne lub główne ciągi komunikacyjne, np. ratusz, kościół parafialny, rynek, główna ulica, dworzec PKP itp.

**4. plan sytuacyjny** – w skali 1:250, 1:500 lub 1:1000 (dopuszcza się skalę przybliżoną) obejmuje teren związany z ewidencjonowanym budynkiem, np. park, cmentarz przykościelny, zagroda wiejska, działka budowlana. Ukazuje położenie obiektu w stosunku do otaczającej zabudowy, ulic, dróg, drózek, wód; otaczającą zielenią, itp. Na planie sytuacyjnym należy zaznaczyć strzałkę oznaczającą północ, skalę liniową, legendę (opis narysowanych budynków).

**5. przekroje** – wzdłużny lub poprzeczny, ukazujące charakterystyczne rozwiązania przestrzenne i konstrukcyjne, umieszczać tylko w uzasadnionych wypadkach, o ile wymaga tego rodzaj obiektu (np. budownictwo ludowe i przemysłowe, wieże, drewniane dzwonnice, wiatraki itp.).

Wszystkie plany powinny być wykonane w formie odbitek kserograficznych lub wydruków. Rzuty budynków przykleja się z zasady w ten sposób, aby wejście główne do budynku było u dołu (o ile pozwala na to forma i rozmiar rysunku), a plan orientacyjny i sytuacyjny tak, aby strona północna była u góry.

**6. inne materiały ilustracyjne** – do karty ewidencyjnej można dołączyć kopie planów archiwalnych, ikonografię itp.

## 2. Druga strona karty: poz. 12 i 13

### Poz. 12. autorzy, historia obiektu, określenia stylu

– krótka historia obiektu od chwili powstania; o ile to możliwe wymienić kolejnych właścicieli oraz opisać zmiany funkcji obiektu, a także rozbudowy, przebudowy, remonty i konserwacje. W miarę możliwości należy określić autorów projektów i wykonawców prac, koncentrując się na strukturze budowlanej,

- wskazane jest krótkie omówienie dziejów obiektu w kontekście historii miasta lub regionu, należy jednak pamiętać, że omawiamy dzieje budowli, a nie miejscowości,
- obowiązkowo należy omówić najnowsze dzieje obiektu (po 1945 r.), w tym zmiany funkcji oraz właścicieli i użytkowników,
- prace przeprowadzone po 1945 r. powinny być dokładniej omówione w rubryce 18 „Prace budowlane i konserwatorskie, ich przebieg i dokumentacja”,
- należy używać ogólnie przyjętych określeń stylowych,
- style obiektów powstałych w XIX i XX w. określać ostrożnie i tylko w przypadku czystych form używać sformułowań „neogotyck”, „neorenesans” itp., w przypadkach niezbyt jasnych stosować określenia „z użyciem form neorenesansowych”, „z użyciem form historyzujących”.

**Poz. 13. opis** – w poszczególnych elementach opisu obowiązują zasady: od ogółu do szczegółu i od dołu do góry oraz ścisłe przestrzeganie kolejności. **Wskazane jest wyodrębnienie typograficzne (pogrubienie, podkreślenie, druk pochyły lub rozstrzelony) nazwy każdego elementu opisu (podtytułu), bez oznaczania kolejnymi numerami.**

### **1. sytuacja**

Należy dokładnie określić położenie obiektu:

- w miejscowości – w stosunku do ulic, w stosunku do charakterystycznych punktów i obiektów miasta (w wypadku obiektów usytuowanych w mieście), w stosunku do dróg prowadzących do większych miejscowości z przybliżoną odległością do nich (w wypadku obiektów pozamiejskich); w stosunku do stron świata,
- w najbliższym otoczeniu – konfiguracja terenu, charakterystyczne elementy krajobrazu (park, cmentarz, las),
- w stosunku do sąsiednich budynków, zwłaszcza do pozostałych budynków integralnego zespołu,
- w przypadku posesji ogrodzonej – typ ogrodzenia.

### **2. materiał, konstrukcja, technika**

Należy uwzględnić wszystkie rodzaje materiałów, konstrukcji i technik w następującej kolejności:

- ściany – oprócz podstawowego materiału, z jakiego zbudowany jest obiekt, wymienić inne użyte materiały, z których wykonane są np. ściany działowe, obramienia okien, drzwi, cokoły, szczyty itp.,
- sklepienia i stropy,
- więźba dachowa – ważne jest dokładne określenie konstrukcji oraz charakterystycznych jej elementów,
- pokrycie dachu – zarówno głównego, jak i poszczególnych części (skrzydła, przybudówki, wystawki itp.),
- posadzki, podłogi – opisać wszystkie występujące w budynku typy oraz użyte materiały, określić ich lokalizację w budynku,
- schody – określić typy, konstrukcję i użyte materiały wszystkich schodów (zewnątrznych i wewnętrznych) znajdujących się w obiekcie, opisać balustrady, określić ich lokalizację w budynku,
- otwory – dokładnie określić konstrukcje i formy drzwi oraz okien; opisać ciekawsze elementy ślusarskie (okucia), określić ich lokalizację w budynku.

W uzasadnionych przypadkach można podać wymiary poszczególnych elementów konstrukcyjnych, np. cegły, przekrojów ścian, stropów, belek itp.

### **3. rzut** – opis rzutu budynku z określeniem:

- kształtu,
- liczby traktów i ich biegów, naw, przęseł itp.,
- skrzydeł, ryzalitów, przybudówek itp.,
- ciągów komunikacyjnych,
- innych charakterystycznych elementów planu

**4. bryła** – w opisie bryły obiektu (z uwzględnieniem proporcji poszczególnych elementów) należy określić:

- rodzaj bryły (np. zwarta, rozczłonkowana),
- liczba kondygnacji z uwzględnieniem podpiwniczenia,
- formę dachu z uwzględnieniem poddasza; w wypadku bryły rozczłonkowanej
  - formy dachów nad poszczególnymi elementami,
- skrzydła, ryzality, wieże, ganki itp.

**5. elewacje** – syntetyczny i skrótowy opis elewacji – w pierwszej kolejności frontowej, następnie pozostałych – uwzględniający kompozycję i najważniejsze elementy dekoracyjne

**6. wnętrze** – krótki opis ważniejszych lub charakterystycznych pomieszczeń, z uwzględnieniem ich usytuowania w obiekcie, ukształtowania i ciekawszych elementów dekoracyjnych

**7. wyposażenie** – uwzględnić interesujące i charakterystyczne elementy wyposażenia, jak kominki, piece, boazerie, witraże itp.; wystrój obiektu sakralnego – bardzo skrótowo (można wskazać na istniejące karty ewidencyjne dzieł sztuki i rzemiosła artystycznego).

**8. instalacje** – wymienić rodzaje instalacji aktualnie znajdujących się w obiekcie, jak elektryczna, wodno-kanalizacyjna, grzewcza itp.

### **3. Trzecia strona karty: pozycje od 14 do 20**

#### **Poz. 14. kubatura**

1. Ogólne wskazówki dotyczące obliczania kubatur:
  - powierzchnię rzutu oblicza się w obrysie zewnętrznym, nie odejmując powierzchni otwartych wnęk (galerii, podcieni, bram przejazdowych),
  - wysokość oblicza się:
    - budynków podpiwniczonych – od podłogi najniższej położonej kondygnacji podziemnej do wierzchu stropu nad ostatnią kondygnacją,
    - budynków niepodpiwniczonych – od powierzchni terenu lub podłogi najniższej kondygnacji, jeśli jest położona poniżej poziomu terenu, do stropu – jw.
2. Do kubatury wlicza się w całości:
  - użytkowe pomieszczenia w poddaszu (mieszkalne, magazynowe itp.),
  - części poddaszne stodół i obiektów podobnego rodzaju, jako stanowiące wspólną przestrzeń użytkową z pozostałymi częściami budynku; wówczas w rubryce należy umieścić uwagę „z poddaszem”.

3. Zewnętrzne elementy budynków (np. wykusze, tarasy, schody zewnętrzne) należy brać pod uwagę w wypadku, gdy ich kubatury mają istotny wpływ na kubaturę obiektu.

Kubatury budynków częściowo osłoniętych lub nieosłoniętych (np. wiaty, zadaszienia wspornikowe itp.) podawać w 100%, zaznaczając w rubryce: „pełna kubatura”.

W obiektach składających się z kilku odrębnych brył lub części podawać kubatury każdej bryły lub części osobno.

Kubatury części podziemnych wydzielić w wypadkach, gdy stanowią znaczący element budynku.

#### **Poz. 15. powierzchnia użytkowa**

1. Jest to suma powierzchni wszystkich pomieszczeń o charakterze użytkowym w danym rodzaju budynku wraz z:
  - pomieszczeniami podziemnymi,
  - powierzchniami komunikacyjnymi,
  - powierzchniami poddasznymi – o ile pierwotnie przeznaczenie obiektu przewidywało ich użytkowanie, np. poddaszne kondygnacje w spichrzach,
  - zamkniętymi galeriami.
2. W obiektach dużych, o różnych sposobach użytkowania, należy podać osobno powierzchnię poszczególnych części.
3. Powierzchnię pomieszczeń mierzy się w wewnętrznym obrysie murów i ścian działowych, z wyłączeniem wnęk okiennych i drzwiowych.

#### **Poz. 16. przeznaczenie pierwotne**

- należy określić funkcję, jaką obiekt pełnił pierwotnie, tj. zaraz po wybudowaniu,
- jeżeli nastąpiła zmiana funkcji w stosunku do projektowanej – informację na ten temat podać w pozycji 12: „Autorzy, historia obiektu, określenie stylu”; to samo dotyczy kolejnych zmian funkcji w przeszłości

#### **Poz. 17. użytkowanie obecne**

- podać aktualną funkcję obiektu, np.: mieszkalna, handlowa i mieszkalna, administracyjna, rekreacyjna itp.,

- w wypadku gdy obiekt nie jest użytkowany lub częściowo użytkowany, napisać „obiekt nieużytkowany”, „obiekt użytkowany częściowo na cele handlowe” itp.,
- w razie potrzeby szerszą informację na temat sposobu użytkowania podać w rubryce 20 „Najpilniejsze postulaty konserwatorskie”

#### **Poz. 18. prace budowlane i konserwatorskie**

Należy wymienić prace wykonane po 1945 r., w tym: rodzaj i zakres prac, wykonawców, czas przeprowadzonych prac, o ile to możliwe – rodzaj i miejsce przechowywania dokumentacji prac budowlanych i konserwatorskich.

#### **Poz. 19. stan zachowania**

Należy opisać obecny stan obiektu, uwzględniając stopień i rodzaj zniszczenia poszczególnych części budynku, zachowując następującą kolejność:

- fundamenty,
- ściany zewnętrzne,
- ściany wewnętrzne,
- sklepienia, stropy,
- dach – konstrukcja i pokrycie,
- wyposażenie,
- instalacje.

#### **Poz. 20. najpilniejsze postulaty konserwatorskie**

- winny wynikać bezpośrednio ze spostrzeżeń zawartych w poprzedniej rubryce i określać podstawowe formy zabezpieczenia budynku, np.: oszklenie, pokrycie dachu, naprawa ogrodzenia, zamknięcie opuszczonego obiektu itp.,
- w rubryce umieścić można również postulaty dotyczące zmiany sposobu użytkowania, jeżeli obiekt jest użytkowany nieprawidłowo.

#### 4. Czwarta strona karty: pozycje od 21 do 27

##### **Poz. 21. akta archiwalne**

- wpisać nazwę akt (plany, projekty itp.), miejsce przechowywania, tj. dokładną nazwę i adres archiwum (gdy nie należy do państwowej sieci archiwalnej), plebanii i innych instytucji oraz sygnaturę,
- wymienić niepublikowane opracowania i dokumentacje konserwatorskie oraz podać miejsce ich przechowywania oraz sygnaturę

##### **Poz. 22. bibliografia**

- podać tylko te pozycje, z których autor karty korzystał, odnoszące się bezpośrednio do obiektu lub zawierające wzmianki istotne dla stanu badań nad opracowywanym obiektem,
- opracowania niepublikowane podaje się w rubryce 21

**Poz. 23. źródła ikonograficzne i fotograficzne** – wpisać rodzaj wykorzystanych materiałów (zdjęcia, widoki, sztychy), miejsce ich przechowywania, sygnaturę lub numer

**Poz. 24. uwagi różne** – wszelkiego rodzaju uwagi, spostrzeżenia i wnioski, jakie nasunęły się autorowi karty odnośnie ewidencjonowanego obiektu, a nie zostały ujęte w poprzednich pozycjach.

##### **Poz. 25. kartę opracował**

- imię i nazwisko autora tekstu, data zebrania materiału w terenie (można podać okres opracowywania karty, tj. od daty zebrania materiału do daty ukończenia opracowania, np. maj-lipiec 2000 r.), koniecznie – odręczny podpis autora,
- imię i nazwisko autora rysunków i planów, datę, koniecznie – odręczny podpis autora,
- imię i nazwisko autora zdjęć fotograficznych, datę wykonania zdjęcia w terenie, koniecznie – odręczny podpis autora,
- miejsce przechowywania negatywów, np. u autora, WUOZ,
- jeżeli umieszcza się na karcie zdjęcia lub rysunki wykonane wcześniej, podać



bezpośrednio pod zdjęciem – a nie w rubryce 25 – datę ich wykonania (przynajmniej w przybliżeniu) i autora (jeżeli to możliwe).

### **Poz. 26. adnotacje o inspekcjach, informacje o zmianach**

Rubryki tej nie wypełnia autor karty; pozostaje ona dla osób, które w przyszłości będą dokonywać inspekcji terenowych (pracownicy WKZ),

Wpisuje się:

- adnotacje i informacje dotyczące obiektu i ewentualnych zmian, jakie zaszły w jego stanie technicznym, sposobie użytkowania, własności, pracach remontowych itp.,
- datę przeprowadzenia inspekcji,
- imię i nazwisko oraz podpis osoby, która przeprowadziła inspekcję.

### **Poz. 27. załączniki**

Autor karty wpisuje liczbę założonych wkładek.

## **Wkładka do karty ewidencyjnej**

1. Na wkładkach umieszcza się (należy wykorzystać obie strony):
  - dalszy ciąg poszczególnych rubryk, jeśli nie mieści się w przewidzianych polach,
  - materiał ilustracyjny,
  - wszelkie informacje dodatkowe,
  - aktualizację informacji do wykonanych wcześniej kart.
2. Oznaczenia wkładki:
  - a) w prawym górnym narożniku wpisać numer załącznika,
  - b) poz. 1 – MIEJSCOWOŚĆ – wpisać nazwę miejscowości – jak w karcie, gminy, powiatu i województwa,
  - c) poz. 2 – OBIEKT – wpisać nazwę obiektu jak w karcie; w przypadku, gdy wkładka jest załącznikiem do karty zespołu i opisuje obiekt z zespołu, należy w tej rubryce dokładnie określić nazwę tego obiektu,
  - d) poz. 3 – ZAWARTOŚĆ WKŁADKI – należy określić materiał umieszczony na wkładce, np. zdjęcia, przekrój poprzeczny, plan orientacyjny, dalszy ciąg opisu,

- e) w lewym dolnym narożniku, w oznaczonym miejscu, wpisać imię i nazwisko osoby, która założyła wkładkę oraz datę jej założenia.

## POZWOLENIA NA PRACE KONSERWATORSKIE

Jednym ze sposobów ochrony obiektów zabytkowych jest konieczność uzyskania pozwoleń przed podjęciem działań przy dobrach narodowych. Dotyczy to zarówno obiektów nieruchomych, jak i ruchomych.

Procedury uzyskiwania pozwoleń wojewódzkiego konserwatora zabytków na prace przy **zabytku wpisanym do rejestru zabytków** regulują przepisy art. 36 ustawy z dnia 23 lipca 2003 r. o ochronie zabytków i opiece nad zabytkami (Dz.U. Nr 162 poz. 1568 z późn. zm.) oraz rozporządzenia Ministra Kultury z dnia 9 czerwca 2004 r. w sprawie prowadzenia prac konserwatorskich, restauratorskich, robót budowlanych, badań konserwatorskich i architektonicznych, a także innych działań przy zabytku wpisanym do rejestru zabytków oraz badań archeologicznych i poszukiwań ukrytych lub porzuconych zabytków ruchomych (Dz.U. Nr 150 poz. 1579).

W ustawie określony został katalog działań wymagających stosownego pozwolenia. Do działań o charakterze podstawowym należą: prowadzenie prac konserwatorskich, restauratorskich lub robót budowlanych przy zabytku, wykonywanie robót budowlanych w otoczeniu zabytku (otoczenie wpisane do rejestru zabytków), prowadzenie badań konserwatorskich zabytku, prowadzenie badań architektonicznych zabytku; prowadzenie badań archeologicznych. Inne specyficzne działania dotyczą: przemieszczenia zabytku ruchomego, trwałego przeniesienia zabytku ruchomego, podziału zabytku nieruchomego, zmiany przeznaczenia zabytku lub sposobu korzystania z zabytku, umieszczenia na zabytku urządzeń technicznych, tablic, reklam oraz napisów, podejmowania innych działań, które mogłyby prowadzić do naruszenia substancji lub zmiany wyglądu zabytku oraz poszukiwanie ukrytych lub porzuconych zabytków ruchomych, w tym archeologicznych.

Organem właściwym do wydawania pozwoleń jest właściwy miejscowo wojewódzki konserwator zabytków lub kierownik delegatury Wojewódzkiego Urzędu Ochrony Zabytków. Wyjątek stanowią działania poszukiwawcze i badania

archeologiczne prowadzone na polskich obszarach morskich. W tej sytuacji organem właściwym jest dyrektor (właściwego dla miejsca prowadzenia badań) urzędu morskiego. Wydawane przez niego pozwolenia muszą być uzgadniane z wojewódzkim konserwatorem zabytków.

Z wnioskiem o wydanie pozwolenia na prace przy zabytku może zwrócić się osoba fizyczna lub jednostka organizacyjna dysponująca określonym tytułem prawnym do zabytku wynikającym z prawa własności, użytkowania wieczystego, trwałego zarządu albo ograniczonego prawa rzeczowego lub stosunku zobowiązaniowego. Wniosek taki może złożyć również osoba (np. projektant) upoważniona przez właściciela zabytku do działania w jego imieniu. Upoważnienie musi być dołączone do wniosku.

Wniosek powinien zawierać:

- imię, nazwisko i adres lub nazwę, siedzibę i adres wnioskodawcy,
- określenie zabytku, miejsce jego położenia lub przechowywania albo miejsce planowanych robót budowlanych w otoczeniu zabytku, miejsce badań archeologicznych, z określeniem współrzędnych geodezyjnych,
- program planowanych prac konserwatorskich, prac restauratorskich, robót budowlanych, badań konserwatorskich, badań architektonicznych i archeologicznych, w przypadku planowanych robót budowlanych należy również dołączyć projekt budowlany, a w określonych sytuacjach także projekty branżowe,
- wskazanie przewidywanego terminu rozpoczęcia i zakończenia prac, robót czy badań,
- uzasadnienie wniosku,
- imię i nazwisko oraz adres osoby prowadzącej prace konserwatorskie, restauratorskie, badania konserwatorskie, architektoniczne itd., albo kierującej robotami budowlanymi.

W sytuacji kiedy planowane prace wymagają wyłonienia wykonawcy w drodze przetargu i przeprowadzenia procedury określonej przepisami ustawy z dnia 29.01.2004 r. o prawie zamówień publicznych, dane osoby prowadzącej prace mogą być przekazane organowi wydającemu pozwolenie w terminie późniejszym, wyznaczonym we wniosku. Osoba ta musi spełniać warunki określone w §7, 8 i 9 ww. rozporządzenia i winna przedstawić dokumenty potwierdzające posiadane kwalifikacje oraz praktykę zawodową w danym zakresie.

Ponadto, do wniosku należy dołączyć dowód wpłaty na konto właściwego (dla miejsca prowadzonych prac) urzędu miejskiego lub gminnego kwoty w wysokości 82,00 zł (opłata za wydanie decyzji administracyjnej), a jeżeli inwestor składa wniosek przez pełnomocnika – także kwoty 17,00 zł (opłata za pełnomocnictwo). Wojewódzki konserwator zabytków może uzależnić rozpatrzenie wniosku o udzielenie pozwolenia od przedłożenia dodatkowej dokumentacji, np. historycznej, konserwatorskiej, fotograficznej itp., a także decyzji, uzgodnień i opinii innych organów, wymaganych odrębnymi przepisami. Na podstawie przedłożonej dodatkowej dokumentacji wojewódzki konserwator zabytków może nakazać wnioskodawcy wprowadzenie zmian w programie prac lub projekcie.

## WYDAWANIE ZALECEŃ KONSERWATORSKICH

Właściciel lub użytkownik zabytku nie zawsze dysponuje odpowiednią wiedzą dotyczącą działań w stosunku do zabytku. Zdobycie tej wiedzy umożliwiającą zalecenia konserwatorskie, wydawane na wniosek tych osób (art. 27 ww. ustawy), gwarantujące (przy postępowaniu zgodnie z zaleceniami) ich uwolnienie od potencjalnego zarzutu nielegalnego działania. W zaleceniach uściśla się zakres ochrony obiektu i określa kierunki działania, co pozwala uniknąć np. opracowywania kosztownych projektów nienadających się do realizacji z konserwatorskiego punktu widzenia. Należy przy tym pamiętać, że zalecenia wiążą swymi ustaleniami obie strony, tj. organ wydający i wnioskodawcę.

## ZABYTKI NIERUCHOME

Ustawa o ochronie zabytków i opiece nad zabytkami z dnia 23 lipca 2003 r. (Dz.U. Nr 162 poz. 1568) obejmuje ochroną nie tylko obiekty sakralne, ale i świeckie, archeologiczne, układy urbanistyczne oraz krajobraz kulturowy. Jako zabytek definiuje ona: *nieruchomości lub rzeczy ruchome, ich części lub zespoły, będące dziełem człowieka lub związane z jego działalnością i stanowiące świadectwo minionej epoki bądź zdarzenia, których zachowanie leży w interesie społecznym ze względu na posiadaną wartość historyczną, artystyczną lub naukową.*

Z wyżej wymienionej ustawy wynikają obowiązki zarówno dla państwa, jak i właściciela obiektu. W art. 4 precyzuje się działania, które dla ochrony zabytków powinny podejmować organy administracji publicznej:

1. zapewnienie warunków prawnych, organizacyjnych i finansowych, umożliwiających trwałe zachowanie zabytków oraz ich zagospodarowanie i utrzymanie,
2. zapobieganie zagrożeniom mogącym spowodować uszczerbek dla wartości zabytków,
3. udaremnianie niszczenia i niewłaściwego korzystania z zabytków,
4. przeciwdziałanie kradzieży, zaginięciu i nielegalnemu wywozowi zabytków za granicę,
5. kontrolę stanu zachowania i przeznaczenia zabytków,
6. uwzględnianie zadań ochrony w planowaniu i zagospodarowaniu przestrzennym oraz przy kształtowaniu środowiska

Wytyczne i zalecenia konserwatorskie, skierowane do właściciela zabytku, są przez ustawę określone w sposób jasny (art. 5 wymienionej ustawy). Opieka sprawowana nad zabytkiem polega na zapewnieniu następujących warunków:

1. naukowego badania i dokumentowania zabytku,
2. prowadzenia prac konserwatorskich, restauratorskich i robót budowlanych przy zabytku,
3. zabezpieczania i utrzymania zabytku oraz jego otoczenia w jak najlepszym stanie,
4. korzystania z zabytku w sposób zapewniający trwałe zachowanie jego wartości,
5. popularyzowania i upowszechniania wiedzy o zabytku oraz jego znaczeniu dla historii i kultury.

Formą prawną ochrony zabytku ruchomego jest wpis do rejestru zabytków, dokonywany przez wojewódzkiego konserwatora zabytków. Podstawą takiego wpisu jest decyzja administracyjna. Z wnioskiem o wpis może wystąpić właściciel zabytku oraz użytkownik wieczysty gruntu, na którym znajduje się zabytek. W art. 28 wykazano dodatkowe obowiązki właścicieli i posiadaczy zabytków wpisanych do rejestru. Przepis ten nakazuje im niezwłocznie zawiadomić WKZ o uszkodzeniu, zniszczeniu, zaginięciu i kradzieży zabytku oraz o wystąpieniu

zagrożeń mogących mieć takie skutki. Natomiast o zmianach dotyczących stanu prawnego zabytku, przykładowo o jego sprzedaży lub zmianie miejsca przechowywania, wojewódzki konserwator powinien być poinformowany w ciągu miesiąca. Ustawa nakłada na właścicieli także obowiązek udostępnienia obiektu organom ochrony celem przeprowadzenia badań.

Należy podkreślić, że dla uniknięcia niefachowych działań przy obiektach zabytkowych, a przede wszystkim dla zachowania w jak najlepszej kondycji naszego dziedzictwa kulturowego, należy o wszelką pomoc związaną z ochroną i konserwacją zabytków i ich otoczeniem zwracać się do Wojewódzkich Urzędów Ochrony Zabytków oraz ich delegatur z danego terenu. Poradą w tym zakresie służyć mogą również Regionalne Ośrodki Badań i Dokumentacji Zabytków. Obowiązująca ustawa określa w artykule 36 okoliczności, w których właściciele zabytków powinni występować do konserwatora wojewódzkiego o pozwolenie. Należą do nich:

1. prowadzenie prac konserwatorskich, restauratorskich lub robót budowlanych przy zabytku wpisanym do rejestru,
2. wykonywanie robót budowlanych w otoczeniu zabytku,
3. prowadzenie badań konserwatorskich zabytku wpisanego do rejestru,
4. prowadzenie badań architektonicznych zabytku wpisanego do rejestru,
5. prowadzenie badań archeologicznych,
6. przemieszczanie zabytku nieruchomego wpisanego do rejestru,
7. trwałe przeniesienie zabytku ruchomego wpisanego do rejestru, z naruszeniem ustalonego tradycją wystroju wnętrza, w którym zabytek ten się znajduje,
8. dokonywanie podziału zabytku nieruchomego wpisanego do rejestru,
9. zmiana przeznaczenia zabytku wpisanego do rejestru lub sposobu korzystania z tego zabytku,
10. umieszczenie na zabytku wpisanym do rejestru urządzeń technicznych, tablic, reklam oraz napisów,
11. podejmowanie innych działań, które mogłyby prowadzić do naruszenia substancji lub zmiany wyglądu zabytku,
12. poszukiwanie ukrytych lub porzuconych zabytków ruchomych, w tym zabytków archeologicznych, przy użyciu wszelkiego rodzaju urządzeń elektronicznych.

Ponadto wspomniana ustawa o ochronie zabytków nakłada na wójta, burmistrza czy prezydenta miasta obowiązek prowadzenia odpowiednio wojewódzkiej i gminnej ewidencji zabytków. Na podstawie gminnej ewidencji planuje się zagospodarowanie przestrzenne miast, uwzględniając ochronę zabytków nieruchomych. Natomiast krajową ewidencję zabytków Minister Kultury powierzył Krajowemu Ośrodkowi Badań i Dokumentacji Zabytków (ob. Narodowy Instytut Dziedzictwa). Nie jest ona formą ochrony, lecz sposobem jej sprawowania. Karta ewidencyjna zabytku jest dla konserwatorów wojewódzkich podstawą do dokonania wpisu do rejestru zabytków, zaś wpis ten upoważnia do finansowania czy dofinansowania konserwacji zabytków z funduszy państwowych.

## FINANSOWANIE OPIEKI NAD ZABYTKAMI

*Rzeczpospolita Polska stwarza warunki upowszechniania i równego dostępu do dóbr kultury, będącej źródłem tożsamości narodu polskiego, jego trwania i rozwoju. Tak brzmi artykuł szósty Konstytucji Rzeczypospolitej Polskiej. Ustawa zasadnicza określa obowiązek państwa w zakresie ochrony i powszechnego dostępu obywateli do dóbr kultury, których ważnym elementem jest dziedzictwo narodowe.*

Ma to odzwierciedlenie w ustawie z dnia 23 lipca 2003 r. o ochronie zabytków i opiece nad zabytkami. W artykule czwartym rozdziału pierwszego znajdujemy podstawowe obowiązki państwa wobec dziedzictwa: *Ochrona zabytków polega w szczególności na podejmowaniu przez organy administracji publicznej działań mających na celu:*

- 1. zapewnienie warunków prawnych, organizacyjnych i finansowych umożliwiających trwałe zachowanie zabytków oraz ich zagospodarowanie i utrzymanie;*
- 2. zapobieganie zagrożeniom mogącym spowodować uszczerbek dla wartości zabytków;*
- 3. udaremnianie niszczenia i niewłaściwego korzystania z zabytków;*
- 4. przeciwdziałanie kradzieży, zaginięciu lub nielegalnemu wywozowi zabytków za granicę;*
- 5. kontrolę stanu zachowania i przeznaczenia zabytków;*
- 6. uwzględnianie zadań ochronnych w planowaniu i zagospodarowaniu przestrzennym oraz przy kształtowaniu środowiska.*

O dofinansowanie prac archeologicznych, konserwatorskich, restauratorskich lub robót budowlanych ubiegać się może właściciel lub zarządca wyłącznie zabytku wpisanego do rejestru lub stanowiska archeologicznego.

Główne źródła dofinansowania projektów związanych z pracami przy zabytkach oraz projektów pośrednio związanych z ochroną dziedzictwa to środki finansowe z budżetu państwa, przyznawane przez Ministra Kultury i Dziedzictwa Narodowego w ramach programów ministerialnych, środki z funduszy europejskich (dystrybuowane na poziomie krajowym), środki z Regionalnych Programów Operacyjnych (dystrybuowane na poziomie województw), środki z europejskich programów specjalnych, międzynarodowej współpracy przygranicznej itp., środki wojewódzkie (przyznawane przez marszałków województw).

## **Bibliografia:**

Borusewicz W., *Konserwacja zabytków budownictwa murowanego*, Warszawa 1985

Sękowski J., *Konserwacja mebli zabytkowych*, Warszawa 2009

Ślesiński W., *Konserwacja zabytków sztuki – malarstwo sztalugowe i ścienne*, Warszawa 1989

Ślesiński W., *Konserwacja zabytków sztuki – rzeźba*, Warszawa 1990

Publikacje ośrodków akademickich:

– Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie

– Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Publikacje Towarzystwa Opieki nad Zabytkami

Publikacje Stowarzyszenia Konserwatorów Zabytków

Publikacje Wydawnictwa Konserwatorów Dzieł Sztuki



## **WYKAZ USTAW DOTYCZĄCYCH OPIEKI NAD ZABYTKAMI W POLSCE**

1. Ustawa z dnia 23 lipca 2003 r. o ochronie zabytków i opiece nad zabytkami (Dz.U. 2003 Nr 162 poz. 1568 tekst ujednolicony)
2. Ustawa z dnia 21 listopada 1996 r. o muzeach (Dz.U. z 1997 r. Nr 5 poz. 24 tekst ujednolicony)
3. Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. Prawo budowlane (Dz.U. z 1994 r. Nr 89 poz. 414 tekst ujednolicony)
4. Ustawa z dnia 27 marca 2003 r. o planowaniu i zagospodarowaniu przestrzennym (Dz.U. z 2003 r. Nr 80 poz. 717 tekst ujednolicony)
5. Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz.U. z 2004 r. Nr 92 poz. 880 tekst ujednolicony)
6. Ustawa z dnia 3 października 2008 r. o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko (Dz.U. Nr 199 poz. 1227)
7. Ustawa z dnia 6 czerwca 1997 r. Kodeks karny (Dz.U. z 1997 r. Nr 88 poz. 553 tekst ujednolicony)
8. Ustawa z dnia 27 czerwca 1997 r. o bibliotekach (Dz.U. Nr 85 poz. 539 tekst ujednolicony)
9. Ustawa z dnia 14 lipca 1983 r. o narodowym zasobie archiwalnym i archiwach (Dz.U. z 1983 r. Nr 38 poz. 173 tekst ujednolicony)

## **AKTY WYKONAWCZE I INNE POLSKIE AKTY PRAWNE**

1. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 9 lutego 2004 r. w sprawie wzoru znaku informacyjnego umieszczonego na zabytkach nieruchomych wpisanych do rejestru zabytków (Dz.U. z 2004 r. Nr 30 poz. 259)
2. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 1 kwietnia 2004 r. w sprawie nagród za odkrycie lub znalezienie zabytków archeologicznych (Dz.U. z 2004 r. Nr 71 poz. 650)

3. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 9 kwietnia 2004 r. w sprawie organizacji wojewódzkich urzędów ochrony zabytków (Dz.U. z 2004 r. Nr 75 poz. 706)
4. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 19 kwietnia 2004 r. w sprawie wywozu zabytków i przedmiotów o cechach zabytków za granicę (Dz.U. z 2004 r. Nr 84 poz. 789)
5. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 27 kwietnia 2004 r. w sprawie Polskiego Komitetu Doradczego (Dz.U. z 2004 r. Nr 102 poz. 1066)
6. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 10 maja 2004 r. w sprawie rzeczoznawców Ministra Kultury w zakresie opieki nad zabytkami (Dz.U. z 2004 r. Nr 124 poz. 1302)
7. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 12 maja 2004 r. w sprawie odznaki *Za opiekę nad zabytkami* (Dz.U. z 2004 r. Nr 124 poz. 1304)
8. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 14 maja 2004 r. w sprawie prowadzenia rejestru zabytków, krajowej, wojewódzkiej i gminnej ewidencji zabytków oraz krajowego wykazu zabytków skradzionych lub wywiezionych za granicę niezgodnie z prawem (Dz.U. z 2004 r. Nr 124 poz. 1305)
9. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 9 czerwca 2004 r. w sprawie prowadzenia prac konserwatorskich, restauratorskich, robót budowlanych, badań konserwatorskich i architektonicznych, a także innych działań przy zabytku wpisanym do rejestru zabytków oraz badań archeologicznych i poszukiwań ukrytych lub porzuconych zabytków ruchomych (Dz.U. z 2004 r. Nr 150 poz. 1579)
10. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 25 sierpnia 2004 r. w sprawie organizacji i sposobu ochrony zabytków na wypadek konfliktu zbrojnego i sytuacji kryzysowych (Dz.U. z 2004 r. Nr 212 poz. 2153)
11. Rozporządzenie Ministra Kultury z dnia 6 czerwca 2005 r. w sprawie udzielania dotacji celowej na prace konserwatorskie, restauratorskie i roboty budowlane przy zabytku wpisanym do rejestru zabytków (Dz.U. 2005 Nr 112 poz. 940)
12. Rozporządzenie Ministra Kultury i Dziedzictwa Narodowego z dnia 25 marca 2010 r. w sprawie udzielenia dotacji na badania archeologiczne (Dz.U. z 2010 r. Nr 64 poz. 396)

13. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii rezerwatu archeologicznego w Biskupinie (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 412)
14. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Częstochowy – Jasnej Góry, zespołu klasztoru oo. paulinów (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 413)
15. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Gdańska – miasta w zasięgu obwarowań z XVII wieku (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 415)
16. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii zespołu katedralnego we Fromborku (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 414)
17. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Gniezna – katedry pw. Wniebowzięcia Najświętszej Marii Panny i św. Wojciecha (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 416)
18. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Kazimierza Dolnego (Monitor Polski, nr 50, poz. 417)
19. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Krakowa – historycznego zespołu miasta (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 418)
20. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Krzemionek – kopalni krzemienia z epoki neolitu (Monitor Polski z dn. 16 września 1994)
21. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Malborka – zespołu zamku krzyżackiego (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 420)
22. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii wyspy Ostrów Lednicki, położonej na Jeziorze Lednickim, we wsi Lednogóra w gminie Łubowo (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 421)
23. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Torunia – Starego i Nowego Miasta (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 422)

24. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Warszawy – historycznego zespołu miasta z Traktem Królewskim i Wilanowem (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 412)
25. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii kopalni soli w Wieliczce (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 424)
26. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Wrocławia – zespołu historycznego centrum (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 425)
27. Zarządzenie Prezydenta RP z 8 września 1994 r. w sprawie uznania za pomnik historii Zamościa – historycznego zespołu miasta w zasięgu obwarowań XIX w. (Monitor Polski, 1994, nr 50, poz. 426)
28. Rozporządzenie Prezydenta RP z 26 września 2000 r. w sprawie uznania za pomnik historii Bochni – kopalni soli (Dz.U. z 2000 r. Nr 83 poz. 938)
29. Rozporządzenie Prezydenta RP z 30 października 2000 r. w sprawie uznania za pomnik historii Kalwarii Zebrzydowskiej – krajobrazowego zespołu manierystycznego parku pielgrzymkowego (Dz.U. z 2000 r. Nr 98 poz. 1062)
30. Rozporządzenie Prezydenta RP z 22 sierpnia 2003 r. w sprawie uznania za pomnik historii Gdańska – pola bitwy na Westerplatte (Dz.U. z 2003 r. Nr 148 poz. 1448)
31. Rozporządzenie Prezydenta RP z 14 kwietnia 2004 r. w sprawie uznania za pomnik historii Góry Świętej Anny – komponowanego krajobrazu kulturowo-przyrodniczego (Dz.U. z 2004 r. Nr 102 poz. 1061)
32. Rozporządzenie Prezydenta RP z 14 kwietnia 2004 r. w sprawie uznania za pomnik historii Krzeszowa – zespołu dawnego opactwa cystersów (Dz.U. z 2004 r. Nr 102 poz. 1057)
33. Rozporządzenie Prezydenta RP z 14 kwietnia 2004 r. w sprawie uznania za pomnik historii Legnickiego Pola – pobenedyktynskiego zespołu klasztornego (Dz.U. z 2004 r. Nr 102 poz. 1056)
34. Rozporządzenie Prezydenta RP z 14 kwietnia 2004 r. w sprawie uznania za pomnik historii Raławic – terenu historycznej Bitwy Raławickiej (Dz.U. z 2004 r. Nr 102 poz. 1060)
35. Rozporządzenie Prezydenta RP z 14 kwietnia 2004 r. w sprawie uznania za pomnik historii Parku Mużakowskiego w Łęknicy (Dz.U. z 2004 r. Nr 102 poz. 1059)

36. Rozporządzenie Prezydenta RP z 14 kwietnia 2004 r. w sprawie uznania za pomnik historii Tarnowskich Gór – podziemi zabytkowej kopalni rud srebronośnych oraz Sztolni Czarnego Pstrąga (Dz.U. z 2004 r. Nr 102 poz. 1062)
37. Rozporządzenie Prezydenta RP z 14 kwietnia 2004 r. w sprawie uznania za pomnik historii Srebrnej Góry – twierdzy Srebrnogórskiej, nowożytnej warowni górskiej z XVIII w. (Dz.U. Nr 102 poz. 1058)
38. Rozporządzenie Prezydenta RP z 13 kwietnia 2005 r. w sprawie uznania za pomnik historii Chełmna – Starego Miasta (Dz.U. z 2005 r. Nr 64 poz. 568)
39. Rozporządzenie Prezydenta RP z 13 kwietnia 2005 r. w sprawie uznania za pomnik historii Leżajska – zespołu klasztornego oo. bernardynów (Dz.U. z 2005 r. Nr 64 poz. 569)
40. Rozporządzenie Prezydenta RP z 13 kwietnia 2005 r. w sprawie uznania za pomnik historii wrocławskiej Hali Stulecia (Dz.U. z 2005 r. Nr 64 poz. 570)
41. Rozporządzenie Prezydenta RP z 25 sierpnia 2005 r. w sprawie uznania za pomnik historii Kamienia Pomorskiego – zespołu katedralnego (Dz.U. z 2005 r. Nr 167 poz. 1401)
42. Rozporządzenie Prezydenta RP z 25 sierpnia 2005 r. w sprawie uznania za pomnik historii Łańcuta – zespołu zamkowo-parkowego (Dz.U. z 2005 r. Nr 167 poz. 1402)
43. Rozporządzenie Prezydenta RP z 25 kwietnia 2007 r. w sprawie uznania za pomnik historii Kanału Augustowskiego – drogi wodnej (Dz.U. z 2007 r. Nr 86 poz. 572)
44. Rozporządzenie Prezydenta RP z 25 kwietnia 2007 r. w sprawie uznania za pomnik historii Kozłówki – zespołu pałacowo-parkowego (Dz.U. z 2007 r. Nr 86 poz. 573)
45. Rozporządzenie Prezydenta RP z 25 kwietnia 2007 r. w sprawie uznania za pomnik historii Lublina – historycznego zespołu architektoniczno-urbanistycznego (Dz.U. z 2007 r. Nr 86 poz. 574)
46. Rozporządzenie Prezydenta RP z 26 lutego 2008 r. w sprawie uznania za pomnik historii zespołu klasztornego w Gostyniu-Głogówku (Dz.U. z 2008 r. Nr 52 poz. 305 i 306)

47. Rozporządzenie Prezydenta RP z 28 listopada 2008 r. w sprawie uznania za pomnik historii historycznego zespołu miasta Poznania (Dz.U. z 2008 r. Nr 219 poz. 1401)
48. Rozporządzenie Prezydenta RP z 17 czerwca 2009 r. w sprawie uznania za pomnik historii dawnego opactwa cysterskiego w Łądzie nad Wartą (Dz.U. z 2009 r. Nr 104 poz. 861)
49. Rozporządzeniem Prezydenta RP z 9 grudnia 2009 r. w sprawie uznania za pomnik historii Lubinia – zespołu opactwa benedyktyńskiego (Dz.U. z 2009 r. Nr 214 Poz. 1659)
50. Rozporządzenie Prezydenta RP z 17 września 2010 r. w sprawie uznania za pomnik historii Grunwaldu – Pola Bitwy (Dz.U. z 2010 r. Nr 184 poz. 1235)
51. Rozporządzenie Prezydenta RP z 17 września 2010 r. w sprawie uznania za pomnik historii zespołu kościoła pod wezwaniem Najświętszej Marii Panny Królowej Świata oraz średniowiecznych murów obronnych miasta w Starogardzie Szczecińskim (Dz.U. z 2010 r. Nr 184 poz. 1236)

## WZÓR WNIOSKU O WYDANIE POZWOLENIA NA PRACE KONSERWATORSKIE

..... dnia ..... roku.....

Biuro Konserwatora Zabytków  
Urząd Miasta  
Adres

*osoba fizyczna lub jednostka organizacyjna  
posiadająca tytuł prawny do korzystania z zabytku  
lub zamierzająca prowadzić badania*

.....  
*(imię i nazwisko lub nazwa jednostki organizacyjnej)*

.....  
*(adres, ew. tel. kontaktowy)*

### WNIOSEK

**o wydanie pozwolenia na prowadzenie prac konserwatorskich, restauratorskich, robót budowlanych, badań konserwatorskich, architektonicznych, innych działań przy zabytku nieruchomym – ruchomym** *(właściwe podkreślić)*

.....  
*(dokładny adres obiektu, dzielnica miasta, ewidencyjny nr geodezyjny działki/działek)*

wpisanym do rejestru zabytków pod nr ..... decyzją z dnia .....

Uzasadnienie podjęcia prac:.....

Zakres prac i określenie sposobu ich prowadzenia *(wymienić zakres prac niezależnie od złożonych załączników)* .....

Prace wykonywać będzie *(w przypadku prac konserwatorskich, restauratorskich lub badań)*

.....  
*(imię, nazwisko i adres wykonawcy)*

Robotami budowlanymi kierować będzie *(w przypadku robót budowlanych)*

.....  
*(imię, nazwisko i adres kierującego robotami)*

w przewidywanym terminie od ..... do .....

Do wniosku załączam (*wymienić załączniki*):

1. dokument potwierdzający posiadanie tytułu prawnego do korzystania z zabytku oraz zgodę właściciela lub posiadacza, w przypadku gdy z wnioskiem o przeprowadzenie badań konserwatorskich i architektonicznych występuje osoba fizyczna albo jednostka organizacyjna zamierzająca prowadzić te badania,
2. program prac konserwatorskich, restauratorskich, robót budowlanych, badań konserwatorskich, badań architektonicznych, program innych działań (*niepotrzebne skreślić*),
3. dokumenty potwierdzające posiadanie przez osobę wykonującą prace lub badania albo kierującą robotami budowlanymi odpowiednich kwalifikacji. Osoby posiadające zaświadczenia o kwalifikacjach zawodowych, wydane na podstawie uprzednio obowiązujących przepisów, załączają kopię takiego zaświadczenia.
4. potwierdzenie wniesienia opłaty skarbowej w wysokości .....,- PLN na konto: Urzędu Miasta (*tylko w przypadku obowiązku wniesienia takiej opłaty*)
5. inne (*wymienić jakie, np. inwentaryzacja, dokumentacja naukowa, ekspertyza techniczna, zdjęcia, rysunki, archiwalia, itp.*)

Podpis.....

Wykaz prac przy zabytkach wpisanych do rejestru zabytków wymagających wydania pozwolenia Stołecznego Konserwatora Zabytków:

1. prowadzenie prac konserwatorskich, restauratorskich lub robót budowlanych,
2. wykonywanie robót budowlanych w otoczeniu zabytku,
3. prowadzenie badań konserwatorskich zabytku,
4. prowadzenie badań architektonicznych zabytku,
5. przemieszczanie zabytku nieruchomego,
6. dokonywanie podziału zabytku nieruchomego,
7. zmiana przeznaczenia zabytku lub sposobu korzystania z niego,
8. umieszczanie na zabytku urządzeń technicznych, tablic, reklam oraz napisów (*nie dotyczy znaków informujących o tym, że zabytek podlega ochronie, umieszczanych przez prezydenta m. st. Warszawy*)
9. podejmowanie innych działań, które mogłyby prowadzić do naruszenia substancji lub zmiany wyglądu zabytku.



Definicje:

1. **prace konserwatorskie** – działania mające na celu zabezpieczenie i utrwalenie substancji zabytku, zahamowanie procesów jego destrukcji oraz dokumentowanie tych działań
2. **roboty budowlane** – roboty budowlane w rozumieniu przepisów prawa budowlanego, tj. budowa, przebudowa, montaż, remont (odtworzenie stanu pierwotnego, bez bieżącej konserwacji) lub rozbiórka, podejmowane przy zabytku lub w jego otoczeniu

**Kwalifikacje wykonawców prac** konserwatorskich, restauratorskich, badań i kierujących robotami budowlanymi, **określone w rozporządzeniu Ministra Kultury z dnia 9 czerwca 2004 r., w sprawie prowadzenia prac konserwatorskich, restauratorskich, robót budowlanych, badań konserwatorskich i architektonicznych, a także innych działań przy zabytku wpisanym do rejestru zabytków oraz badań archeologicznych i poszukiwań ukrytych lub porzuconych zabytków ruchomych (Dz.U. z 2004 r. Nr 150 poz. 1579):**

1. Osoba wykonująca prace konserwatorskie, restauratorskie lub badania konserwatorskie powinna posiadać kwalifikacje określone w § 7 ww. rozporządzenia.
2. Osoba kierująca robotami budowlanymi powinna posiadać kwalifikacje określone w § 8 ww. rozporządzenia.
3. Badania architektoniczne może prowadzić osoba posiadająca kwalifikacje określone w § 9 ww. rozporządzenia.
4. Osoby, które uzyskały zaświadczenie o kwalifikacjach na podstawie § 19 rozporządzenia Ministra Kultury i Sztuki z dnia 24 sierpnia 1964 r. w sprawie zezwoleń na prowadzenie prac konserwatorskich przy zabytkach i archeologicznych prac wykopaliskowych (Dz.U. Nr 31 poz. 197) oraz § 17-19 rozporządzenia Ministra Kultury i Sztuki z dnia 11 stycznia 1994 r. o zasadach i trybie udzielania zezwoleń na prowadzenie prac konserwatorskich przy zabytkach oraz prac archeologicznych i wykopaliskowych, warunkach ich prowadzenia i kwalifikacjach osób, które mają prawo prowadzenia tej działalności (Dz.U. Nr 16 poz. 55) zachowują uprawnienia wskazane w tym zaświadczeniu w dotychczasowym zakresie, w odniesieniu do prac konserwatorskich i robót budowlanych w rozumieniu rozporządzenia Ministra Kultury z dnia

9 czerwca 2004 r. w sprawie prowadzenia prac konserwatorskich, restauratorskich, robót budowlanych, badań konserwatorskich i architektonicznych, a także innych działań przy zabytku wpisanym do rejestru zabytków oraz badań archeologicznych i poszukiwań ukrytych lub porzuconych zabytków ruchomych (Dz.U. Nr 150 poz. 1579).

## WZÓR WNIOSKU O WYDANIE ZALECEŃ KONSERWATORSKICH

właściciel  
lub  
posiadacz zabytku

..... dnia ..... roku

Biuro Konserwatora Zabytków  
Urząd Miasta  
*adres*

### WNIOSEK

**o wydanie zaleceń konserwatorskich, określających sposób korzystania z zabytku, jego zabezpieczenia i wykonania prac konserwatorskich oraz zakres dopuszczalnych zmian w tym zabytku (nieruchomym i ruchomym)**

.....  
(dokładny adres obiektu, dzielnica Warszawy, ewidencyjny numer geodezyjny działki)

Do wniosku załączam:

1. dokument potwierdzający posiadanie tytułu prawnego do korzystania z zabytku,
2. program prac konserwatorskich, program prac restauratorskich, program robót budowlanych, program badań konserwatorskich, program innych działań,
3. inne (wymienić jakie, np.: dokumentacja naukowa, inwentaryzacja, koncepcja architektoniczna, ekspertyza techniczna, zdjęcia, rysunki, archiwalia, proponowany program prac)

**PRZYKŁADOWE tzw. BIAŁE KARTY**

**1. KARTA EWIDENCYJNA ZABYTKÓW ARCHITEKTURY I BUDOWNICTWA**

KRAJOWY OŚRODEK BADAŃ I DOKUMENTACJI ZABYTKÓW W WARSZAWIE		Nr	
KARTA EWIDENCYJNA ZABYTKÓW ARCHITEKTURY I BUDOWNICTWA			
1. Obiekt	2. Czas powstania	3. Miejscowość	
11. Zdjęcia, rzut, sytuacja, orientacja		4. Adres nr ewidencyjny działki..... nr księgi wieczystej.....	
		5. Przynależność administracyjna województwo..... powiat..... gmina.....	
		6. Poprzednie nazwy miejscowości	
		7. Przynależność administracyjna przed 01.01.1999 województwo..... gmina.....	
		8. Właściciel i jego adres	
		9. Użytkownik i jego adres	
		10. Rejestr zabytków	

PIOTR GRZEGORZ MĄDRACH

12. Autorzy, historia obiektu, określenie stylu	13. Opis (sytuacja, materiał i konstrukcja, rzut, bryła, elewacje, wnętrze, wyposażenie, instalacje)
---	--

14. Kubatura	15. Powierzchnia użytkowa	16. Przeznaczenie pierwotne	17. Użytkowanie obecne
18. Prace budowlane i konserwatorskie, ich przebieg i dokumentacja (po 1945 r.)		19. Stan zachowania (fundamenty, ściany zewnętrzne, ściany wewnętrzne, sklepienia, stropy, konstrukcje dachowe, pokrycie dachu, wyposażenie i instalacje)	
		20. Istniejące zagrożenia, najpilniejsze postulaty konserwatorskie	



## 2. KARTA EWIDENCYJNA ZABYTKÓW RUCHOMYCH

<b>KRAJOWY OŚRODEK BADAŃ I DOKUMENTACJI ZABYTKÓW W WARSZAWIE KARTA EWIDENCJI ZABYTKÓW RUCHOMYCH TECHNIKI</b>		<b>DZIEDZINA NAUKI LUB TECHNIKI</b>		9. Dane adresowe  (mięscowość)  (gmina/powiat)  (województwo)	
1. Określenie zabytku (rodzaj, typ)		2. Czas powstania		10. Właściciel i jego adres oraz jednostka nadrzędna (resort-departament)	
		3. Materiał (materiały) podstawowy			
4. Dane firmowe (nazwa wytwórcy, kraj, marka, model i wszelkie inne oznaczenia firmowe i napisy)		5. Wymiary  długość:  szerokość:  wysokość:		1. 6 C łącznie	11. Użytkownik i jego adres   (nr inwentarzowy obiektu)
8. Fotografie i rysunki techniczne (6-9; 7,5-10,5; 9-12) pozwalające na identyfikację obiektu				7. Ilość	
				12. Miejsce pracy (przechowywania)	
				13. Udostępnienie	
				14. Rejestr zabytków	

15. Historia obiektu	19. Opis i charakterystyka techniczna (parametry i cechy techniczne, konstrukcja i budowa, rodzaj napędu i sterowania, materiał i technika wykonania, elementy składowe decydujące o charakterze i funkcji)
----------------------	---

## OGÓLNE ZASADY KONSERWACJI ZABYTKÓW ARCHITEKTONICZNYCH

16. Przeznaczenie pierwotne	
17. Użytkowanie obecne i przewidywane w przyszłości	
18. Remonty, zmiany konstrukcyjne, modernizacje	<small>(podać rozwiązania nowatorskie, oryginalne)</small>
	20. Stan zachowania i potrzeby konserwatorskie

21. Akta archiwalne (rodzaj akt, numer i miejsce przechowywania)	24. Uwagi różne
22. Bibliografia	25. Opracowanie karty ewidencyjnej (data i podpis)
	tekst ..... <span style="display: block; text-align: right;"><small>(data i podpis)</small></span>
	plany, rysunki..... <span style="display: block; text-align: right;"><small>(data i podpis)</small></span>
	zdjęcia fotograficzne..... <span style="display: block; text-align: right;"><small>(data i podpis)</small></span>
	miejsce przechowywania negatywów :  <i>Karta po wypełnieniu podlega ochronie na podstawie przepisów prawa autorskiego.</i>
23. Źródła ikonograficzne (rodzaj, miejsce przechowywania)	26. Adnotacje o inspekcjach, informacje o zmianach (daty, imiona i nazwiska wypełniających)
	27. Załączniki
	<small>Wzór KOBiDZ 2008 r.</small>

PIOTR GRZEGORZ MĄDRACH

**Załącznik nr 1**

PIOTR GRZEGORZ MĄDRACH

PROGRAM  
KONSERWACJI  
POMNIKA  
NAGROBNEGO  
RODZINY  
JASZCZOŁT

CMENTARZ  
RZYMSKO-KATOLICKI  
W  
PIASECZNIKU k/ WARSZAWY  
SEKTOR 2 – RZĄD A – GRÓB 1

WARSZAWA  
2009



**A. IDENTYFIKACJA OBIEKTU**  
**NAGROBEK RODZINY JASZCZOŁT**  
**CMENTARZ RZYMSKO – KATOLICKI W PIASECZNIKU**  
**k/ WARSZAWY**

sektor 2 – rząd A – grób 1

Nagrobek z piaskowca „szydłowieckiego”, składający się z wysokiego ogrodzenia podwójnego pola grobowego, skonstruowanego z bloków kamiennych regularnie obrobionych różnorodnymi technikami kamieniarskimi. Ogrodzenie jest ozdobione słupkami z symbolicznymi zniczami, również wykutymi w piaskowcu. Na środku pola grobowego umieszczono płytę piaskowcową z żelaznymi antabami. Środkową część kompozycji grobowca stanowi stela z płaskorzeźbą głowy Chrystusa.

Wymiary:

zewnątrzne – 251 x 290 cm

wymiary płyciny – 212 x 40 cm dwie szt. i 252 x 40 cm

wysokość steli – 210 cm, szerokość – 90 cm

wymiary słupków – 24 x 24 x 40 cm i ich zwieńczenia 30 x 30 x 16 cm

**B. DANE DOTYCZĄCE KONSERWACJI**

Inwestor:

.....

Autor programu prac konserwatorskich:

PIOTR GRZEGORZ MĄDRACH

*dyplomowany konserwator zabytków*

*rzeczoznawca konserwacji zabytków*

02-776 Warszawa, ul. Warchałowskiego 7/57

tel. 601 25 70 04

## C. STAN ZACHOWANIA POMNIKA NAGROBNEGO

Grób Rodziny Jaszczółtów skonstruowany z wielu elementów wykonanych z piaskowca, posadowionych na ramie murowanej z czerwonej cegły ceramicznej. W centralnej części stela silnie zdestruowana ozdobiona płaskorzeźbioną głową Chrystusa. Obiekt w bardzo złym stanie, przede wszystkim z uwagi na statykę obiektu. Pole wewnętrzne grobu także zaniedbane. Centralna część ziemna porośnięta trawą i roślinami ozdobnymi. Powierzchnie elementów kamiennych pokrywa gruba warstwa kurzu, nalotu, mchów, glonów, porostów. Ogrodzenie kamienne w stanie daleko posuniętej destrukcji. Bloki kamienne stojące na podmurówce porozsuwane, przechylone, popękane oraz rozspojone. Powierzchnia elementów kamiennych nigdy nie była zabezpieczona przeciw penetrowaniu wód podsiąkających i opadowych.

## WNIOSKI I ZAŁOŻENIA KONSERWATORSKIE

Pomnik jest w stanie wymagającym podjęcia pilnych kompleksowych działań konserwatorskich. Procesy destrukcyjne typowe dla obiektów eksponowanych pod stałym działaniem warunków atmosferycznych wzmożonych agresywną atmosferą wielkomiejskiej, przemysłowej aglomeracji oraz brakiem profilaktyki konserwatorskiej przez dziesiątki lat spowodowały bardzo zły stan obiektu.

Prace konserwatorskie powinny polegać przede wszystkim na przywróceniu wartości konstrukcyjnych oraz wartości estetycznych obiektu.

Całość nagrobka należy poddać zabiegom biobójczym.

W tym celu należy wyeliminować lub zneutralizować te czynniki, które powodują powstawanie uszkodzeń. Wzmocnić strukturalnie strukturę elementów z piaskowca. Zdemontować wszystkie elementy piaskowcowe i przewieźć je do pracowni w celu przeprowadzenia zabiegów konserwatorskich.

Należy wykonać nową ramę fundamentową ze zbrojonego betonu, a następnie zabezpieczyć ją przeciwwilgociową izolacją poziomą.

Należy przywrócić pierwotny szlif płaskich powierzchni elementów kamiennych, a pozostałe powierzchnie oczyścić przy użyciu metod mikropiaskowania.

Na koniec wszystkie elementy pomnika należy wzmocnić i zabezpieczyć przed działaniem wód opadowych.

## **PROGRAM PRAC KONSERWATORSKICH**

1. Wykonanie dokumentacji fotograficznej i opisowej przed, w trakcie i po konserwacji.
2. Przygotowanie terenu grobu do zrealizowania prac konserwatorskich.
3. Mechaniczne usunięcie luźno zalegających nawarstwień zanieczyszczeń osadowych oraz skupisk mchów i porostów.
4. Wykonanie zabiegów biobójczych na wszystkich elementach pomnika przy użyciu preparatu SCHIMMEL – EX – SOPRO – SE – 717.
5. Zdemontowanie wszystkich elementów piaskowcowych, przetransportowanie do pracowni konserwatorskiej i przygotowanie do dalszych czynności konserwatorskich.
6. Zdemontowanie wszystkich skorodowanych bolców i klamer.
7. Zdemontowanie zdestruowanej warstwy muru ceglanoego, aż do muru o stabilnej konstrukcji.
8. Poddanie wszystkich elementów kamiennych czyszczeniu poprzez zastosowanie metody mikropiaskowania przy odpowiednio regulowanym ciśnieniu sprężonego powietrza z użyciem stosownie dobranego ścierniwa.
9. Mechaniczne przeszlifowanie przy użyciu odpowiednio dobranych delikatnych gradacji materiałów ściernych wszystkich płaskich elementów kamiennych – w celu uzyskania jak najgładszej powierzchni materiału kamiennego.
10. Wykonanie nowej ramy fundamentowej pod ogrodzenie z zaprawy z betonu z dodatkami hydrofobowymi i mrozoodpornymi w drewnianym szalunku.
11. Po całkowitym związaniu betonowego cokołu pokrycie go szlaczem izolacyjnym SOPRO – DSF – 623.
12. Wykonanie rekonstrukcji większych ubytków w elementach kamiennych poprzez wstawienie fleków wykutych w odpowiednio dobranym piaskowcu ze złóż szydłowieckich.
13. Przetransportowanie z pracowni konserwatorskiej i zamontowanie elementów kamiennych na nowej betonowej ramie fundamentowej, przy użyciu

- bolców i klamer wykonanych ze stali nierdzewnej.
14. Wypełnienie mniejszych ubytków oraz szczelin pomiędzy poszczególnymi elementami kamiennymi drobnoziarnistymi zaprawami mineralnymi SOPRO, w odpowiednio dobranym kolorze i z odpowiednią strukturą.
  15. Poddanie wszystkich elementów kamiennych nagrobka zabiegowi hydrofobizacji przeciwwilgociowej przy użyciu preparatu SOPRO – GD – 749.
  16. Poprawienie posadowienia płyty nagrobnej.
  17. Posprzątanie terenu grobu.
  18. Sporządzenie powykonawczej dokumentacji konserwatorskiej.

*autor programu prac konserwatorskich:*

PIOTR GRZEGORZ MĄDRACH

*dplomowany konserwator zabytków*

*rzeczoznawca konserwacji zabytków*

02 -776 Warszawa, ul. Warchałowskiego 7/57

tel. 601 25 70 04

**Załącznik nr 2**

PIOTR GRZEGORZ MĄDRACH

PROGRAM  
PRAC KONSERWATORSKICH  
W LOKALACH UŻYTKOWYCH  
NA II i III PIĘTRZE  
W KAMIENICY  
PRZY ULICY  
WIDOK NR 10  
W WARSZAWIE

WARSZAWA  
2009

## I. WSTĘP

### *1. Zamawiający projekt*

Warszawa ..... ulica .....

### *2. Przedmiot opracowania*

Program prac konserwatorskich w lokalach użytkowych  
na II i III piętrze  
w kamienicy przy ulicy Widok nr 10 w Warszawie

### *3. Opracowanie sporządzone na podstawie*

analizy wizualnej, badań mechanicznych, badań elektronicznych

### *4. Autor programu*

PIOTR GRZEGORZ MĄDRACH

*dplomowany konserwator zabytków*

*członek*

POLSKIEJ IZBY ARTYSTÓW KONSERWATORÓW DZIEŁ SZTUKI

*rzeczoznawca konserwacji zabytków:*

Polskiej Izby Artystów Konserwatorów Dzieł Sztuki

Stowarzyszenia Konserwatorów Zabytków

Związku Polskich Artystów Plastyków

02 776 Warszawa ul. Edwarda Warchałowskiego 7/57

tel. 601 25 70 04

### *5. Opracowanie wykonano*

w Warszawie w 2010 roku

## II. HISTORIA ULICY I HISTORIA OBIEKTU

Kamienica przy ulicy Widok nr 10 w Warszawie jest położona na działce o numerze hipotecznym KW 81428 w ewidencji gruntów 116, 115. W Ośrodku Dokumentacji Zabytków w Warszawie posiada kartę ewidencyjną nr 645. Została wpisana do rejestru zabytków Mazowieckiego Wojewódzkiego Konserwatora Zabytków pod numerem 35 w dniu 2 sierpnia 2002 r.

Budynek został zaprojektowany w stylu eklektycznym, będącym wynikiem wcześniej panujących stylów historycznych.

Wzniesiony został przy ulicy Widok, która powstała w miejscu pierwotnie wytyczonego w początkach XVII w. traktu, ciągnącego się przez włości O. Paulinów od ulicy Brackiej aż do wsi Wielka Wola (obecnie okolice ulicy Karolkowej). Od 1823 r. funkcje głównego gościńca przejęły Aleje Jerozolimskie. Do połowy XIX w. obszar przy ulicy Widok był bardzo mało zagospodarowany i zabudowany. Dopiero wybudowanie linii kolejowej Warszawsko-Wiedeńskiej zintensyfikowano budownictwo na tym terenie. Na rogu ulicy Marszałkowskiej i ulicy Widok zbudowano hotel Warszawsko-Wiedeński. Przy ulicy Widok zaczęły powstawać warsztaty, sklepy, hotele, biura, kamienice. Bliskość dworca gwałtownie przyspieszyła industrializację tego fragmentu Warszawy.

Pierwotnie były to niskie trzypiętrowe domy, które następnie zaczęto nadbudowywać albo budować wyższe na miejscu burzonych niższych domów.

Kamienica przy ulicy Widok nr 10 powstała w latach 70. XIX w. Sugeruje się, że zaprojektował ją Bronisław Muklinowicz.

W 1900 r. przyuliczną część kamienicy całkowicie przebudowano. W trakcie tej przebudowy kamienica uzyskała obecny kształt architektoniczny. Brak jest dokładnych danych na ten temat. Po przebudowie kamienica stała się jedną z typowych okazałych mieszczańskich kamienic warszawskich.

Właścicielem kamienicy do 1911 r. był Stanisław Grotowski. W tymże roku sprzedał nieruchomość za 50.000 rubli Bernardowi Bersteinowi (współwłaścicielowi domu handlowego Berstein & Ferster). W czasie I wojny światowej Bernard Berstein popadł w kłopoty finansowe i kamienicę przejął Skarb Państwa.

Od 1934 r. w kamienicy przy ulicy Widok nr 10 mieścił się Zarząd Krajowy Ligi Morskiej i Kolonialnej oraz organizacje i wydawnictwa z nią związane.

Między innymi redakcja popularnego miesięcznika „Morze”, Związek Pionierów Kolonialnych oraz instytuty naukowe i biblioteki. W czasie powstania warszawskiego w kamienicy mieścił się szpital polowy i dowództwo jednego z oddziałów AK. W trakcie walk zniszczona została czwarta kondygnacja.

Po wojnie kamienica została przeznaczona na siedziby Stronnictwa Demokratycznego, Instytutu Archeologii Uniwersytetu Warszawskiego, Redakcji czasopisma „Morze”. Na czwartej kondygnacji były mieszkania. Ostatnią, piątą kondygnację nadbudowano w 1965 r.z przeznaczeniem na mieszkania i pracownie dla artystów.

Kamienica jest budynkiem zlokalizowanym w linii zabudowy zwartej północnej pierzei ulicy Widok. Posiada układ jednopodwórzowy otwarty na północ, na podwórze kamienicy przy ulicy Brackiej nr 23.

Budynek wzniesiono w technologii tradycyjnej. Mury są wykonane z czerwonej cegły ceramicznej zespojonej zaprawą wapienno-piaskową. Tynki zewnętrzne są obecnie pokryte tynkami cementowo-wapienno-piaskowymi. Pierwotne tynki wapienno-piaskowe zostały prawdopodobnie skute podczas remontu kamienicy po II wojnie światowej.

We wnętrzach występują prawie wszędzie tynki wapienno-piaskowe, nie licząc licznych napraw i reperacji wykonywanych różnymi materiałami tynkarskimi.

Na klatce schodowej pierwotnie i większości do dzisiaj występują tynki wapienno-piaskowe.

Dekoracje sztukatorskie wykonano metodami tradycyjnymi – z zapraw gipsowych gruntowanych na gorąco pokostem przed malowaniem powłokami farb nawierzchniowych.

Główna klatka schodowa w tej kamienicy zaczyna się od wejścia do sieni (pełniącej rolę wiatrołapu), która poprzez prosty bieg kilkunastu schodów prowadzi do na wysoki parter. Cała klatka ma układ dwubiegowy z podestami na półpiętrach.

Stopnie schodów składają się z trepów i podstopnic wykonanych z płyt z białego marmuru karraryjskiego. W płytach pozostały jeszcze mosiężne uchwyty do prętów podtrzymujących chodnik, którym schody były wyłożone. Podesty wyłożone są płytkami marmurowymi przyciętymi w kształt kwadratu.

Prawie w całości zachowana, pierwotna żelazna balustrada jest wykuta w proste motywy kandelabrowe, pospinane bogatymi girlandami, jest ozdobiona fryzem o klasycznym wzorze.



Na ostatnią kondygnację, później nadbudowaną, prowadzą schody żelbetonowe, pokryte lastrykiem o wypolerowanej powierzchni.

Stan wystroju klatki schodowej jest krytyczny. Większość powierzchni tynkarskich jest silnie zdestruowana i poodspajana od ceglanego muru.

Sztukaterie są bardzo zniszczone i nie nadają się do konserwacji. Wymagają przeprowadzenia kompleksowej rekonstrukcji. Dotyczy to zarówno ozdobnych profili, listew, jak i faset czy rozet. Są one wykonane jako odlewy z gipsów sztukatorskich, które przez dziesiątki lat nie były poddawane żadnym zabiegom konserwatorskim. Były pokrywane coraz to innymi powłokami farb (klejowych, olejnych, emulsyjnych), przez co tynki i wyprawy sztukatorskie utraciły właściwości paroprzepuszczalne i nastąpiło zniszczenie ich struktury. Stało się to przede wszystkim na skutek agresywnego działania wilgoci, która penetrowała substancję budowlaną we wnętrzu kamienicy w rozmaity sposób: przede wszystkim poprzez kondensację, występującą często w polskim klimacie w porach poza okresem lata, poprzez różnego rodzaju awarie, których skutki i efekty są wyraźnie widoczne do dzisiaj, poprzez brak systematycznej profilaktyki konserwatorskiej i kompleksowych działań konserwatorskich.

Te same refleksje można sformułować również w odniesieniu do stanu posadzek na podestach, stopni w schodach, żelaznych balustrad i stolarki drewnianej.

Stan wystroju artystycznego i architektonicznego głównej klatki schodowej jest bardzo zły.

Taki sam stan przedstawiają wnętrza poszczególnych pomieszczeń. Ich pierwotne przeznaczenie było na cele mieszkalne.

Niższe kondygnacje były zaplanowane i użytkowane jako okazałe, wielopokojowe mieszkania. Obecnie określilibyśmy je mianem apartamentów. Mieszkania te miały połączenie z dwiema klatkami schodowymi: główną (opisaną powyżej) i boczną – dla służby.

Z czasem mieszkania te zmieniły przeznaczenie i stały się lokalami użytkowymi służącymi na cele biurowe. Mieszkania na wysokim parterze i pierwszym piętrze ciągle są czynnymi lokalami użytkowymi.

Lokal na drugim piętrze był tak samo użytkowany. Po przeprowadzeniu jego renowacji będzie służył celom biurowym. Pierwotnie funkcjonowało w nim 11 pomieszczeń. Z biegiem czasu był wielokrotnie dzielony prowizorycznymi

ściankami. W czasie rozlicznych podziałów, przebudów i remontów wewnątrz tego mieszkania zatraciło pierwotny charakter. W znaczącym stopniu zniszczony został wystrój ścian i sufitów. W pomieszczeniach, które miały wybudowane nowe ściany, skutecznie zniszczono wystrój sztukatorski, poza jednym pokojem (nr 10), który zachował prawie w całości wystrój sztukatorski – niestety, na stropie, który jest w bardzo złym stanie. Jest to typowy strop Kleina, którego żelazne belki przechodzą przez mur kamienicy i są jednocześnie konstrukcją pod płytę balkonową. Płyta balkonowa i przejście przez mur przez lata rozszczelniły się. Żelazne belki, pod wpływem wilgoci, w katastrofalnym stopniu uległy korozji. Strop jest wyraźnie ugięty. Stan posadowienia sztukatorskich kasetonów jest mocno osłabiony. Wyprawy tynkarskie są spękane i w wielu miejscach odspojone od podłoża.

Wystrój sztukatorski jest wykonany z miękkiego gipsu modelarskiego. Pierwotne wyprawy tynkarskie wykonane są z tynków wapienno-piaskowych. Powierzchnie sztukaterii i tynków były pierwotnie malowane farbami klejowymi.

W kilku miejscach na suficie dokonałem pasowych odkrywek poszczególnych warstw malarskich. Ostatnia jest biała, wykonana farbą emulsyjną z dodatkiem wapna. To typowa dla czasów późnego PRL-u metoda malowania wewnątrz.

Natomiast pierwsza, na zagruntowanych pokostem sztukateriach oraz wyprawach tynkarskich na suficie w pokoju nr 10, była farbą klejową o kolorze według wzornika kolorów **NCS – NATURAL COLOR SYSTEM nr S 1005 – Y60R # 27 (jasny beż)**. Wszystkie odkrywki na suficie ukazały tylko ten jeden kolor.

Badania konserwatorskie przeprowadzono także na wszystkich kondygnacjach głównej klatki schodowej w kamienicy przy ulicy Widok nr 10 w Warszawie. Badania przeprowadziłem osobiście. Odkrywki warstw technologicznych na ścianach wewnątrz na II i III piętrze wykonałem tradycyjnymi metodami inwazyjnych, mechanicznych odsłonieć. Odkrywałem w miarę możliwości wszystkie warstwy stratygraficzne istniejące na murach i stropach. Badania przeprowadziłem w 2010 r. Przy określaniu wybarwienia kolorystycznego posługiwano się kolorymetrem elektronicznym. Dla jednolitego i czytelnego przekazu przyjęto jako

bazowy uniwersalny, profesjonalny, międzynarodowy wzornik kolorów **NCS – NATURAL COLOR SYSTEM**. Do bezpośredniego – dotykowego badania kolorów został użyty bardzo precyzyjny, elektroniczny **KOLORYMETR RM 110** produkcji firmy **X-RITE** z Michigan w USA.

Niestety, w pozostałych pomieszczeniach mieszkania zarówno ściany, jak i sztukaterie, zostały tak silnie zmyte, a następnie pokryte wieloma powłokami różnych powłok malarskich, że nie ma już możliwości określenia pierwotnej kolorystyki.

Wiele powierzchni ścian zostało także pokrytych nowymi tynkami, zawierającymi już domieszki cementów oraz gładziami gipsowymi.

Udało się jeszcze odkryć jedną ciekawostkę budowlaną. W pokoju nr 8 fragmenty ścian przy oknach i portfenetrze, prowadzących na loggię, zostały wyizolowane i ocieplone płytami z korka. Płyty z korka miały likwidować tzw. mostek termiczny. I zapewne likwidowały. Na powierzchni wykładzin z korka jest sadza, co świadczy o tym, że kamienica paliła się. Ponadto w płytach korkowych wystąpił efekt korozji powietrznej i strukturalne rozwarstwienie.

Tak samo zły stan przedstawiają pomieszczenia na trzecim piętrze kamienicy. Było to piętro przeznaczone dla służby i osób o niższym statusie społecznym. A potem przez dziesiątki lat służyło celom biurowe. Pomieszczenia te były wielokrotnie remontowane i aranżowane.

Całkowity brak dokumentacji archiwalnej, fotograficznej, opisowej nie pozwala na dokładne określenie pierwotnego wyglądu wnętrz pomieszczeń na drugim i trzecim piętrze.

### III. ZAŁOŻENIA PROGRAMOWE

Powyższy opis ukazuje, jak pilnie potrzebna jest renowacja substancji zabytkowej oraz modernizacja pomieszczeń na drugim i trzecim piętrze kamienicy przy ulicy Widok nr 10 w Warszawie, z dostosowaniem do współczesnych przepisów BHP, p-poż, sanitarnych oraz budowlanych. Szczególnie ważne jest jak najszybsze przywrócenie świetności pierwotnych kompozycji architektonicznych.

#### **IV. ZALECENIA KONSERWATORSKIE**

Renowacja pomieszczeń na drugim i trzecim piętrze powinna bazować na jednolitym programie technologicznym (składającym się z technologii i produktów jednej firmy), w tym przede wszystkim na użyciu technologii, które jak najbardziej odpowiadałyby technologiom zastosowanym w okresie jej powstawania.

Prace konserwatorskie muszą głównie polegać na:

- wykonaniu precyzyjnego oczyszczenia wszystkich partii otynkowanych,
- wykonaniu wzmocnień w miarę dobrze zachowanych elementów wystroju wnętrz,
- rekonstrukcji brakujących lub silnie zdestruowanych fragmentów.

Na koniec należy starać się przywrócić pierwotną fakturę oraz kolorystykę wszystkich powierzchni wystroju architektonicznego i artystycznego.

Do czasu podjęcia kompleksowych działań konserwatorskich należy prowadzić systematyczną, profilaktyczną opiekę konserwatorską, by proces destrukcji nie pogłębiał się.

Wszelkie prace renowacyjne i konserwatorskie muszą być prowadzone pod ścisłą kontrolą autorskiego nadzoru konserwatorskiego, działającego w porozumieniu ze służbami konserwatorskimi i nadzorem budowlanym.

#### **V. PROGRAM PRAC KONSERWATORSKICH**

##### **OGÓLNE PRACE KONSERWATORSKIE**

- sporządzenie inwestorskiego kosztorysu działań konserwatorskich i budowlanych wraz z przedmiarem robót, ściśle uwzględniającym zakres i technologię działań konserwatorskich,
- wykonanie wstępnej dokumentacji konserwatorskiej fotograficznej oraz opisowej,
- systematyczne dokumentowanie prac konserwatorskich w trakcie ich realizowania,

- techniczne przygotowanie obiektu i terenu wokół do przeprowadzenia prac konserwatorskich,
- zabezpieczenie obiektu na czas realizacji prac konserwatorskich,
- zorganizowanie zaplecza technicznego i terenu działań,
- uprzątnięcie terenu prac konserwatorskich (po zakończeniu działań),
- sporządzenie powykonawczej dokumentacji konserwatorskiej.

## **TECHNOLOGIA PRAC KONSERWATORSKICH**

- ustawienie rusztowań umożliwiających dostęp do wszystkich fragmentów ścian i sufitów,
- przeprowadzenie zabiegów biobójczych na całych powierzchniach wszystkich ścian i sufitów przy użyciu preparatu ADOLIT M FLÜSSIG – REMMERS,
- przeprowadzenie bardzo szczegółowych oględzin i badań przyczepności zastanych wypraw tynkarskich wraz ze zlokalizowaniem pustek podtynkowych i usunięcie mechaniczne odparzonych i rozwarstwionych fragmentów tynków,
- wykucie wtórnych cementowych napraw i oczyszczenie tych miejsc aż do pierwotnych warstw posiadających dobrą kondycję substancji budowlanej,
- w celu chemicznego oczyszczenia pomalowanych powierzchni tynkowanych – nałożenie preparatu ALKUTEX ABBEIZER – REMMERS,
- zmycie tych powierzchni przy użyciu przegrzanej pary pod odpowiednio regulowanym ciśnieniem,
- wypełnienie wszystkich drobnych szczelin i rozwarstwień w powierzchniach z wypraw tynkarskich preparatem AIDA ELASTOSCHLÄMME – REMMERS,
- wypełnienie wszystkich większych szczelin materiałem RELÖ MULTISPACHTEL – REMMERS,
- dokładne odkurzenie powierzchni tynków i wykonanie dwukrotnego zabiegu wzmacniania przypowierzchniowej warstwy tynku na całej powierzchni opracowanej w zaprawach tynkarskich przy użyciu FUNCOSIL GRUNDIERUNG SV – REMMERS,
- wyprowadzenie powierzchni ubytków przy użyciu elastycznego materiału powłokowego FUNCOSIL ELASTOFLEX – FASSADENFARBE – REMMERS z odpowiednio dobranym kolorem i uziarnieniem,

- wykonanie rewaloryzacji i rekonstrukcji dekoracji sztukatorskich według zachowanych wzorów lub na podstawie analogii czerpanych z wzorów dekoracji zachowanych w mieszkaniach na dwóch niższych kondygnacjach kamienicy w gipsie STUCKGIPS – Knauff,
- przeprowadzenie dokładnego odkurzania powierzchni tynków i wystroju sztukatorskiego oraz wykonanie dwukrotnego zabiegu wzmacniania przypowierzchniowej warstwy tynku na całej powierzchni opracowanej w zaprawach tynkarskich przy użyciu FUNCOSIL GRUNDIERUNG SV – REMMERS,
- położenie na wyprawach tynkarskich i sztukatorskich warstwy szepnej przy użyciu farby podkładowej FUNCOSIL SILIKON – FÜLLFARBE – REMMERS,
- położenie na wyprawach tynkarskich warstwy malarskiej nawierzchniowej przy użyciu farby FUNCOSIL SILICONFARBE – REMMERS,
- wymiana stolarki okiennej na nową – z dokładnym odtworzeniem materiałów, kształtów i kolorystyki,
- przeprowadzenie renowacji stolarki drzwiowej poprzez nałożenie powłok malarskich takich samych pod względem koloru i technologii, jakie dotychczas istniały,
- zdemontowanie rusztowań i uprzątnięcie terenu wykonywania prac.

## **ZALECENIA KONSERWATORSKIE DLA WYKONAWCY**

Przebieg prac konserwatorskich musi być zrealizowany w całości przy zastosowaniu technologii i materiałów jak najbardziej zbliżonych do użytych pierwotnie. Użycie poszczególnych technologii oraz materiałów musi być zaakceptowane przez nadzór autorski, konserwatorski oraz budowlany. Wszelkie szczegółowe rozwiązania technologiczne, wynikające z odkrywania na bieżąco – w trakcie działań konserwatorskich – nieznanego stanu budowli, powinny być wypracowywane w trakcie realizowania prac, poprzez konsultacje w ramach autorskich nadzorów konserwatorskich.

Technologiczne zabiegi konserwatorskie muszą być przeprowadzone w odpowiednich warunkach atmosferycznych, ściśle określonych w kartach technicznych każdego produktu i każdej technologii.

Autor programu prac konserwatorskich:  
PIOTR GRZEGORZ MĄDRACH  
*dplomowany konserwator zabytków*  
*rzeczoznawca konserwacji zabytków*  
Polskiej Izby Artystów Konserwatorów Dzieł Sztuki  
Stowarzyszenia Konserwatorów Zabytków  
Związku Polskich Artystów Plastyków  
02-776 Warszawa ul. Warchałowskiego 7/57  
tel. 601 25 70 04

### **Diagnoza wiedzy i umiejętności w zakresie podstawowych zagadnień z konserwacji zabytków**

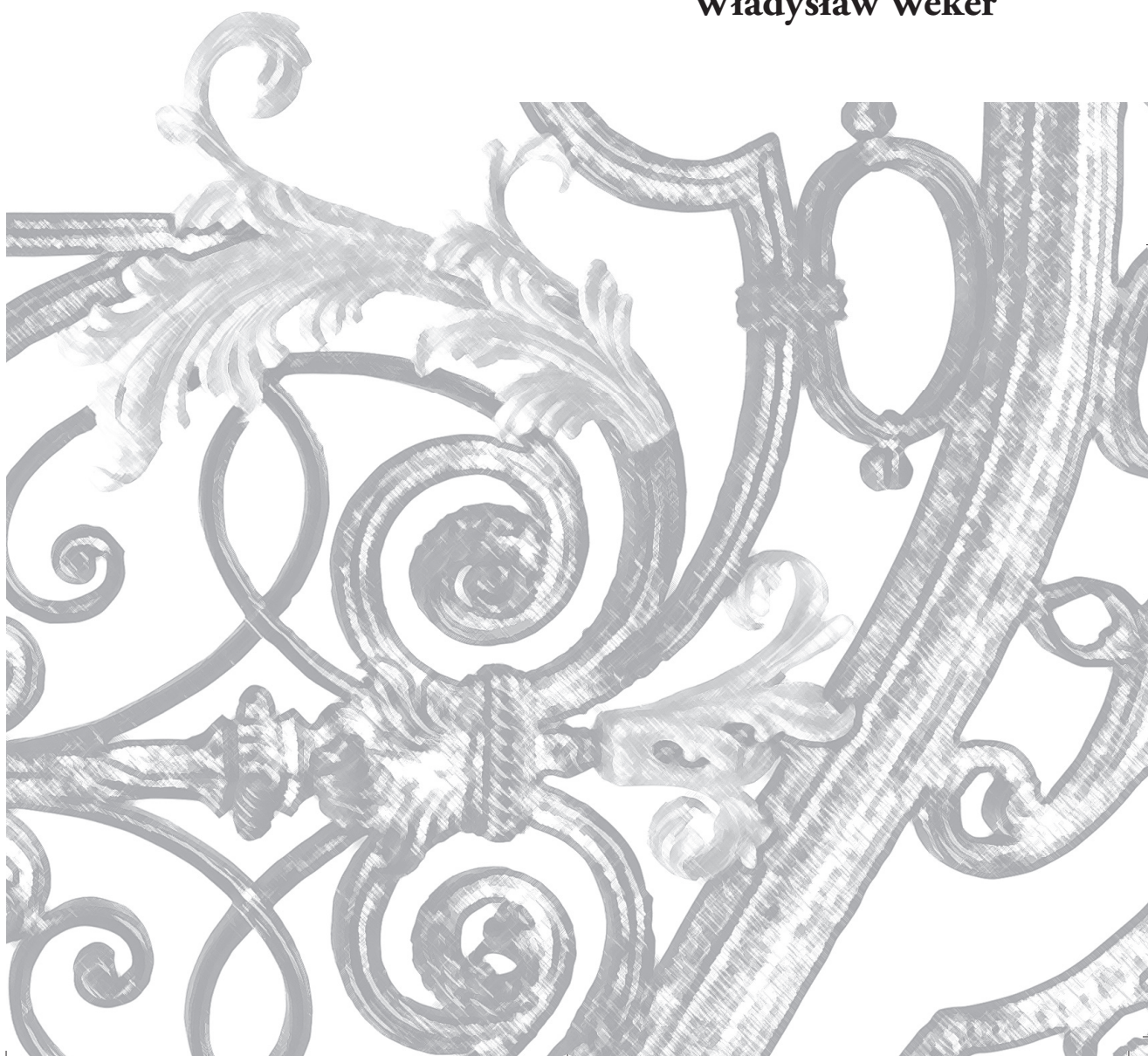
1. Jakie są podstawowe dwa rodzaje zabytków?
2. Jakie dwa podstawowe urzędy pełnią kontrolę nad pracami wykonywanymi przy architektonicznych obiektach zabytkowych?
3. Jakie dwie podstawowe ustawy normują wykonywanie prac konserwatorskich przy zabytkach architektury w Polsce?
4. Jakie są dwie podstawowe metody czyszczenia elewacji budynków?
5. Jakie są dwie podstawowe metody mierzenia wilgotności murów w budowlach zabytkowych?
6. Jakie są dwie podstawowe metody kolorowania elewacji w budynkach zabytkowych?
7. Jakie są dwa podstawowe sposoby dokumentowania stanu zabytku przed przystąpieniem do wykonywania prac konserwatorskich?
8. Jakie są dwie podstawowe technologie fotograficznego dokumentowania obiektów zabytkowych?
9. Jakie są dwa podstawowe, ogólnoświatowe, wzorniki kolorów?
10. Jakie są w Polsce dwa podstawowe urzędy konserwatorskie?





*Metale stosowane  
w architekturze*

Władysław Weker





**C**harakterystyczne własności metali: twardość, możliwość kształtowania plastycznego, przewodnictwo cieplne i elektryczne, wysoka wytrzymałość, jak też powszechne występowanie w przyrodzie, spowodowały, że od najdawniejszych czasów metale znajdowały się w centrum zainteresowania człowieka. Początkowo wykorzystywano metale występujące w przyrodzie w stanie naturalnym: samorodki srebra, złota i miedzi oraz kawałki żelaza pochodzenia meteorytowego. Gdy z biegiem czasu poznano ich własności, opanowano techniki wysokich temperatur oraz metody otrzymywania metali z rud, stały się one podstawowym tworzywem wykorzystywanym we wszystkich obszarach ludzkiej działalności. Połysk i kolor metali przyczyniają się do wykorzystania niektórych z nich w jubilerstwie – do wyrobu ozdób.

Około osiemdziesiąt pierwiastków chemicznych to metale o określonych pozycjach w układzie okresowym Mendelejewa. W stanie stałym atomy metali ułożone są według ściślejszych reguł i tworzą sieć krystaliczną. Każdy metal krystalizuje w charakterystycznym układzie krystalicznym. Atomy zajmują określone miejsce w sieci, a wiązaniem utrzymującym je w położeniu równowagi jest tzw. wiązanie metaliczne. Jego istotą jest obecność gazu elektronowego – swobodnie poruszających się w całej objętości metalu elektronów walencyjnych, oderwanych od swoich atomów tworzących kryształy. Dlatego węzły sieci krystalicznej metali mają ładunek dodatni.

## 1. Podstawy wiedzy o korozji

Wszystkie metale podlegają korozji. Jest to proces niszczenia materii, rozpoczynający się od powierzchni i postępujący w głąb, będący wynikiem wielu procesów chemicznych lub elektrochemicznych. Korozji metali sprzyja ich duże powinowactwo z tlenem oraz przewodnictwo elektryczne. Mechanizm korozji zależy od środowiska i może być to mechanizm korozji chemicznej – w środowisku

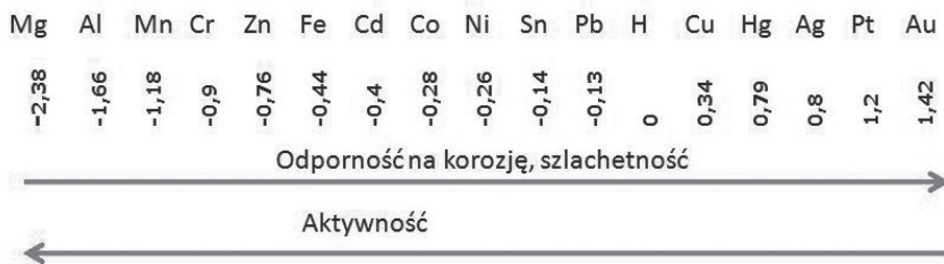
suchym (lub nieprzewodzącym prądu) lub elektrochemicznej (w środowisku mokrym lub przewodzącym prąd, np. stopione sole). W rzeczywistości w procesie korozji występują oba mechanizmy z przewagą mechanizmu elektrochemicznego, ponieważ zdecydowana większość procesów korozji zachodzi w środowisku wilgotnym. W środowisku suchym na powierzchni metali powstaje warstwa tlenków, chroniąca je przed atakiem korozyjnym środowiska.

### 1.1. Potencjał elektrochemiczny

Każdy metal zanurzony w elektrolicie posiada charakterystyczny potencjał, związany z procesami przechodzenia (wymiany) elektronów przez granicę faz. Elektrony gromadzą się na granicy faz, lecz w warunkach równowagi nie przekraczają jej. Ich ładunek przestaje być równoważony ładunkiem kationów w sieci krystalicznej metalu. Na granicy faz – pomiędzy metalem a elektrolitem – pojawia się różnica potencjałów.

Metal względem roztworu będzie posiadał ładunek elektryczny. W przypadku cynku, który ma dążność do przechodzenia do roztworu, będzie to ładunek ujemny, a w przypadku miedzi, mającej tendencję wbudowywania atomów w sieć krystaliczną, na granicy faz powstanie ładunek dodatni.

Mierząc te potencjały względem elektrody wodorowej, której potencjał umownie przyjęto jako równy zeru, otrzymano skalę potencjałów normalnych, nazywaną szeregiem napięciowym metali (rys. 1).



1. Szereg napięciowy metali

Szereg ten umożliwia określenie prawdopodobieństwa reakcji utleniania metalu (korozji) oraz pozwala przewidzieć reakcje pomiędzy różnymi metalami:

- im wyższa jest wartość potencjału metalu, tym jest on bardziej szlachetny (bierny chemicznie), trudniej ulega korozji;
- metal o niższym potencjale będzie wypierał metal o wyższym potencjale z roztworu jego soli, przechodząc jednocześnie do roztworu, np.



- metale o niższym potencjale są aktywne chemicznie, łatwo przechodzą jako jony do roztworu (łatwo utleniają się i trudniej redukują);
- metale o dużej aktywności roztwarzają się w kwasach, wypierając z nich wodor, np.



- metale o małej aktywności rozpuszczają się tylko w kwasach będących utleniaczami, nie wypierając przy tym wodoru, np.



W pewnych środowiskach część metali zachowuje się tak, jakby były bardziej szlachetne, niż to wynika z szeregu napięciowego. Jest to spowodowane zjawiskiem nazywanym pasywnością. Ogólnie mówiąc, **pasywność** jest wynikiem tworzenia się cienkiej, zwartej warstwy tlenków, mocno przylegających do powierzchni metalu oraz chroniących ją przed dalszym utlenianiem.

Na szybkość korozji duży wpływ ma również efekt zmniejszenia potencjału pomiędzy elektrodami. Zjawisko takie nosi nazwę **polaryzacji**. Im większa polaryzacja, tym mniejsza szybkość korozji.

**Zjawisko polaryzacji związane jest m.in. z istnieniem tzw. podwójnej warstwy elektrochemicznej na granicy metal-elektrolit.** Substancje niszczące tę warstwę (zmniejszające polaryzację) noszą nazwę **depolaryzatorów** (np. jony  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i na ogół przyspieszają korozję.

## 1.2. Elektrochemiczny mechanizm korozji

Korozja o charakterze elektrochemicznym (galwaniczna) zachodzi wówczas, gdy w środowisku korozyjnym znajdują się w kontakcie elektrycznym co najmniej dwa metale. Powstaje wówczas ogniwo, w którym jeden metal jest anodą (ulega rozpuszczaniu), drugi zaś katodą.

Na anodzie metal przechodzi w stan jonowy. Jony metalu odłączają się następnie od powierzchni i przechodzą do roztworu:



Anoda ładuje się ujemnie, a uwolnione elektrony wędrują do katody. Efektem reakcji anodowej jest rozpuszczanie się metalu.

Na katodzie przebiega redukcja:



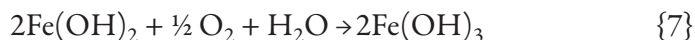
Produkt powstający w wyniku redukcji na katodzie może tworzyć się w postaci gazowej, ciekłej lub stałej. Zależnie od rodzaju elektrolitu jego zasadowości (pH) oraz zawartości rozpuszczonego w nim tlenu, reakcja katodowa może mieć różny przebieg.

W środowisku obojętnym, np. w wodzie, na katodzie tworzą się jony  $\text{OH}^-$ .

Jeśli anodą jest żelazo, następuje uwalnianie jego jonów, które łączą się z jonami  $\text{OH}^-$ :



Powstający wodorotlenek żelaza (II) reaguje z tlenem i wodą, tworząc nierozpuszczalny  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



W środowisku kwaśnym lub o małej zawartości tlenu (np. stojąca woda) na katodzie redukowane są jony wodoru, wydzielającego się w postaci gazowej:



Jeżeli w roztworze kwaśnym rozpuszczony jest tlen, w wyniku redukcji na katodzie powstają cząsteczki wody:



### 1.3. Chemiczny mechanizm korozji

Utlenianie metali jest procesem spontanicznym. Mechanizm powstawania i wzrostu tlenków jest procesem złożonym, zależnym od własności powstającej warstwy. Jeżeli jest porowata i cząstki tlenu mogą przez nią swobodnie wędrować, nie chroni metalu przed dalszym utlenianiem.

W przeciwnym przypadku utlenianie przebiega dwuetapowo: na granicy metal-tlenek tworzą się jony metalu i elektrony, wędrujące ku powierzchni tlenku:

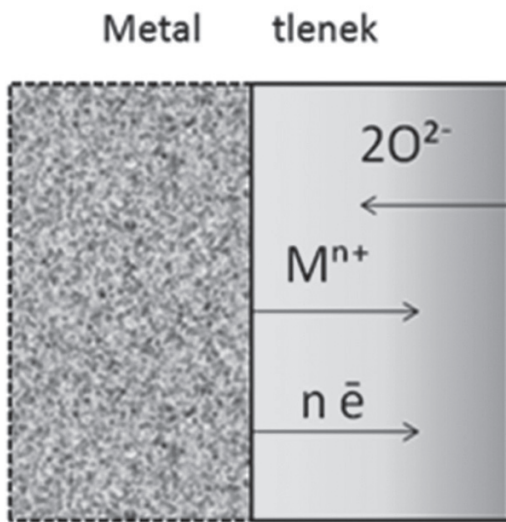


Równocześnie, na granicy tlenek-powietrze tworzą się jony tlenu, wędrujące ku powierzchni metalu:



Zależnie od rodzaju tlenków i związanych z tym prędkości dyfuzji, łączenie jonów (tworzenie tlenków) będzie przebiegać na powierzchni metal-tlenek, tlenek-powietrze lub w środku warstwy tlenkowej. Szybkość utleniania zmniejsza się w miarę wzrostu grubości warstwy oraz zależnie od temperatury. Powstająca warstewka może w różnym stopniu chronić metal przed dalszym utlenianiem. Zdolność ochronna powstającej warstwy tlenkowej zależy od jej własności i jest właściwa, gdy:

- objętość powstającego tlenku i zużytego metalu są jednakowe,
- rozszerzalność cieplna tlenku i metalu są podobne,
- tlenek mocno przylega do podłoża,
- tlenek jest plastyczny,
- dyfuzja jonów jest mała (temperatury topnienia tlenku i metalu są wysokie),
- tlenek jest słabym przewodnikiem (mała przewodność elektryczna),
- tlenek nie odparowuje do atmosfery.



2. Procesy dyfuzji w warstwie tlenkowej

## 2. Typy korozji

### 2.1. Rodzaje środowisk korozyjnych

Korozja metali jest złożonym procesem, w którym dominują różne mechanizmy. Jako główne środowiska korozyjne wymienić należy:

- korozję atmosferyczną,
- korozję wodną,
- korozję ziemną.



### 2.1.1. Korozja atmosferyczna

W zwykłych warunkach atmosferycznych metale samorzutnie ulegają korozji. Środowiska atmosferyczne mogą się znacznie różnić między sobą wilgotnością, temperaturą i obecnością zanieczyszczeń. W różnych strefach geograficznych szybkość korozji będzie inna. W strefie nadmorskiej czynnikiem stymulującym korozję jest obecny w powietrzu NaCl. W obszarach przemysłowych występują znaczne ilości  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$  oraz  $SO_2$  tworzący kwas siarkowy (kwaśne deszcze), a także różne rozpylone sole. Czynnikiem decydującymi o szybkości korozji atmosferycznej są:

- wilgotność powietrza,
- skład chemiczny atmosfery,
- czas zwilżania powierzchni metalu warstwą elektrolitu (wody),
- temperatura,
- stan powierzchni metalu.

W atmosferze suchej na powierzchni metalu nie występuje przepływ prądu elektrycznego i decydującym mechanizmem jest korozja chemiczna – utlenianie. W atmosferze suchej korozja przebiega bardzo powoli, a powstająca warstewka tlenków ma charakter ochronny. Znacznie większe szkody wywołuje korozja elektrochemiczna, zachodząca na wilgotnych powierzchniach metali. Procesy korozyjne są znacznie przyspieszane przez zanieczyszczenia atmosfery rozpuszczone w wodzie (kwaśne opady, będące ogromnym zbiornikiem elektrolitów). Najgroźniejszy jest dwutlenek siarki, tworzący kwas siarkowy, który w obszarach miejskich i przemysłowych znacznie przyspiesza niszczenie metali, szczególnie tych mniej odpornych na działanie kwasu (Fe, Zn, Ni, Cd, Cu).

Duże znaczenie ma również obecność w powietrzu cząstek stałych: sadzy, pyłu węglowego, piasku, rozpylonych soli, które – osadzając się na powierzchni metali – tworzą z czasem higroskopijną warstwę brudu, powodującą powstawanie lokalnych ognisk korozyjnych. Skład i agresywność warstw są zmienne i zależą od charakteru środowiska (atmosfera przemysłowa, miejska, wiejska, tropikalna, morska).

### 2.1.2. Korozja wodna

Środowisko wodne na ogół ma charakter roztworu obojętnego chemicznie. Dlatego w procesie katodowym występuje redukcja tlenu. O szybkości korozji decyduje stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie i szybkość jego dyfuzji do powierzchni metali. W środowisku morskim, przy dużym zasoleniu, o szybkości korozji decyduje również stężenie i dyfuzja tlenu. W środowisku tym dochodzi dodatkowo do zjawiska korozji mikrobiologicznej i biologicznej, powodowanej organizmami żywymi.

### 2.1.3. Korozja ziemna

Przebieg korozji zależy od rodzaju gleby, jej wilgotności oraz własności fizycznych i chemicznych. Gleby suche sprzyjają powstawaniu ogniw różnego napowietrzenia, zależnego od składu i wielkości ziaren. Przenoszenie tlenu odbywa się poprzez dyfuzję i konwekcję. W fazie gazowej jest ono szybkie, lecz poniżej poziomu wód gruntowych o szybkości decyduje powolna dyfuzja tlenu w fazie ciekłej.

Znaczny wpływ na korozję w glebie mają procesy biologiczne. Butwienie i o dychanie organizmów zużywa i obniża ilość tlenu w głębszych warstwach ziemi – szybkość korozji maleje. Czynnikiem wpływającymi na korozyjność gleby są:

- porowatość i przewodność gleby,
- przewodność elektryczna,
- ilość rozpuszczonych soli,
- zawartość wilgoci,
- alkaliczność.

## 2.2. Rodzaje korozji

Skupiając się na mechanizmie korozji oraz jej cechach zewnętrznych, wśród wielu zjawisk korozyjnych na obiektach zabytkowych jako najbardziej typowe i najczęściej spotykane uznać należy następujące rodzaje korozji:

- korozja równomierna,
- korozja wżerowa,

- korozja stężeniowa,
- korozja szczelinowa,
- korozja międzykrystaliczna,
- korozja selektywna,
- korozja naprężeniowa oraz korozja zmęczeniowa,
- korozja mikrobiologiczna,
- korozja podosadowa.

### 2.2.1. Korozja równomierna (ogólna)

Jest to najczęściej spotykany rodzaj uszkodzeń wyrobów metalowych. Warstwa produktów korozji składa się najczęściej z magnetytu (czarny) oraz mieszaniny tlenków i uwodnionych tlenków żelaza(III). Zachodzi równomiernie na całej powierzchni metalu. Jest wynikiem działania wielu mikroogniw występujących na powierzchni całego metalu. Może występować w środowiskach kwaśnych i obojętnych. Korozja atmosferyczna na ogół jest również korozją równomierną.

Szybkość korozji równomiernej zależy od stężenia jonów wodorowych, jest ona niezależna od ruchu środowiska, wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i w obecności utleniaczy (np. tlen).

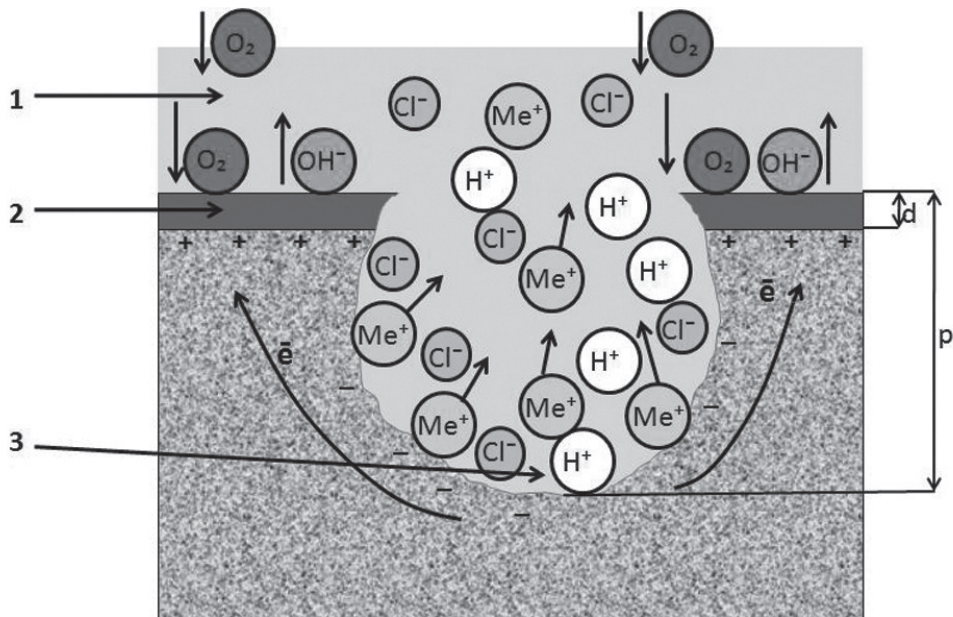
Szybkość korozji równomiernej można mierzyć ubytkiem masy w jednostce czasu (mm/rok) lub liniowym ubytkiem metalu ( $\text{g}/\text{dm}^2$ ).

### 2.2.1. Korozja wżerowa

Wżery korozyjne tworzą się w miejscach, w których ochronna warstwa pasywna jest osłabiona. Są to:

- miejsca deformacji sieci krystalicznej metalu, np. w wyniku obróbki plastycznej – kowalskiej,
- miejsca o lokalnie odmiennym składzie chemicznym (segregacja, wtrącenia, wydzielenia itp.),
- obszary wokół granic ziaren,
- miejsca, w których nastąpiło uszkodzenie warstwy pasywnej.

Uszkodzeniu warstewki tlenkowej sprzyja obecność depolaryzatorów – agresywnych jonów ( $\text{Cl}^-$ ) lub utleniacza (np. tlen). Bardzo niebezpieczny jest chlorek żelaza(III), ponieważ jony żelaza(III) są silnym utleniaczem, a jony chlorkowe łatwo niszczą warstewkę pasywną. Proces powstawania wżeru jest procesem autokatalitycznym. Na dnie wżeru zachodzi proces anodowego rozpuszczania metalu. Wskutek polaryzacji katodowej i podwyższenia pH okolicy wżeru (w wyniku reakcji katodowej tworzą się tam jony  $\text{OH}^-$ ) jest ona chroniona. Sprzyja to powstawaniu głębokich wżerów o małej powierzchni.

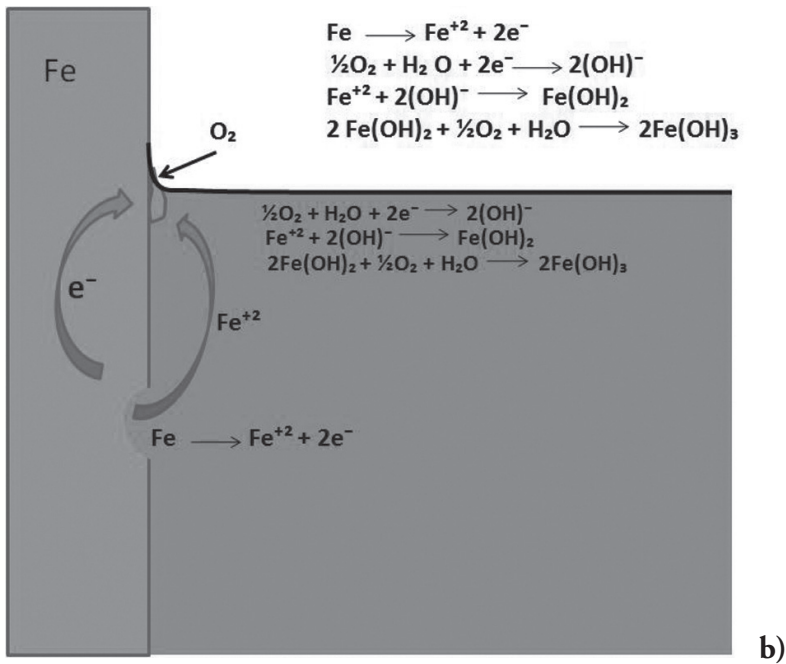
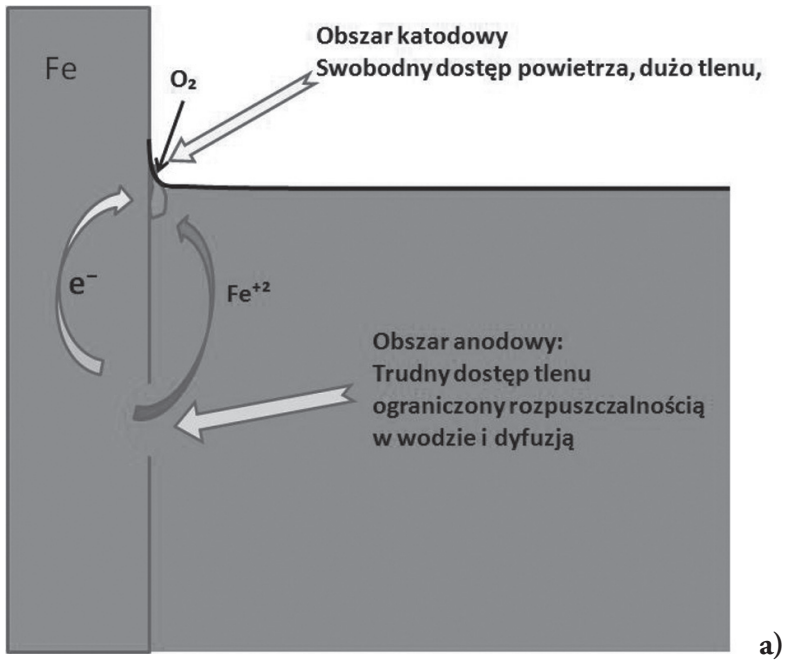


### 3. Mechanizm korozji wżerowej

- 1) cienka warstwa elektrolitu na powierzchni,
- 2) warstwa tlenków (chroni powierzchnię, a zarazem przewodzi elektrony do tlenu),
- 3) ubogi w tlen obszar anodowy.

### 2.2.2. Korozja stężeniowa

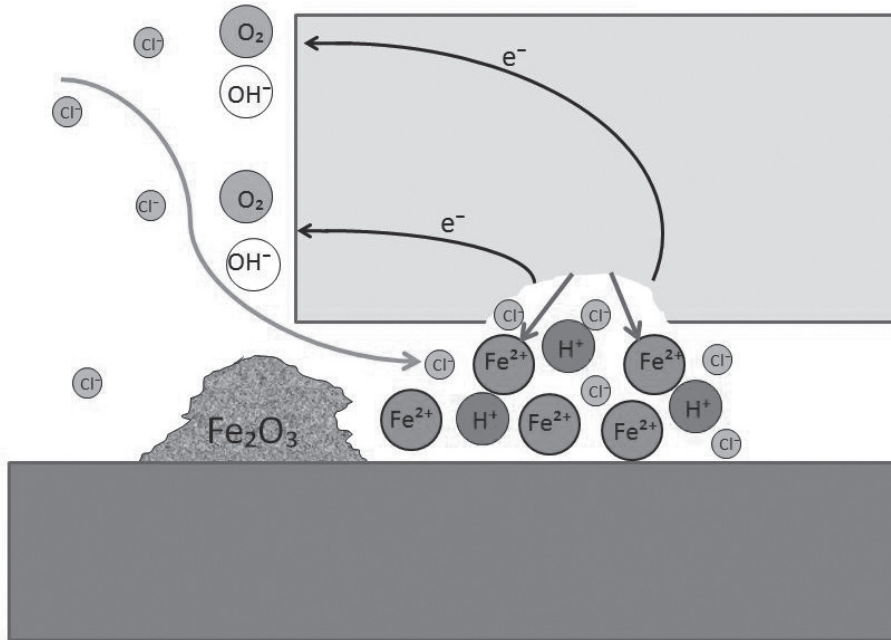
Jest ona wywołana różnicą składu chemicznego elektrolitu, będącego w kontakcie z metalem. Zwykle anodą jest obszar stykający się z elektrolitem o mniejszym stężeniu. Przykładem takiego układu jest ogniwo powstające w wyniku



4. Korozja stężeniowa (o różnym napowietrzeniu)  
a) schemat, b) mechanizm procesu korozji

różnego napowietrzenia – tlenowe ogniwo stężeniowe (Rys. 4). Ogniwa takie powstają na granicy linii wodnej, gdy metal jest częściowo zanurzony lub na granicy wód gruntowych, kiedy przedmiot znajduje się w ziemi. Korozja tuż poniżej linii zanurzenia przebiega znacznie szybciej niż na dużej głębokości. Podobny mechanizm występuje, gdy powierzchnia metalu jest częściowo osłonięta kroplą wody lub rdzy. Dostęp tlenu ułatwiony jest na obwodzie kropli i tworzy w tym miejscu obszar katodowy. Anodą jest powierzchnia pod środkową częścią kropli (osadu rdzy) i tam następuje rozpuszczanie metalu.

### 2.2.3. Korozja szczelinowa



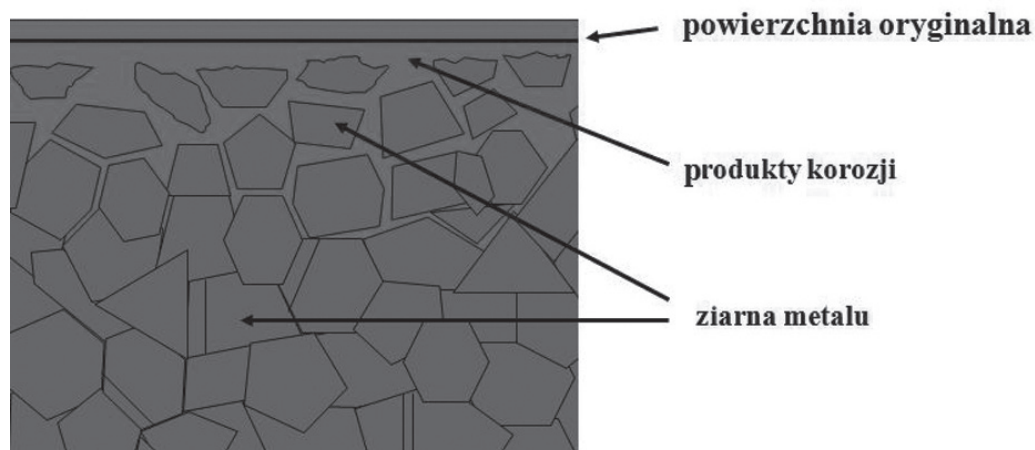
5. Schemat korozji szczelinowej

Ten rodzaj korozji jest odmianą korozji stężeniowej. Powstaje wówczas, gdy na powierzchni metalu występują pęknięcia lub szczeliny. Dostęp tlenu do wnętrza szczeliny jest utrudniony i tworzą się tam obszary anodowe. Miejsca sąsiadujące ze szczeliną są katodami. Są to obszary, w których odkładają się

produkty korozji. Obecność agresywnych soli w elektrolicie przyspiesza proces (rys. 5).

#### 2.2.4. Korozja międzykrystaliczna

Ten rodzaj korozji występuje w materiałach o budowie krystalicznej. Na granicach ziaren występuje zjawisko segregacji, obecne są wydzielenia i wtrącenia. Miejsca te mają podwyższoną energię i w środowisku korozyjnym stają się anodami.



6. Schemat korozji międzykrystalicznej

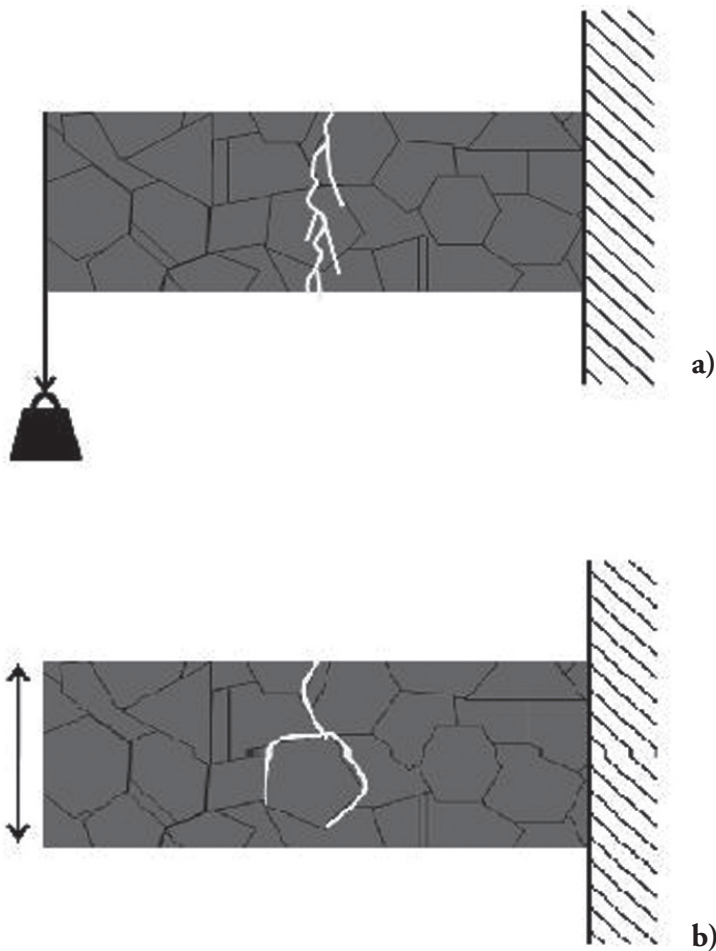
Korozja ta obniża własności wytrzymałościowe konstrukcji, bez widocznych na powierzchni objawów. W trakcie konserwacji obiektów zabytkowych może być przyczyną powierzchniowej deformacji obiektu, ponieważ przy usuwaniu (rozpuszczaniu) produktów korozji łatwo również oddzielić i usunąć ziarna metalu.

#### 2.2.5. Korozja naprężeniowa i zmęczeniowa (pękanie korozyjne)

Jest to niszczenie materiału w wyniku pękania korozyjnego.

Korozja ta jest wynikiem stałych naprężeń rozciągających w obiekcie znajdującym się w środowisku korozyjnym. Niszczenie konstrukcji w wyniku tego

procesu przebiega nieoczekiwanie i może powodować katastrofalne skutki, ponieważ uszkodzenia tego typu przebiegają jak pęknięcia kruche nawet w metalach o wysokiej plastyczności. Kierunek propagacji pęknięcia jest prostopadły do kierunku naprężeń. Źródłem zagrożeń mogą być naprężenia zewnętrzne, np. stałe, niewielkie obciążenie lub naprężenia wewnętrzne, powstające w trakcie obróbki mechanicznej lub cieplnej. Inicjowanie pęknięć może następować w szczelinach, wżerach, na granicach ziaren, a rozprzestrzeniać mogą się one wzdłuż tych granic (międzykrystalicznie) lub poprzez ziarna (transkrystalicznie).



#### 7. Widok korozji naprężeniowej

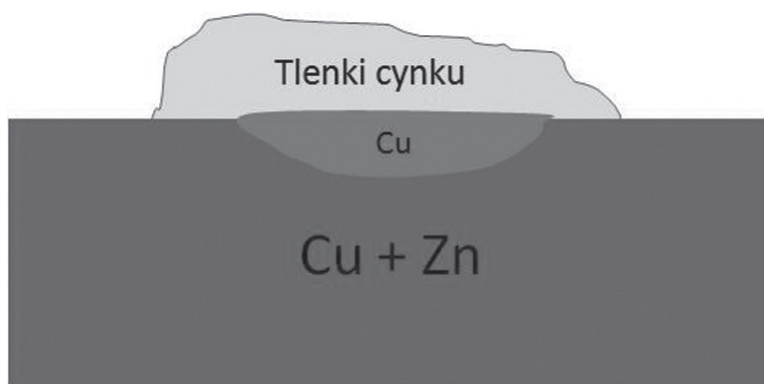
a) korozja naprężeniowa, b) korozja zmęczeniowa



**Korozja zmęczeniowa** występuje wówczas, gdy obiekt w środowisku korozyjnym poddany jest zmiennym naprężeniom. Zjawisko to występuje przy znacznie mniejszym naprężeniu niż w przypadku naprężeń statycznych i może zachodzić w dowolnym środowisku (korozja naprężeniowa zachodzi tylko w niektórych środowiskach).

### 2.2.6. Korozja selektywna

Temu rodzajowi korozji podlegają wyroby ze stopów metali. Rozpuszczaniu anodowemu ulega aktywniejszy składnik stopu lub faza bogatsza w jeden ze składników. Przykładem takiego procesu jest korozja mosiądzu. W stopach zawierających mniej niż 39% Zn, do środowiska – jako mniej szlachetny – przechodzi cynk. Zjawisko to nazywa się odcynkowaniem. Jeśli stop zawiera więcej niż 39% Zn, fazą korodującą jest faza  $\beta$  – stop miedzi z przewagą cynku. Odcynkowanie powoduje zmianę barwy (z żółtej na bardziej czerwoną) oraz obniżenie własności wytrzymałościowych. Dodatek cyny, arsenu lub fosforu zwiększa podatność na ten rodzaj korozji. Korozja selektywna występuje również w stopach srebra z miedzią (dlatego srebrne monety znajdowane w ziemi są na ogół obrosnięte zielonymi produktami korozji miedzi).



8. Korozja selektywna mosiądzu

Takiej korozji (zwanej **grafityzacją**) podlega żeliwo szare. Katodą w tym układzie jest niekorodujący grafit, a anodą żelazo. Powstaje porowata struktura

z grafitu i tlenków żelaza. Zazwyczaj nie widać zmiany kształtu, występuje natomiast znaczne pogorszenie własności mechanicznych.

Korozja selektywna może zachodzić także w stopach Ag-Au, Cu-Al.

### 2.2.7. Korozja mikrobiologiczna

W wielu środowiskach korozyjnych obecne są związki organiczne i nieorganiczne, które mogą sprzyjać rozwojowi mikroorganizmów. Organizmy te tworzą na powierzchni metali warstwę zwaną biofilmem. Wzrost grzybów, pleśni, porostów i alg prowadzi do zintensyfikowania procesów korozji. Mikroorganizmy żywią się składnikami środowiska, wydalając produkty zawierające często siarczki, siarkowodór, kwasy organiczne lub nieorganiczne. Mogą również oddziaływać na środki ochrony metali, niszcząc powłoki malarskie.

Biofilm powstający na powierzchni obiektu umożliwia rozwój bakterii beztlenowych, chroni drobnoustroje przed działaniem biocydów oraz umożliwia mikroorganizmom powstanie powiązań metabolicznych. Wśród mikroorganizmów odpowiedzialnych za korozję wymienić należy następujące bakterie:

- redukujące siarczany (powodujące największe zniszczenia),
- utleniające siarkę i siarczki,
- utleniające jony żelaza(II) do żelaza(III) (b. żelazowe),
- utleniające związki azotu(III) do azotu(V) (b. azotowe),
- redukujące tlen (b. tlenowe),
- utleniające mangan (b. manganowe),
- fermentujące związki organiczne.

Tlen konieczny do procesów życiowych bakterie pobierają z wody, tworząc warunki dla korozji stężeniowej (nierównomiernego napowietrzenia). Pod narosłą powstają warunki sprzyjające rozwojowi bakterii beztlenowych redukujących siarczany.

### 2.2.8. Korozja wodorowa

Wszystkie metale narażone są na szkodliwy wpływ wodoru. Jego śladowa obecność w strukturze może znacząco zwiększyć kruchość i obniżyć wytrzymałość

wyrobu. Wodór wnika w strukturę metalu w wielu etapach produkcji i użytkowania przedmiotu. Najczęstszym źródłem wodoru powodującego tzw. kruchość wodorową żelaza są procesy korozyjne w środowisku kwaśnym, a także elektroliza, trawienie kwasami i polerowane elektrolityczne, podczas których następuje uwalnianie jonów  $H^+$ . W procesach tych na katodzie następuje redukcja jonów wodorowych:



Większość wodoru (w postaci pęcherzyków gazu) dostaje się do atmosfery, reszta w postaci atomowej adsorbuje się na powierzchni metalu, dysocjuje na atomy i dyfunduje w głąb sieci krystalicznej. Rozpuszczony w metalu wodór może tworzyć pęcherze wodorowe (w pustkach sieci krystalicznej) oraz powodować kruchość wodorową, spadek plastyczności i reakcje z domieszkami metalu. Wodór, znajdujący się w sieci krystalicznej, wspomaga rozwój i rozprzestrzenianie się pęknięć w procesie korozji naprężeniowej. Zjawisko kruchości wodorowej żelaza jest częściowo odwracalne. Można je wyeliminować, wygrzewając metal w temperaturach ok. 200°C.

### 2.2.9. Korozja podosadowa

Jeżeli na powierzchni konstrukcji obecny jest porowaty, luźno związany z powierzchnią osad, dochodzi do tworzenia mikroogniw korozyjnych – wskutek różnych stężeń tlenu na powierzchni metali. W miejscach nierównomiernie przysłoniętych osadem dopływ tlenu jest zróżnicowany. Pomiędzy powierzchnią anodową (pod osadem), a powierzchnią katodową (odsłoniętą) powstają różnice potencjałów. W obszarach anodowych, w wyniku procesu elektrochemicznego, niszczonej jest warstewka pasywna. Wystąpieniu korozji sprzyja:

- obecność tlenu, tworzącego ogniwo stężeniowe,
- obecność rozpuszczonych soli, np.  $(Cl^-)$ .

Korozja podosadowa jest odmianą korozji szczelinowej. Pojawia się w miejscach (szczelinach, zagłębieniach i załomach), w których powstaje osad w wyniku nawiewania kurzu, piasku, gromadzenia się produktów korozji lub w wyniku procesów biologicznych. Walka z korozją podosadową sprowadza się do utrzymania czystości powierzchni konstrukcji.

### **3. Podstawowe wiadomości o metalach najczęściej stosowanych w architekturze**

#### **3.1. Żelazo**

Żelazo znane było już ludom pierwotnym. W wielu językach określano je słowem oznaczającym „metal pochodzący z nieba” (np. w języku Sumerów żelazo nazywano „miedzią z nieba”). Wzmianki o żelazie znajdujemy w Piśmie Świętym (m. in. w księdze Jozuego). W przyrodzie żelazo występuje w postaci minerałów (magnetyt:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , hematyt:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , limonit:  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , piryt:  $\text{FeS}_2$ ). W stanie rodzimym można znaleźć wyłącznie żelazo pochodzenia meteorytowego (obecnie bardzo rzadko).

Żelazo jest pierwiastkiem leżącym w VIII grupie układu okresowego. Charakteryzuje się kolorem srebrzystobiałym, jest silnym ferromagnetykiem. W stanie czystym jest metalem miękkim. Dodatek węgla jako składnika stopu z żelazem powoduje wzrost twardości i wytrzymałości oraz umożliwia hartowanie żelaza.

##### **3.1.1. Korozja żelaza**

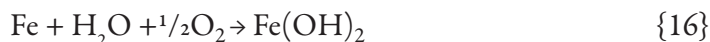
Tlenki tworzące się na powierzchni żelaza są porowate, dlatego słabo chronią metal przed utlenianiem (słabo pasywują metal). W środowisku suchym utlenianie żelaza przebiega bardzo wolno. W obecności wilgoci w procesach utleniania przeważa mechanizm elektrochemiczny. Na powierzchni żelaza tworzą się obszary anodowe, w których metal przechodzi do roztworu {13} oraz obszary katodowe, w których w ilościach równoważnych przebiega reakcja redukcji wodoru {14}.



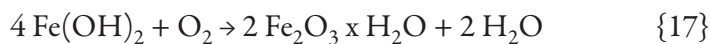
O szybkości korozji żelaza w środowisku wodnym decyduje stężenie rozpuszczonego w wodzie (elektrolicie) tlenu, który reaguje z atomami wodoru, zaadsorbowanymi na powierzchni metalu.



W wyniku tych reakcji oraz dysocjacji wody powstaje zielonkawoczarny wodorotlenek żelaza(II):



Warstewka tlenkowa, stykająca się bezpośrednio z powierzchnią metalu, składa się więc z uwodnionego tlenku żelaza(II) ( $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) lub wodorotlenku żelaza(II) ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Powierzchnia warstewki tlenkowej utlenia się, tworząc czerwono-brązowy wodorotlenek żelaza(III) {17}, będący podstawowym składnikiem produktów korozji.



W rzeczywistości budowa warstwy rdzy jest bardzo skomplikowana i składa się z wielu rodzajów tlenków i uwodnionych tlenków. Obecność rozpuszczonych soli (np.  $\text{Cl}^-$ ) może znacznie przyspieszyć proces korozji, ponieważ niszczą one ochronną warstewkę tlenków (są tzw. depolaryzatorami).

W przypadku korozji atmosferycznej, w środowisku suchym proces utleniania żelaza przebiega bardzo wolno. Metal pokrywa się cienką warstwą tlenków, hamujących dalsze utlenianie. Stwierdzono, że żelazo narażone na okresowe działanie wilgoci (deszcz, kondensacja pary wodnej) koroduje szybciej, niż żelazo poddawane ciągłemu działaniu wody. Istotny wpływ na przebieg korozji mają zanieczyszczenia atmosfery: gazy (szczególnie  $\text{SO}_2$ ) oraz pyły.

Korozja w środowisku wodnym w obecności rozpuszczalnych soli (roztwór jest elektrolitem i przewodzi prąd) ma charakter mieszany: zachodzi korozja chemiczna oraz elektrochemiczna. O charakterze korozji decyduje kilka czynników: stężenie rozpuszczonego tlenu, kwasowość wody (pH), obecność bakterii beztlenowych.

### 3.1.2. Stal nierdzewna

W architekturze często wykorzystywana jest stal nierdzewna, która zastąpiła nikiel.

Stal chromowo niklowa 18-8, zwana stalą nierdzewną, znalazła bardzo szerokie zastosowanie w architekturze i przemyśle, zastępując w konstrukcjach nikiel.

Wbrew obiegowym opiniom, stal ta podlega również korozji. Jeżeli powierzchnie stali nierdzewnej są często myte i utrzymywane w czystości, są zawsze spasywowane, tzn. nie ulegają korozji, zachowują długo błyszczący i metaliczny połysk. Jeżeli stale nierdzewne mają stały kontakt z wodą, może pojawić się proces korozji wżerowej, powodujący szybkie zniszczenia korozyjne konstrukcji.

### 3.1.3. Zjawisko pasywacji stali

Stale nierdzewne swoją odporność na procesy korozji zawdzięczają zjawisku pasywacji, dzięki któremu metal koroduje z bardzo małą szybkością lub w ogóle nie ulega procesom korozyjnym (metal spasywowany zachowuje tak jak metal szlachetny).

Zjawisko to występuje w wyniku powstania na powierzchni metalu warstewki np. tlenków, która utrudnia przebieg procesów korozyjnych. Grubość takich warstewek waha się w granicach  $1 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Jeżeli w środowisku korozyjnym obecne są jony  $\text{Cl}^-$ , warstewki te ulegają niszczeniu, inicjując korozję wżerową. Miejscami przenikania jonów  $\text{Cl}^-$  mogą być mikropory lub uszkodzenia warstewki pasywnej. Oprócz jonów chlorkowych, warstewki pasywne mogą być niszczone przez jony  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . W miejscach takich tworzy się lokalne ogniwo korozyjne i następuje szybki wzrost wżeru korozyjnego. Powstający wżer sprzyja dalszemu

procesowi rozpuszczania metalu. Zjawisko to przedstawiono schematycznie na rysunku 2.

Proces korozji wżerowej dzieli się na dwa stadia: inicjacja wżeru i rozwój wżeru (trwający aż do perforacji stali lub momentu przerwania procesu).

Mechanizm korozji wżerowej można przedstawić w postaci reakcji:



Utlenianie metalu {18} przebiega na powierzchni wżeru, natomiast reakcja {19} zachodzi na obszarach otaczających wżer. Ponieważ roztwór wypełniający wżer ulega zakwaszeniu, dokoła niego następuje wytrącenie wodorotlenku metalu.

Obecność jonów  $\text{Cl}^-$  zwiększa szybkość reakcji, powodując wędrówkę nowych jonów  $\text{Cl}^-$  do wnętrza wżeru. Zwiększenie w stali zawartości niklu, molibdenu i chromu, zwiększa jej odporność na korozję wżerową.

Wiele czynników ma wpływ na szybkość i przebieg korozji wżerowej. Są to czynniki związane z budową i stanem obiektu:

- wykończenie powierzchni: powierzchnia gładka jest bardziej odporna niż powierzchnia chropowata;
- naprężenia istniejące w konstrukcji metalowej pochodzące (np. z procesu technologicznego);
- naprężenia stałe i zmienne powstające w trakcie eksploatacji;
- wady sieci krystalicznej metalu;
- obecność dodatków stopowych;
- wtrącenia niemetaliczne

Drugą grupą są czynniki związane ze środowiskiem, w którym znajduje się przedmiot:

- obecność depolaryzatorów (np. jony halogenowe, szczególnie  $\text{Cl}^-$ , i utleniacze:  $\text{O}^-$ ,  $\text{Fe}^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2-}$ ,  $\text{Hg}^{2-}$ ,  $\text{MnO}^-$ ),
- wysoka temperatura,
- nieruchomy ośrodek płynny (martwe obszary)

Wśród wymienionych czynników zewnętrznych największe zagrożenie wynika z obecności utleniaczy.

Jak wspomniano, ich obecność powoduje niszczenie warstewki pasywnej i umożliwia rozwój korozji szczelinowej, podosadowej, stężeniowej lub selektywnej. Aby zmniejszyć to ryzyko, należy wyeliminować z wody jony  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  oraz związki manganu  $\text{Mn}^{2+}$ . Należy pamiętać, że niektóre związki chemiczne mogą zmniejszać prędkość korozji. Takim działaniem charakteryzują się jony:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SiO}_3^-$ .

Odrębnym zagadnieniem jest wpływ warunków pracy urządzenia, jego budowa i obróbka. Czynniki te uwzględniane są w trakcie projektowania konstrukcji. Dobry projekt musi uwzględniać:

- poprawny dobór składu stopu,
- wpływ konstrukcji na przepływy ciepła i powstawanie naprężeń,
- unikanie zagłębień, ułatwiających zaleganie osadów i wilgoci,
- unikanie stosowania produktów budowlanych mogących być źródłem jonów  $\text{Cl}^-$ ,
- prawidłowe projektowanie połączeń i kontrola ich wykonania (połączenia spawane, śrubowe i nitowane).

### 3.2. Miedź

Miedź, podobnie jak złoto, znana była od najdawniejszych czasów. Występuje w stanie rodzimym oraz w postaci rud tlenkowych i siarczkowych.

Metal o ładnym czerwonym kolorze, łatwo poddający się obróbce plastycznej, musiał zwrócić uwagę starożytnych rzemieślników i artystów. Miedź znana była już 7500 lat temu. Najdawniejsze ślady wytopu miedzi, datowane na 6200 lat przed Chrystusem, znaleziono w miejscowości Çatal Hüyük w Turcji. Najstarsze ślady wyrobów brązu pochodzą z terenów Mezopotamii (ok. 3800 lat przed Chrystusem). Technika odlewania na wosk tracony pojawia się już ok. 3600 lat przed Chrystusem. Początki użytkowania miedzi na terenie Europy Zachodniej datowane są na czasy ok. 2400 lat przed Chrystusem.

Najstarsze kopalnie rud miedzi w Europie znajdują się na Cyprze. Stąd pochodzi łacińska nazwa miedzi – *cuprum*).



### 3.2.1. Własności miedzi

W szeregu napięciowym metali miedź leży blisko metali szlachetnych (po prawej stronie), jest metalem mało aktywnym chemicznie. Nie rozpuszcza się w kwasach, reaguje tylko z silnie utleniającymi kwasami ( $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Rozpuszczalne związki miedzi są trujące. Czysta miedź doskonale przewodzi ciepło i prąd. Łatwo poddaje się obróbce plastycznej i mechanicznej. Topi się w temperaturze  $1083^\circ\text{C}$ . Powszechnie znane są liczne stopy miedzi. Najstarszy z nich to brąz – stop miedzi z cyną – znany i powszechnie stosowany w starożytności, podobnie jak i mosiądz (stop miedzi z cynkiem). Współcześnie, oprócz różnych gatunków brązów i mosiądzów, stosowane są inne stopy miedzi, z których najbardziej znane to:

- nikielina i konstantan – stopy z niklem i manganem stosowane w elektrotechnice,
- nowe srebro (alpaka) – stop Cu z Ni, Zn oraz Pb, stosowany w przemyśle precyzyjnym i artystycznym.

### 3.2.2. Korozja miedzi

W środowisku atmosferycznym, w którym występują wilgoć ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dwutlenek węgla ( $\text{CO}_2$ ), tlen ( $\text{O}_2$ ) i chlorki ( $\text{Cl}^-$ ), na powierzchni miedzi powstaje warstwa produktów korozji, których kolor zależy od składu stopu i środowiska.

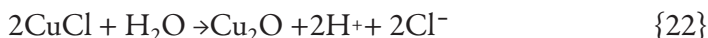
Przeważają związki o kolorze zielonym (malachit:  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) oraz niebieskim (azuryt:  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Obecność CuS i PbS powoduje ciemnienie zieleni, a w obecność  $\text{PbCO}_3$  i  $\text{SnO}_2$  sprzyja powstaniu jasnozielonych produktów korozji.

W atmosferze zawierającej siarczki i siarczany, na powierzchni stopów miedzi powstają ciemne naloty (w kolorze czarnym lub niebiesko-czarnym) trudnych do rozróżnienia siarczków CuS i  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

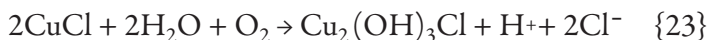
Jeśli obiekt miedziany znajduje się w środowisku wilgotnym, zawierającym jony chlorkowe, następuje ich koncentracja w okolicach stref anodowych, w których następuje rozpuszczanie metalu.



Związek ten (nantokit) rozkłada się pod wpływem wilgoci, tworząc kupryt.



Powstający w tej reakcji kwas solny reaguje z jonami  $\text{Cu}^+$  (reakcja {21}), powodując cykliczny proces tworzenia chlorku miedzi (I). W obecności tlenu tworzy się jasnozielony atakamit ( $\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) {23}.



Widocznym efektem reakcji tego cyklu są jasnozielone wykwitki powstające na powierzchni metalu, świadczące o występowaniu korozji aktywnej. Opisany cykl reakcji wykorzystywany jest w badaniu stabilności zabytków miedzianych. Proces korozji chlorkowej sprzyja powstawaniu porowatych warstw ułatwiających dyfuzję  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  do granicy metalu. Reagując z  $\text{CuCl}$ , tworzą paratakamit ( $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ). Powstaje słabo związany jasnozielony krystaliczny proszek. Warstwa korozji przestaje być koherentna i obiekt podlega ciągłemu niszczeniu.

Korozja miedzi zaczyna się w miejscach o wysokiej energii – na granicy ziaren. Stają się one lokalnymi anodami. Początkowo wzdłuż granic ziaren tworzy się pierwotny kupryt ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Następnie jony  $\text{Cu}^{2+}$  dyfundują ku powierzchni, gdzie powstaje porowata warstwa kuprytu wtórnego, który z kolei reaguje z innymi związkami chemicznymi obecnymi w otoczeniu. Jeśli proces korozji przebiega powoli, powstająca zwarta patyna może mocno przylegać do metalu i chronić go przed dalszą korozją.

### 3.3. Cyna

Jest to metal znajdujący się w IV grupie układu okresowego, charakteryzujący się kolorem srebrystobiałym, o niskiej temperaturze topnienia ( $231,9^\circ\text{C}$ ). Cyna znana

była już w starożytności. Związki cyny stosowano do wyrobu brązu już 3200 lat przed Chrystusem. Jako czysty metal produkowano ją w XVIII w. przed Chrystusem w Chinach i Japonii. Jest metalem odpornym na korozję. Wyroby cynowe zachowują się bardzo dobrze w różnych warunkach, dlatego stosowno ją do wyrobu naczyń kuchennych i zastawy stołowej. Jest głównym składnikiem brązów oraz stopów niskotopliwych (stop Wooda, Lipowitza, Newtona, stop strzykawkowy). Cyna posiada dużą zdolność do zwilżania powierzchni i łączenia się z innymi metalami. Dlatego od wieków stosowana jest do łączenia metali – lutowania.

### 3.3.1. Korozja cyny

Cyna jako tworzywo obiektów zabytkowych jest metalem stosunkowo odpornym na korozję. Na powietrzu cyna ciemnieje – pokrywa się cienką warstwą (10-100 Å) tlenków w kolorze ciemnoniebieskim ( $\text{SnO}$ ) lub czarnym ( $\text{SnO}_2$ ). Jest to proces powolny, a powstająca warstewka jest ciągła, szczelna, doskonale przyczepna do podłoża, nie chłonie wody. Dlatego wypolerowana powierzchnia cyny bardzo długo zachowuje charakterystyczny metaliczny połysk. Uszkodzenie (np. mechaniczne) warstewki tlenków powoduje jej regenerację. Zjawisko to może być przyczyną powstawania plam i ciemnych punktów.

Detale architektoniczne i rzeźbiarskie narażone są na gromadzenie na styku płaszczyzn osadów kurzu i pyłu adsorbujących wilgoć. Powstają w ten sposób aktywne centra korozji, powodujące tworzenie grubokrystalicznego tlenku cyny (I) –  $\text{SnO}$ . Powierzchnia metalu matowieje, staje się szorstka, zacierają się szczegóły dekoracji, niszczeniu ulegać może warstwa malarska i złocenia. Warstewka porowatych tlenków chłonie wilgoć, może puchnąć. Łatwo dyfundują przez nią agresywne czynniki korozyjne, które intensyfikują niszczenie, a korodująca warstwa może się złuszczać i odpadać.

Stopy cyny są niejednorodne – występuje zjawisko korozji na granicy ziaren i korozja międzykrystaliczna. Powstający na granicach ziaren tlenek powoduje powstanie naprężeń mechanicznych, prowadzących do ich wykruszania. Metal kruszy się i zamienia w proszek.

W suchym środowisku atmosferycznym korozja cyny praktycznie nie zachodzi. Wilgoć nieco przyspiesza tworzenie warstwy tlenkowej. Dopiero w obecności

jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$  korozja cyny jest znacznie szybsza.

Również w środowisku wodnym cyna jest odporna na korozję. Ta ostatnia zachodzi w obecności zanieczyszczeń – soli, tworzących połączenia rozpuszczalne w wodzie ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Reakcje rozpuszczania metalu zachodzą w miejscach, w których znajdują się stymulatory (zależą od ich stężenia). Efektem są plamy i nierównomierne wżery.

Inny proces niszczenia cyny to zaraza cynowa. Jest to rozpad obiektów cynowych w wyniku przemiany alotropowej cyny  $\beta$  (białej) w cynę  $\alpha$  (szarą), która ma postać proszku {24}.



Jest to zjawisko stosunkowo rzadkie, występujące w niskich temperaturach (najszybciej w przedziale  $-23^\circ\text{C}$  do  $-48^\circ\text{C}$ ). Odmiana  $\beta\text{Sn}$  jest trwała powyżej temperatury  $13,2^\circ\text{C}$ , a odmiana  $\alpha\text{Sn}$  jest trwała poniżej  $13,2^\circ\text{C}$ . Procesowi przemiany cyny białej w szarą towarzyszy wzrost objętości o 7-21,6%. Przemiana ta może być inicjowana drobnymi ziarnami  $\alpha\text{Sn}$ , po czym może ona przebiegać nawet w temperaturach pokojowych. Dlatego proces ten nazywano zarazą, trądem, rakiem lub dżumą cynową. Przyjmuje się umownie, że obiekty cynowe są całkowicie bezpieczne powyżej temperatury  $18^\circ\text{C}$ . Niektóre dodatki stopowe hamują tę przemianę (np. Pb, Sb, Bi). Dodatek cynku ułatwia jej przebieg. Zaraza cynowa występuje np. w piszczalkach organowych wykonanych z cyny. Zjawisko to powstrzymać można przez dokładne mechaniczne wyczyszczenie zarażonych miejsc i zapewnienie odpowiednich warunków otoczenia.

### 3.4. Srebro

Srebro to metal w kolorze srebrzystobiałym. Jest doskonałym przewodnikiem prądu, dobrze przewodzi ciepło. W szeregu napięciowym leży po prawej stronie, jest metalem szlachetnym, mało aktywnym chemicznie. Sole srebra są trujące.

Srebro w niewielkich ilościach występuje w przyrodzie w stanie rodzimym. Jego związki towarzyszą rudom miedzi i ołowiu. Znane było już w starożytności.

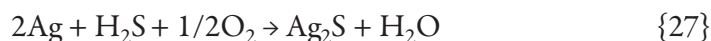
Od starożytności znane były bakteriobójcze własności srebra. Kawałek srebra w naczyniach z mlekiem przedłuża jego świeżość. Wykorzystywane było w rzemiośle artystycznym, w mennictwie.

### 3.4.1. Korozja srebra

W wilgotnym powietrzu na powierzchni srebra powstaje cienka warstwa  $\text{Ag}_2\text{O}$ , zabezpieczająca metal przed dalszym utlenianiem:



Jeśli w atmosferze znajduje się siarka powstaje ciemny siarczek srebra(I):



## 3.5. Złoto

Złoto jest metalem w kolorze żółtym. Doskonale przewodzi prąd i ciepło. W szeregu napięciowym znajduje się po prawej stronie. Jest metalem szlachetnym. Bardzo trudno wchodzi w reakcje chemiczne, rozpuszcza się jedynie w wodzie królewskiej oraz w roztworze cyjanku potasu. Dobrze rozpuszcza się w rtęci, tworząc amalgamat. Złoto jest metalem miękkim, bardzo kowalnym, doskonale poddającym się przeróbce plastycznej. Topi się w temperaturze  $1063^\circ\text{C}$ . Występuje w postaci rodzimej, tworząc żyły w skałach magmowych oraz w minerałach (kalawerycie:  $\text{AuTe}_2$ , krenarycie:  $(\text{Au},\text{Ag})\text{Te}_2$ , sylwianicie  $(\text{Au},\text{Ag})\text{Te}_4$ ). Towarzyszy rudom niektórych metali, m.in. Cu, platynowców. Znane było już w starożytności. W III tysiącleciu przed Chrystusem w Egipcie stosowano cienkie złote folie, mikrometrowej grubości. Istnieją przesłanki wskazujące że w III w. przed Chrystusem na terenach dzisiejszej Syrii stosowano techniki złocenia galwanicznego. Złoto wykorzystywano do wyrobu ozdób i biżuterii, w mennictwie, w barwieniu szkła, porcelany i skóry, a w czasach współczesnych znajduje ono także zastosowanie w medycynie i elektronice.

### 3.5.1. Korozja złota

Złoto praktycznie nie koroduje. Absorbuje tlen, tworząc bardzo cienką warstwę tlenków.

Złoto, które długo przebywa w ziemi, zmienia barwę. Zawarte w ziemi halogenki (J, Cl, Br) powodują powstanie ciemnych nalotów. Jeżeli w pobliżu znajdują się przedmioty żelazne, mogą pojawiać się czerwono-brunatne, trudne do usunięcia plamy. Wysoka odporność złota na korozję powoduje, że jego powierzchni nie trzeba zabezpieczać. W szczególnych przypadkach stosuje się jedynie warstwy bezbarwnego lakieru, zabezpieczające złoto mechanicznie.

### 3.6. Nikiel

Nikiel jest metalem srebrzystobiałym, dość miękkim i ciągliwym. Jest ferromagnetykiem. W szeregu napięciowym znajduje się pomiędzy żelazem a wodorem. Jest cennym dodatkiem stopowym różnych gatunków stali i stopów. Nikiel stanowi 0,007 procent skorupy ziemskiej. Otrzymano go dopiero w 1751 r. Obecnie nikiel rzadko stosowany jest jako surowiec do wyrobów metalowych, został bowiem zastąpiony przez stal nierdzewną. Galwanicznie nakładane powłoki czystego niklu stosowane są jako warstwy ochronne, zabezpieczające żelazo oraz miedź i jej stopy przed korozją atmosferyczną. Stosowany jest również jako dodatek stopowy stali nierdzewnych.

#### 3.6.1. Korozja niklu

Nawet przy wysokiej wilgotności metal ten nie traci połysku i nie matowieje. W atmosferze wilgotnej, zanieczyszczonej związkami siarki ( $\text{SO}_2$ ), na powierzchni niklu pojawia się siarczan niklu. Wraz z kurzem i innymi związkami chemicznymi tworzy on osad silnie przylegający do powierzchni niklu, powodując ciemnienie powierzchni metalu. Tlenek siarki(IV) utlenia się katalitycznie do tlenku siarki(VI), który tworzy z wodą roztwór kwasu siarkowego. Dlatego w atmosferze przemysłowej nikiel stosunkowo szybko traci błyszczący wygląd. Ciemnienie

niklu powodować może również siarkowodór ( $H_2S$ ).

W połączeniu z żelazem nikiel tworzy ogniwo, w którym jest katodą (w szeregu napięciowym Ni jest metalem o wyższym potencjale niż Fe). Przyspiesza więc korodowanie stali w miejscach drobnych uszkodzeń lub nieciągłości powłoki (np. pory) i odpryskiwanie (złuszczenie) warstewki niklu od stali. Zjawisko to jest znacznie słabsze w przypadku powłoki niklu na metalach nieżelaznych lub miedzi i jej stopach.

Zwiększenie grubości warstwy niklu znacznie zwiększa trwałość powłoki, zmniejszając jej porowatość i podatność na drobne uszkodzenia.

### 3.7. Aluminium

Glin (Al) znajduje się w III grupie układu okresowego, dlatego występuje jako pierwiastek o wartościowości +3. W szeregu napięciowym metali znajduje się po stronie metali aktywnych, na lewo od wodoru. Występuje w przyrodzie w ilości 7,85% masy ziemi, będąc zarazem najczęściej występującym metalem. Od czasów średniowiecza wykorzystywano ałun (jedyne rozpuszczalne w wodzie naturalny związek gliny) do produkcji papieru. Jako metal odkryty został dopiero w 1825 r. przez duńskiego chemika H. Oersteda. Produkcję glinu na skalę techniczną opanowano dopiero pod koniec XIX w. Głównym źródłem glinu jest boksyt ( $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ). Aluminium, będące wyrobem hutniczym zawierającym 99,9% glinu, posiada cenne własności, dzięki którym jest szeroko stosowane w przemyśle:

- jest metalem bardzo odpornym na korozję,
- ma małą gęstość – jest trzykrotnie lżejszy od żelaza,
- jest doskonałym przewodnikiem ciepła i prądu,
- łatwo poddaje się różnym metodom obróbki technologicznej – walcowaniu, odlewaniu, skrawaniu, kuciu,
- doskonale nadaje się do wtórnego przetworzenia (recyklingu).

Własności aluminium modyfikuje się poprzez tworzenie stopów. Największe znaczenie ma stop zawierający dodatek miedzi, magnezu, krzemu manganu i żelaza (znany powszechnie pod nazwą duraluminium). Niski ciężar oraz znaczna odporność na korozję spowodowały wykorzystanie aluminium jako materiału konstrukcyjnego w budownictwie.

### 3.8. Cynk

Od starożytności minerały cynku dodawano do miedzi aby otrzymać mosiądz. Produkcję cynku poznali Chińczycy ok. VI wieku i przez wiele stuleci utrzymywali ją w tajemnicy. W Europie po raz pierwszy otrzymano metaliczny cynk w 1721 r.

#### 3.8.1. Własności cynku

Cynk ma kolor niebieskawo-szary. Topi się w temperaturze 419°C. W szeregu napięciowym znajduje się bliżej lewej strony; jest metalem aktywnym chemicznie. Jest kowalny, ciągliwy. Daje się lutować, ma dobre własności odlewnicze. Stosowany jest do wyrobu ogniw elektrycznych. Powszechnie dodawany jest jako składnik licznych stopów oraz do otrzymywania powłok ochronnych na konstrukcjach stalowych. Najczęściej używane stopy cynku to:

- mosiądz – stop miedzi z cynkiem znany od starożytności; zawiera do 45% cynku; mosiądze mają dobre własności odlewnicze, wysoką twardość, nadają się do obróbki plastycznej na zimno i gorąco, mają większą wytrzymałość od brązów;
- tombak – stop miedzi i cynku zawierający ok. 80% Cu; używany w jubilerstwie jako imitacja złota;
- znal – stopy cynku i glinu (aluminium); mają dobre własności plastyczne, odlewnicze i niską temperaturę topnienia, dają się dobrze lutować, spawać, niklować i chromować;
- alpaka – stop zawierający miedź, nikiel i cynk, znany od dawna w Chinach – w Europie rozpowszechnił się w XIX w. Znany jest również jako nowe srebro, melchior, chińskie srebro.

Stopy cynku ulegają starzeniu powodującemu zmianę wymiarów i pogorszenie własności mechanicznych. Wadą cynku jest również niska temperatura jego stosowania – powyżej 150°C szybko mięknie i traci swoje własności wytrzymałościowe.



### 3.8.2. Korozja cynku

Cynk jest odporny na działanie powietrza i wilgoci. W podwyższonych temperaturach pokrywa się warstwą tlenku. Warstewki te chronią metal gdy są cienkie. Grubsze łatwo pękają i złuszcza się ponieważ objętość tlenków cynku jest większa niż sam cynk.

W wilgotnej atmosferze w obecności  $\text{CO}_2$  na powierzchni metalu powstaje wodorotlenek cynku przekształcający się w zasadowy węglan cynku chroniący metal przed dalszą korozją.



Obecność  $\text{SO}_2$  przyspiesza korozję cynku, ponieważ w powstających kwaśnych roztworach cynk łatwo rozpuszcza się.

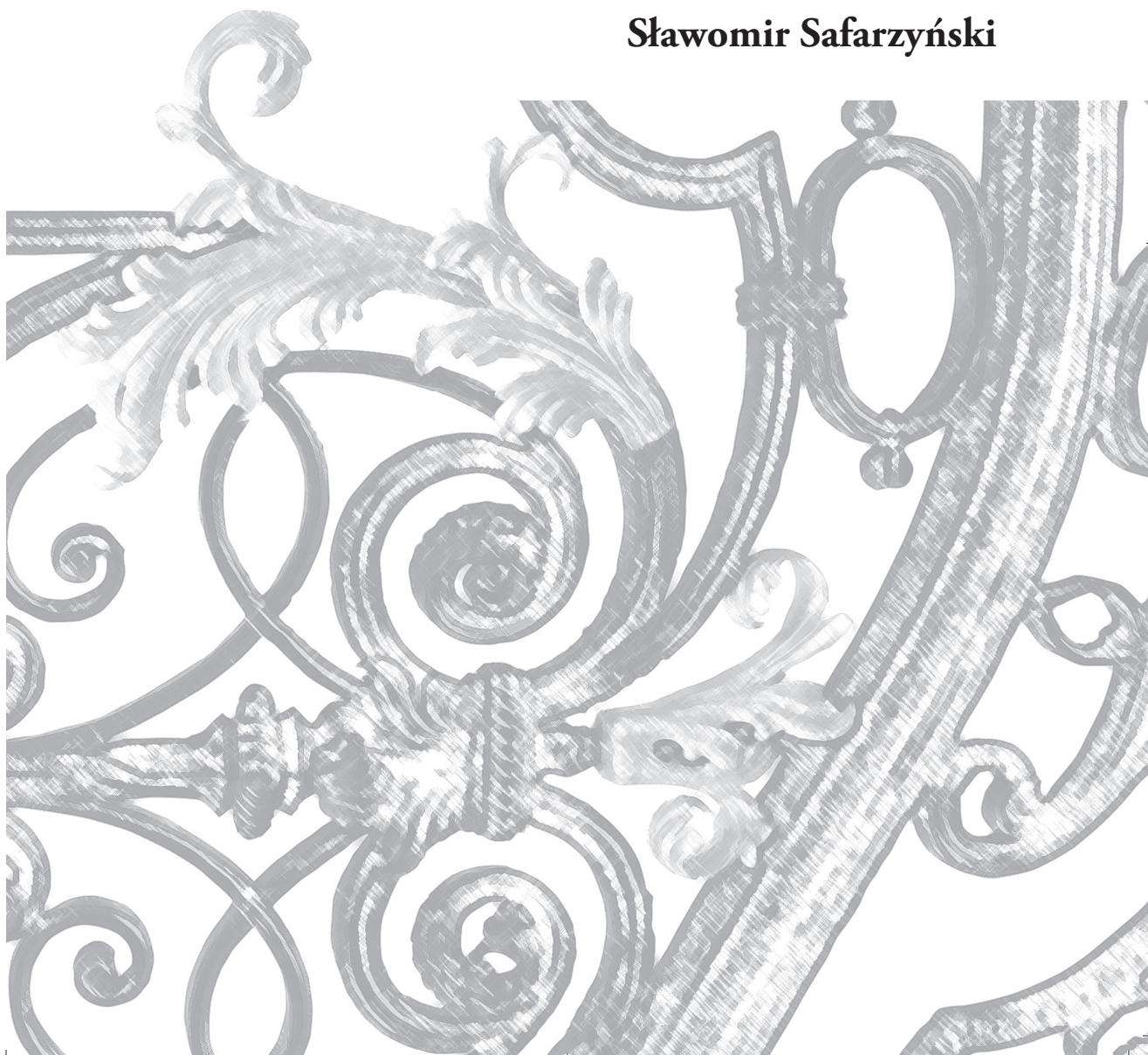
### Diagnoza wiedzy i umiejętności w zakresie konserwacji zabytków metalowych

1. Podaj podstawowe czynniki wpływające na korozję atmosferyczną miedzi i jej stopów.
2. Co nazywamy szlachetną patyną na miedzi i jej stopach?
3. Od czego zależy właściwe ukształtowanie się warstewki patyny?
4. Jak przygotować powierzchnię przedmiotu wykonanego z miedzi do patynowania?
5. Co to jest inhibitor korozji i jego rola w zabezpieczeniu miedzi?
6. Od czego zależy ciemnienie srebra w warunkach atmosferycznych?
7. Omów metody mechanicznego czyszczenia sreber.
8. Zaproponuj metodę zabezpieczenia srebra przed szkodliwym działaniem związków siarki i uzasadnij swój wybór.
9. Jak można barwić złoto?



*Konserwacja profilaktyczna  
metalowych elementów  
architektonicznych*

Sławomir Safarzyński





## Wprowadzenie

**P**rawie wszystkie artystyczne przedmioty z metalu – od monumentalnych obiektów, pomników, rzeźb, aż do małych elementów architektonicznych – poddawane są uszlachetniającej obróbce powierzchniowej: fizycznej, chemicznej lub galwanicznej.

Jedną z najstarszych metod uszlachetniania powierzchni metali jest ich barwienie. Już dawno temu zauważono, że większość metali (za wyjątkiem szlachetnych) pokrywa się pod wpływem działania czynników atmosferycznych, a także innych oddziaływań zewnętrznych, np. ogrzewania, barwnymi nalotami. Nasunęło to myśl, by podobne barwne warstewki wytwarzać również sztucznie. Zauważono ponadto, że metale pokryte barwnymi warstewkami nie zmieniają, nawet w dłuższym okresie użytkowania, swego wyglądu; wytworzone w sposób naturalny czy sztuczny warstewki powierzchniowe (nazywane dzisiaj powłokami konwersyjnymi) charakteryzują się, oprócz efektu czysto dekoracyjnego, również walorami ochronnymi, tj. blokują dostęp agresywnych czynników atmosferycznych do metalu podłoża. Nawet żelazo, które w normalnych warunkach użytkowania jest całkowicie nieodporne na korodujące działanie powietrza i pokrywa się warstwą rdzy, poddane specjalnej obróbce cieplnej – pokrywa się cienką (ale zwartą) barwną warstewką powierzchniową, która w sprzyjających warunkach użytkowania może chronić metal przed korozją atmosferyczną.

Barwa warstewki konwersyjnej jest w dużej mierze wynikiem rodzaju czynnika chemicznego, który oddziałuje na barwiony metal, zależy jednak także od rodzaju tego metalu. Barwienie metali przeprowadza się dziś przede wszystkim przy zastosowaniu chemicznych metod barwienia. Jednym z najbardziej podatnych na oddziaływanie substancji chemicznych metali jest miedź i jej stopy. Wytworzone na powierzchni miedzi, mosiądzu czy brązu warstewki powierzchniowe mogą być zabarwione na kolory: żółty, pomarańczowy, fioletowy, brązowy do czarnego, a także na wszelkie odcienie zieleni.

Chemiczną obróbkę powierzchniową miedzi i jej stopów stosuje się obecnie m.in. do dekoracyjnego wykończenia powierzchni różnego rodzaju galanterii. Osobnym rozdziałem jest obróbka chemiczna przedmiotów o charakterze artystycznym, wykonanych ze stopów miedzi, głównie brązów. Również konserwacja przedmiotów o charakterze zabytkowym, zwłaszcza pomników eksponowanych zewnętrznie, poprzez wytworzenie na ich powierzchni ochronnych warstewek konserwacyjnych, ze względu na coraz bardziej agresywne środowisko, głównie w dużych skupiskach miejskich i przemysłowo-miejskich, nabiera dużego znaczenia.

Uszlachetnianie powierzchni przedmiotów metalowych przeprowadzić również można poprzez pokrycie ich powłokami z metali bardziej szlachetnych od metalu podłoża. Najdawniejszą znaną metodą uszlachetniania powierzchni wyrobów artystycznych jest metoda płatkowa (już od III w. p.n.e). Polegała ona na naklejaniu (za pomocą specjalnego lakieru) cieniutkich płatków srebra czy złota na powierzchni uszlachetnianych przedmiotów.

W III w. n.e. pojawiła się na świecie ogniowa metoda złocenia, która ze względu na swą specyfikę nadawała się do pokrywania przedmiotów metalowych szczelną warstewką złota. W metodzie ogniowej poddawano złoceniu przedmioty z miedzi i jej stopów (głównie wszelkiego rodzaju brązy), które pokrywano amalgamatem uzyskanym przez zmieszanie jednej części rozdrobnionego złota z dziewięcioma częściami rtęci. Przedmioty te następnie ogrzewano, na skutek czego rtęć ulatniała się, a na powierzchni przedmiotu pozostawało złoto w postaci powłoki dobrze przylegającej do metalu podłoża. W celu otrzymania grubszych pokryć złotych, proces nanoszenia złotego amalgamatu i usuwania rtęci przez ogrzewanie powtarzano wielokrotnie. Otrzymywane metodą ogniową powłoki złote były matowe, a dla nadania im szlachetnego wyglądu polerowano je kamieniami półszlachetnymi (obłym kawałkiem agatu lub krwawnika) w całości lub tylko częściowo, w zależności od efektu, jaki pragnęło się uzyskać.

Jednym z największych przedsięwzięć w Polsce schyłku XVI w. było pozłocenie metodą ogniową miedzianych łusek pokrywających kopułę Bartolomeo Berrecciego, wieńczącą Kaplicę Zygmuntowską katedry na Wawelu. Złocenia te, podobnie jak sama kaplica, przetrwały wieki i do dzisiaj zachwycają oglądających.

Inne losy spotkały Kolumnę Zygmunta III Wazy, jeden z najbardziej znanych pomników polskich. Figura króla, baza i kapitel kolumny (fragmenty pomnika



1. Jednym z największych przedsięwzięć z zakresu złocenia ogniowego w Polsce u schyłku XVI w. było pozłocenie metodą ogniową miedzianych łusek pokrywających kopułę Berrecciego, wieńczącą Kaplicę Zygmunta katedry na Wawelu w Krakowie. Fot. S. Safarzyński

odlane w brązie) pokryto w XVII w. złotem właśnie metodą ogniową. Niestety, podczas jednej z kolejnych konserwacji (z roku 1887), usuwając produkty korozji z metalowych elementów pomnika, zniszczono też ostatnie relikty złocenia ogniowego. Wszystkie elementy pokryto wtedy warstewką konwersyjną (patyną) w kolorze *vert antiqua*.

Renowacja brązowych elementów pomnika zatarła kolorystyczne efekty zamierzone przez twórców monumentu. Kontrast bieli, czerni, czerwieni i złota

zredukowano do trzech kolorów: szarego i różowego granitu, z zieloną barwą fragmentów z brązu. W wyniku powojennej (1949 r.) częściowej rekonstrukcji i konserwacji Kolumna Zygmunta III Wazy uzyskała już tylko dwie barwy kontrastujące: szarość granitów i brązowoczarny odcień brązów.

Obecnie nie stosuje się już ogniowej metody złocenia (jest ona ustawowo zabroniona z powodu silnie trujących par rtęci). Bez zachowania nadzwyczajnych środków ostrożności stosowanie tej metody może wywołać ostre zatrucie, a nawet spowodować śmierć.

Od ogniowego złocenia należy odróżnić inne procesy wytwarzania powłok metalowych, nazywane ogniowym metalizowaniem (np. ogniowym cynowaniem czy ogniowym cynkowaniem). Zarówno cynowanie, jak i cynkowanie ogniowe, prowadzi się poprzez zanurzenie pokrywanych przedmiotów w roztopionym metalu. Cynowanie ogniowe, jako typ powłoki ochronnej, znane jest również od dość dawna. Już starożytni Rzymianie zanurzali przedmioty wykonane z żelaza i miedzi w stopionej cynie, gdzie pokrywały się one błyszczącą warstwą. Drugi z wymienionych procesów – cynkowanie ogniowe – znane jest stosunkowo krótko. Dopiero w połowie XVIII w. odkryto możliwość pokrywania żeliwnych przedmiotów warstwą cynku poprzez ich zanurzenie w roztopionym metalu.

Począwszy od XIX w. osiowe metody nakładania powłok metalowych wypierane były stopniowo przez metody galwaniczne, tj. osadzanie metali w wodnych roztworach ich soli pod wpływem działania prądu elektrycznego. W pierwszym okresie stosowania tej nowej techniki osadzano na drobnych przedmiotach jubilerskich głównie srebro i złoto. W miarę rozwoju i doskonalenia metod pokrywania galwanicznego srebrem i złotem, a także i innymi metalami, pokrywano również większe przedmioty o charakterze artystycznym.

Burzliwy rozwój galwanotechniki nastąpił jednak dopiero w latach 50. XX w. Opracowane wtedy metody doprowadzono w latach następnych do doskonałości. Powłoki galwaniczne z wysokim lustrzanym połyskiem, a także powłoki o ściśle określonych właściwościach, zaczęto osadzać bezpośrednio z kąpeli. Wszystkie kąpiele i technologie osadzania z nich powłok galwanicznych powstały w zasadzie w wyniku wyraźnego zapotrzebowania przemysłowego. Wydzielane z tych kąpeli powłoki znalazły zastosowanie również w innych dziedzinach,





2. W latach 70. ubiegłego wieku pokryto złotem, metodą galwaniczną, niektóre metalowe elementy wystroju architektonicznego Zamku Królewskiego w Warszawie. Fot. J. Skowroński

np. w konserwacji elementów architektonicznych. Opracowane technologie pozwoliły m.in. na pokrycie w latach 70. dość grubą powłoką złotą niektórych elementów wystroju architektonicznego i wyposażenia Zamku Królewskiego w Warszawie.

Technologią XX wieku nazwać można nakładanie powłok metalowych drogą natryskiwania cieplnego. Na początku ubiegłego stulecia zbudowano bowiem

pistolet przemysłowy, w którym drut – topiąc się – dostarczał materiału powłokowego. Również w konserwacji zabytków metoda ta znalazła praktyczne zastosowanie. Znany jest sposób ratowania przed całkowitą zagładą cmentarnych zabytków metalowych. Obiekty te to nieomal w dziewięćdziesięciu ośmiu procentach wyroby żeliwne lub stalowe kute (różnego rodzaju kute ogrodzenia, żeliwne sztachety, balustrady, furtki oraz pomniki i krzyże). Z kolei kute ze stali bywają kraty i ornamenty roślinne, a więc liście i kwiaty. Te, nieraz bezcenne, zabytki sztuki kowalskiej minionych wieków korodują intensywnie w dobie obecnej, pokrywając się niekiedy grubą warstwą rdzy. Oczyszczenie z nawarstwień korozyjnych, na przykład metodą obróbki strumieniowo-ściernej, pokrycie cynkiem na drodze natryskiwania cieplnego oraz dodatkowo powłoką malarską zabezpieczyć może artystyczne wyroby ze stopów żelaza na następne dziesięciolecia przed coraz to bardziej agresywnym oddziaływaniem atmosfery.

Wszystkie metody wytwarzania warstewek ochronnych czy ochronno-dekoracyjnych, a także nakładania powłok metalowych, wymagają odpowiedniego przygotowania powierzchni podłoża, zarówno mechanicznego (na przykład poprzez zastosowanie wspomnianej obróbki strumieniowo-ściernej), jak i chemicznego lub elektrochemicznego. Tylko na wyjątkowo czystej powierzchni metalu, całkowicie wolnej od wszelkich zanieczyszczeń, zwłaszcza tłuszczowych i olejowych, wytworzyć można barwną warstewką powierzchniową wolną od plam i smug oraz powłokę metalową dobrze przyczepną do metalu podłoża.

W książce omówiono szereg metod przygotowania powierzchni metali przed właściwym procesem chemicznym czy galwanicznym.

W zasadniczej części omówiono metody osadzania powłok metalowych: galwaniczne, galwaniczno-tamponowe, bezprądowe, natryskiwania cieplnego, ogniowe oraz płatkowe. Omówiono również sposoby (technologie) uszlachetniania powierzchni wyrobów z aluminium i stopów glinu oraz stopów cynku i żelaza.

W książce zamieszczono także słowniczek terminologiczny chemicznych i zwyczajowych nazw substancji chemicznych stosowanych do powierzchniowej obróbki metali.

## 2. Wybór metody uszlachetniania powierzchni metalowych wyrobów artystycznych w zależności od rodzaju metalu i warunków użytkowania

Stosowane w praktyce warstewki powierzchniowe (konwersyjne), wytworzone w sposób sztuczny metodą chemiczną lub elektrochemiczną, a także powłoki metalowe wytwarzane galwanicznie, bezprądowo, ogniowo lub natryskiwane ciepłonie podzielić można najogólniej na pokrycia ochronne, dekoracyjne i ochronno-dekoracyjne.

Pokrycia ochronne mają za zadanie wyłącznie ochronę metalu podłoża przed korozją.

Pokrycia dekoracyjne nakładane względnie wytwarzane są dla poprawy zewnętrznego wyglądu powierzchni (barwa, połysk, gładkość).

Pokrycia ochronno-dekoracyjne stosowane są jako ochrona przed korozją z jednoczesnym nadaniem i zachowaniem własności dekoracyjnych powierzchni metalu podłoża.

Najważniejszym kryterium doboru właściwej powłoki konwersyjnej czy metalicznej jest środowisko, w którym przedmiot (obiekt) z wytworzonym pokryciem będzie się znajdował. Inne bowiem będzie narażenie korozyjne obiektu ustawionego na wolnym powietrzu, a inne przedmiotu przechowywanego w pomieszczeniu zamkniętym, często nawet klimatyzowanym (muzea, kościoły).

Zgodnie z Polską Normą PN-71/H-04651 korozyjną agresywność środowiska określa się następująco (w nawiasach podano warunki użytkowania wyrobów):

- B** (bardzo lekkie) – środowisko o bardzo łagodnym działaniu korozyjnym, odpowiadające najłżejszym warunkom użytkowania, wyroby nienarażone na ścieranie,
- L** (lekkie) – środowisko o lekkim działaniu korozyjnym, odpowiadające lekkim warunkom użytkowania, wyroby rzadko narażone na ścieranie,
- U** (umiarkowane) – środowisko o umiarkowanym działaniu korozyjnym, odpowiadające umiarkowanym warunkom użytkowania, wyroby rzadko narażone na ścieranie,

- G** (ciężkie) – środowisko o silnym działaniu korozyjnym, odpowiadające ciężkim warunkom użytkowania, wyroby często narażone na ścieranie,
- W** (wyjątkowo ciężkie) – środowisko o bardzo silnym działaniu korozyjnym, odpowiadające wyjątkowo ciężkim warunkom użytkowania, którym stawia się dodatkowe wymagania związane z użytkowaniem.

### 2.1. Charakterystyka konwersyjnych warstewek powierzchniowych

Do warstewek powierzchniowych o charakterze ochronnym, wytwarzanych na metalach, zaliczyć można na przykład powłokę tlenkową na aluminium, która – wytworzona prawidłowo w kilku- czy kilkunastomikrometrowej warstwie – odcina całkowicie dostęp agresywnych czynników korozyjnych czy atmosfery do metalu podłoża. Ta sama warstewka tlenkowa, zabarwiona dodatkowo na żądany kolor, pełnić będzie już funkcję powłoki ochronno-dekoracyjnej.

Do typowo dekoracyjnych warstewek konwersyjnych na metalach zaliczana jest powłoka tlenkowa barwy niebieskiej, wytworzona na powierzchni stali węglowej. Nie ma ona żadnego znaczenia ochronnego, a jedynie charakter dekoracyjny. Ładny wygląd tej warstewki utrzymać można dodatkowo poprzez zabezpieczenie na przykład woskiem, olejem lub bezbarwnym lakierem.

Wytworzona natomiast na stali tlenkowa warstewka w stopionych solach, a także w stężonych roztworach alkaliów, ma już wartość ochronną. Stosuje się ją na przykład do oksydowania (czernienia) broni palnej. Utrzymanie przez dłuższy czas ładnej powłoki wymaga jednak okresowej konserwacji: natłuszczenia olejem albo woskowania.

W przeciwieństwie do żelaza i większości jego stopów, które w normalnych warunkach atmosferycznych pokrywają się warstwą rdzy, na powierzchni miedzi i jej stopów tworzy się w identycznych warunkach szczelna warstewka tlenkowa, chroniąca te metale przed korozją. Tak więc utworzona w normalnych warunkach, w atmosferze wolnej od zanieczyszczeń gazami przemysłowymi, a także produktami spalania węgla kamiennego i ropy naftowej, warstewka powierzchniowa na miedzi, mosiądzu i brązie, jest warstewką ochronną. Jest ona również warstewką ochronno-dekoracyjną, jeśli jej kolorystyka mieści się w skali barw dekoracyjnych warstewek konwersyjnych.

Na ustawianych w lecie nowych obiektach z brązu tworzenie się w sposób naturalny ochronnej warstewki powierzchniowej (patyny szlachetnej) przebiega bardzo wolno, struktura tworzącej się warstewki pozwala natomiast sądzić, że będzie ona dość dobrze chronić metal podłoża przed agresywnymi czynnikami atmosferycznymi. Wytworzona wtedy na brązie warstewka tlenkowa jest dobrze przyczepna do podłoża, drobnokrystaliczna i szczelna. Zupełnie inaczej przebiega formowanie się tej warstewki w miesiącach jesiennych i zimowych. Duża wilgotność oraz zanieczyszczenia powietrza produktami spalania węgla kamiennego nie sprzyjają prawidłowemu kształtowaniu się warstewki powierzchniowej na obiektach (pomnikach) eksponowanych na odkrytym powietrzu. Z tego samego względu należy także unikać prowadzenia konserwacji tych obiektów w miesiącach jesiennych i zimowych.

Jest zrozumiałe, że tylko w kontrolowanym procesie wytwórczym można uformować na powierzchni przedmiotów (obiektów) metalowych konwersyjną warstewkę o ściśle określonych właściwościach fizycznych i chemicznych. I tak, z powłok konwersyjnych wytwarzanych na miedzi i jej stopach, zarówno chemicznie, jak i elektrochemicznie, właściwymi warstewkami ochronnymi są tylko warstewki tlenkowe. Badania korozyjne wykazały niezwykłą odporność tych warstewek w naturalnych warunkach atmosferycznych.

Jak już wspomniano, miedź i jej stopy są tymi metalami, na powierzchni których formować można barwne warstewki konwersyjne o różnym zabarwieniu i o różnym stopniu odporności na korozję.

Do powłok typowo dekoracyjnych wytwarzanych chemicznie lub elektrochemicznie na miedzi i jej stopach zaliczyć należy warstewki powierzchniowe składające się z zasadowych węglanów, siarczanów i chlorków miedziowych o zabarwieniu zielonym. Struktura tych warstewek nie zapewnia bowiem właściwości ochronnych. Są one bowiem porowate i nie hamują dostępu agresywnych czynników korozyjnych atmosfery do metalu podłoża.

Również warstewki siarczkowe wytwarzane na powierzchni miedzi i jej stopów (mosiądzów, brązów) należy zaliczyć do powłok typowo dekoracyjnych. Miedź bowiem, podobnie jak srebro w normalnych warunkach, tj. w atmosferze pozbawionej gazów przemysłowych, tworzy wprawdzie cienką, ale szczelną warstewkę. Natomiast w atmosferze zanieczyszczonej związkami siarki miedź reaguje

z nimi szybko, tworząc warstewkę siarczoków tego metalu. Warstewka ta nie jest szczelna i w związku z tym reakcja miedzi ze związkami siarki trwa tak długo, jak długo miedź pozostaje w kontakcie z tymi związkami. Jednak warstewka siarczokowa wytworzona chemicznie w kontrolowanym procesie technologicznym, ze względu na dobrą kolorystykę (ładny brązowy odcień warstewki), ma wszelkie walory powłoki dekoracyjnej.

## 2.2. Charakterystyka powłok metalowych

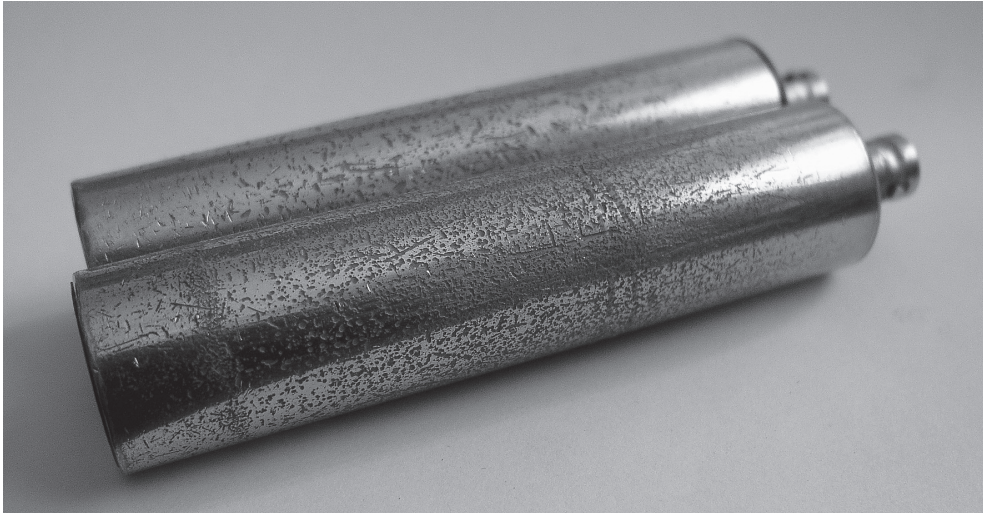
Z punktu widzenia mechanizmu ochrony metalu podłoża przed korozją, powłoki metalowe nakładane metodą galwaniczną, ogniową, natryskiwane cieplnie czy osadzone bezprądowo podzielić można najogólniej na powłoki anodowe i powłoki katodowe.

Powłoki anodowe wykonane są z metalu, który w określonym środowisku korozyjnym charakteryzuje się potencjałem elektrochemicznym bardziej ujemnym od potencjału metalu podłoża. Powłoka nie tylko izoluje wówczas metal podłoża od ośrodka zewnętrznego, ale w przypadku jej uszkodzenia lub wady (pęknięcie, uszkodzenie mechaniczne, porowatość) nadal spełni funkcję ochronną, sama ulegając korozji. Przykładem anodowej powłoki ochronnej może być powłoka cynkowa na stali.

Za powłoki katodowe uważa się te pokrycia, których potencjał jest w danym środowisku korozyjnym bardziej dodatni niż potencjał metalu podłoża. Ochrona podłoża polega wówczas jedynie na izolującym działaniu powłoki, nieulegającej wtedy korozji. Przykładem może być powłoka niklowa na stali czy powłoka złota na miedzi.

Powłoka złota w stosunku do większości metali jest powłoką katodową. Może ona mieć charakter zarówno tylko dekoracyjny, jak i ochronno-dekoracyjny. Odporność korozyjna tych powłok, nakładanych zarówno metodą ogniową, jak i galwaniczną, a zatem i ich charakter dekoracyjny czy ochronno-dekoracyjny, zależy będzie od szeregu czynników, głównie od grubości tych powłok, ich struktury oraz gładkości metalu podłoża.

Powłoki złote, nakładane w dawnych czasach metodą ogniową miały różną grubość. Autorzy, badając XVIII-wieczne aplikacje przyścienne ocalałe



3. Powłoka złota jest w stosunku do większości metali powłoką katodową. Odporność korozyjna tych powłok, nakładanych zarówno metodą ogniową, jak i galwaniczną, zależy będzie głównie od grubości tych powłok i szczelności samego pokrycia. W przypadku źle dobranej grubości warstwy złota nastąpić może korozyjne zniszczenie metalu podłoża. Fot. S. Safarzyński

z Zamku Królewskiego w Warszawie, stwierdzili, że grubość naniesionych na nie powłok złotych wahała się od 0,5 do 7 mikrometrów w zależności od kraju i warsztatu, z którego pochodziły. Pierwsze z nich, zapewne położone jednowarstwowo, zaliczyć można dzisiaj do powłok typowo dekoracyjnych, grubsze powłoki natomiast, o grubości 7 mikrometrów – do powłok ochronno-dekoracyjnych.

Do złotych powłok ochronno-dekoracyjnych należy zaliczyć również warstwy złote, osadzone w roku 1974 metodą galwaniczną bezpośrednio na miedzianych elementach zewnętrznego wystroju architektonicznego Zamku Królewskiego w Warszawie. Ich grubość (25-30 mikrometrów) zapewnia bowiem całkowitą szczelność tych pokryć.

Obecnie złoceniu, wyłącznie dekoracyjnemu, poddaje się metodą galwaniczną szereg przedmiotów, przede wszystkim stosunkowo tanie elementy okuć i aplikacje architektoniczne. Wytwarza się dzisiaj z miedzi i mosiądzu, a także stali, wyroby codziennego użytku, niklowane z wysokim połyskiem i pokrywane bardzo cienką warstewką błyszczącego i twardego złota o różnym odcieniu

barw. Wytwarza się w ten sposób złoczone przedmioty z galanterii osobistej, spiniki, brosze, zapalniczki, papierośnice, elementy zastawy stołowej (częściowo złoczone sztucze ze stali kwasoodpornej). Nawet okucia droższych mebli pokrywa się niekiedy powłoką złota twardego (warstwą o grubości około 0,15 mikrometra) na podwarstwie błyszczącego niklu. Niekiedy złoczenie to, ze względu na bardzo cienką warstewkę złota, nazywane jest barwieniem złotem. Pokrycie złotem jest w tym przypadku typowo dekoracyjne. O odporności korozyjnej pozłoczonego przedmiotu decyduje jakość i grubość podwarstwy niklowej.

Na podwarstwie błyszczącego niklu osadza się również inne, bardzo cienkie powłoki metalowe, typowo dekoracyjne, nadające piękny wygląd powierzchniom pokrywanych przedmiotów. Wymienić tutaj należy niebieskosrebrzysty kolor rodu czy chromu.

Typowo dekoracyjną powłoką jest również warstewka tzw. czarnego niklu. Pokrycia czarnym nikiem (również czarnym chromem) stosuje się do uszlachetniania przedmiotów pokrytych uprzednio błyszczącym nikiem.

Powłokami typowo dekoracyjnymi są również bez wątpienia warstewki złote nakładane metodą płatkową. Trudno jest bowiem sobie wyobrazić, aby cienki płatek złota o grubości 0,1-0,3 mikrometra, bardzo porowaty przy tej grubości, nałożony na podwarstwę lakierową, mógł stanowić skuteczną barierę zaporową przed penetracją agresywnych czynników korozyjnych do metalu podłoża. W tym przypadku odporność korozyjna układu: powłoka lakierowa + płatek złota będzie na tyle skuteczna, na ile skutecznym zabezpieczeniem przedmiotu przed korozją będzie warstwa lakierowa.

### **2.3. Czynniki decydujące o wyborze warstewki konwersyjnej lub powłoki metalowej**

Przed podjęciem decyzji, co do zastosowania tej czy innej warstewki konwersyjnej lub powłoki metalowej na określonym przedmiocie (obiekcie), należy wziąć pod uwagę szereg czynników, mających duży wpływ przy ich doborze. W szczególności należy określić:

- zadanie, jakie ma spełniać warstewka albo powłoka (czy ma być ona pokryciem ochronnym, dekoracyjnym czy ochronno-dekoracyjnym);



- rodzaj środowiska korozyjnego, w którym przedmiot ma być użytkowany, charakterystykę środowisk korozyjnych pod względem ich agresywności, zgodnie z PN-71/H-04651, podano na początku tego rozdziału);
- czas, w jakim warstewka czy powłoka ma skutecznie chronić metal podłoża przed korozją.

Na decyzję duży wpływ mieć będzie również:

- rodzaj metalu podłoża,
- stan jego powierzchni.

Rodzaj metalu podłoża odgrywać będzie główną rolę przy doborze najodpowiedniejszej w danych warunkach powłoki konwersyjnej. Duże obiekty z brązu (pomniki) stojące na wolnym powietrzu, a także fragmenty architektoniczne z aluminium, są z reguły chronione przed korozją poprzez wytworzenie na ich powierzchni warstewek tlenkowych.

Prawidłowo wytworzona warstewka tlenkowa na brązie i aluminium ma lepsze własności mechaniczne niż sam metal. Zasadniczym warunkiem dobrych, antykorozyjnych własności tej warstewki, jest jej dobre związanie się z metalem podłoża (przyczepność). Warstewka słabo związana z metalem podłoża może spowodować, że naprężenia własne takiej warstewki, powstające na przykład pod wpływem nagłych zmian temperaturowych w atmosferze, będą przyczyną mechanicznego przzerwania powłoki i dostępu agresywnych czynników atmosferycznych do podłoża metalu chronionego.

Stan powierzchni metalu ma duży wpływ na jakość tworzącej się na brązie i aluminium warstewki powierzchniowej: stan ten decyduje o szybkości korozji tych metali. Powierzchnie z porami i spękaniami nie pozwalają na wytworzenie warstewki powierzchniowej o jednakowej strukturze i stanowią potencjalne źródło tworzenia się makro- i mikroogniw galwanicznych, w wyniku których następuje korozja elektrochemiczna. Odpowiednia obróbka mechaniczna poprzez usunięcie defektów powierzchniowych w znacznym stopniu hamuje tego rodzaju korozję.

Metalowe przedmioty użytkowe i artystyczne ze srebra, miedzi, mosiądzu, brązu, stali i aluminium, eksploatowane w lekkich warunkach użytkowania, pokrywa się bardzo często tylko dekoracyjnymi warstewkami konwersyjnymi. Ich wartość ochronna nie jest wprawdzie duża, jednak powierzchnia tych metali (zabarwiona metodą chemiczną czy elektrochemiczną) jest bardzo dekoracyjna,

a przedmioty z tak wytworzoną warstwą powierzchniową, przechowywane w zamkniętych pomieszczeniach, przez długie lata nie zmieniają swego wyglądu. Wyjątkowo atrakcyjna jest pod tym względem przede wszystkim miedź: bardzo często pokrywa się miedzią inne tworzywa tylko po to, aby przez następną obróbkę chemiczną nadać pokrytym przedmiotom odpowiednie zabarwienie.

Duże obiekty ze stali i żeliwa chronić można przed korozją poprzez pokrycie ich na przykład powłoką cynkową, wytworzoną na drodze metalizacji natryskowej. Powłoki metalowe nakłada się w tej metodzie przy użyciu specjalnego pistoletu, który jednocześnie topi i rozpyla metal w postaci drobnych cząsteczek – zwykle za pomocą sprężonego powietrza – na powlekaną powierzchnię. Otrzymywane opisaną metodą powłoki są dobrze przyczepne do metalu podłoża, jednak szczelność uzyskują dopiero w grubszych warstwach. Natryskiwaniu cieplnemu poddawać można różne metale, nawet tak trudnotopliwe jak wolfram, posługując się jednak w tym ostatnim przypadku specjalnym pistoletem.

Przedmioty, których wymiary pozwalają na obróbkę w wannach zabiegowych, pokrywa się z reguły powłokami metalowymi metodą galwaniczną. Dzisiejsza galwanotechnika pozwala na osadzanie powłok z bardzo różnych metali i ich stopów i to zarówno w celach ochronnych, dekoracyjnych, jak i ochronno-dekoracyjnych. Rodzaje i grubości powłok galwanicznych przeznaczonych do różnych zastosowań są w Polsce normowane. Przedmiotem normalizacji są między innymi wymagania dotyczące własności i grubości powłok w aspekcie ich eksploatacji w różnych warunkach użytkowania.

Przykładowo, Polska Norma PN-81/H-97010 określa miejscowe minimalne grubości galwanicznych powłok srebrnych osadzanych na miedzi i jej stopach, użytkowanych w różnych warunkach korozyjnych. Na powierzchni miedzi, mosiądzu i brązu eksploatowanych w bardzo lekkich warunkach korozyjnych wystarczy osadzić powłokę o grubości 2 mikrometrów, jednak przedmioty z tych metali eksploatowane w ciężkich warunkach wymagają już osadzenia powłoki srebrnej o grubości minimum 20 mikrometrów.

Pocynkowane galwanicznie przedmioty stalowe eksploatowane w lekkich warunkach korozyjnych muszą mieć (zgodnie z Polską Normą PN-82/H-97005) minimalną grubość powłoki 5 mikrometrów, natomiast eksploatowane w warunkach wyjątkowo ciężkich – 25 mikrometrów.



4. Warstwy złote osadzone w roku 1974 metodą galwaniczną bezpośrednio na miedzianych elementach zewnętrznego wystroju architektonicznego Zamku Królewskiego w Warszawie. Ich grubość (25-30 mikrometrów) zapewniała bowiem całkowitą szczelność tych pokryć. Fot. J. Skowroński

Oprócz omówionych w tej książce metod wytwarzania konwersyjnych warstewek powierzchniowych i osadzania powłok metalowych, istnieją inne sposoby zabezpieczania wyrobów metalowych przed korozją. Znane są na przykład nieorganiczne emalie ceramiczne i porcelanowe, stanowiące grupę powłok szklistych o odpowiednim współczynniku rozszerzalności cieplnej. Wytwarza się je przez nałożenie sproszkowanego szkliwa na wytrawioną lub w inny sposób przygotowaną powierzchnię metalu, a następnie ogrzanie tego metalu w piecu do takiej temperatury, w której szkliwo mięknie i wiąże się z podłożem. Powłoki tego typu mogą być kilkuwarstwowe. Niezależnie od aspektu dekoracyjnego powłok z emalii szklistych, chronią one metal podłoża przed korozją w licznych agresywnych środowiskach. Wynika to z ich całkowitej nieprzepuszczalności dla wody i tlenu (w czasie nawet długotrwałego oddziaływania tych czynników) i dużej trwałości w temperaturze otoczenia, a nawet w temperaturze podwyższonej. Wadą powłok szklistych jest natomiast możliwość ich mechanicznego uszkodzenia lub pęknięcia na skutek uderzenia cieplnego.

Najbardziej rozpowszechnionymi powłokami ochronnymi są jednak organiczne powłoki malarskie. W wielu przypadkach powłoki malarskie i lakierowe pełnią również funkcję powłoki dekoracyjnej, podnosząc jakość estetyczną przedmiotów o charakterze artystycznym.

Często bezbarwnymi warstewkami lakierowymi zabezpiecza się dodatkowo barwne warstewki konwersyjne wytworzone na przedmiotach będących wyposażeniem wnętrz, np. sal reprezentacyjnych, muzeów, gabinetów itp. Bardzo rzadko natomiast stosuje się bezbarwne powłoki lakierowe do zabezpieczenia dodatkowego przedmiotów czy obiektów z brązu o charakterze dzieła sztuki i stojących na wolnym powietrzu (na przykład pomników).

Powłoki lakierowe nakładać można różnymi sposobami w zależności od rodzaju lakieru, wielkości lakierowanych przedmiotów oraz liczności produkowanej serii. Istnieje cały szereg metod nanoszenia powłok lakierowych: od prostej technologii malowania pędzlem (stosowanej przy wytwarzaniu jednostkowym) i malowania zanurzeniowego (przy seryjnej produkcji) do szeregu nowoczesnych metod malowania natryskiem powietrznym (pneumatycznym) czy elektrostatycznym.

### 3. Obróbka mechaniczna elementów architektonicznych z metalu

Obróbka mechaniczna artystycznych przedmiotów, przed nałożeniem na nie powłok metalowych czy też wytworzeniem warstewek konwersyjnych, ma na celu uzyskanie czystej i odpowiednio gładkiej powierzchni metalu podłoża. Czystość metalu podłoża jest bowiem podstawowym warunkiem dobrej przyczepności powłok metalowych czy też warstewek konwersyjnych.

O estetycznym wyglądzie powłoki dekoracyjnej decyduje w dużej mierze rodzaj przeprowadzonej obróbki mechanicznej i sposób oraz staranność jej wykonania.

Rozróżnia się następujące rodzaje obróbki mechanicznej:

- **szlifowanie** – polega na zdjęciu cienkiej warstwy metalu za pomocą ostrych, skrawających krawędzi drobnych ziaren materiałów ściernych w celu otrzymania równej i stosunkowo gładkiej powierzchni;
- **polerowanie** – ma na celu usunięcie wszystkich nierówności z przedmiotu i nadanie jej błyszczącego, lustrzanego wyglądu o dużym współczynniku odbicia światła;
- **obróbka przedmiotów w bębnach** – stosuje się i do oczyszczania i polerowania drobnych przedmiotów przy masowej produkcji;
- **obróbka luźnym ścierniwem** – polega na tym, że przedmioty obrabiane umieszcza się w mieszaninie ścierniej i razem z nią poddaje wstrząsom o regulowanej częstotliwości drgań, amplitudzie i kierunku; obróbka luźnym ścierniwem ma szereg cech wspólnych z obróbką przedmiotów w bębnach i stosowana jest w analogicznych celach, tj. służy do oczyszczania i polerowania przedmiotów przy masowej produkcji;
- **szcztkowanie** – polega na oczyszczaniu powierzchni przedmiotów wirującymi szcztkami drucianymi; operację tę stosuje się wówczas, kiedy z powierzchni przedmiotów należy usunąć zgorzelinę, produkty korozji i inne obce naloty;
- **obróbka strumieniowo-ścierna** – podobnie jak szcztkowanie, obróbkę strumieniowo-ścierną stosuje się najczęściej w celu usunięcia z powierzchni metali nierówności, zgorzeliny, wtrąceń szlakowych, występujących na przykład na wyrobach lanych z żeliwa, mosiądzu, brązu, żalu, aluminium;

- **cyzelowanie** – jest to ręczna lub mechaniczna obróbka przedmiotów metalowych (na ogół ze stopów miedzi), stosowana głównie do artystycznych przedmiotów odlewanych. Polega na oczyszczeniu przedmiotu przez usunięcie wszelkich nierówności powierzchni, a przy odlewach tzw. nadlewów, czyli metalu zastygłego w szczelinach składanej formy odlewniczej, przy odlewach w formie płaskorzeźby – wszelkich naddatków metalu. Oczyszczanie wykonuje się za pomocą piły do metalu, gruboziarnistych pilników, dłut i skrobaków. Dalszą czynnością jest opracowanie powierzchni, polegające na dokładnym wygładzeniu miejsc, które powinny mieć powierzchnię równą oraz ukształtowanie prawidłowego rysunku wszelkich ozdób i szczegółów (za pomocą dłut i pilników o formach dostosowanych do opracowywanej powierzchni).
- **polerowanie ugniataniem** – jest to operacja stosowana na ogół po przeprowadzeniu złączenia na przedmiotach z brązu o charakterze artystycznym. Grubsze powłoki złote, otrzymywane dawniej metodą ogniową, a obecnie galwaniczną, wymagają bowiem dodatkowej obróbki mechanicznej, celem nadania im połysku. W tym celu poddaje się je (w całości, a częściej tylko fragmenty) obróbce kamieniami półszlachetnymi: agatem lub krwawnikiem. Obróbka tymi kamieniami jest korzystna z kilku względów: oprócz walorów artystycznych (charakterystycznego połysku) uzyskuje się uszczelnienie powłoki i powierzchniowe utwardzenie.

Wszystkie operacje mechaniczne, za wyjątkiem obróbki drobnych przedmiotów w bębnoch, są na ogół operacjami przeprowadzanymi jednostkowo. Stosuje się wprawdzie (przy masowej produkcji) procesy automatycznego szlifowania i polerowania w specjalnych urządzeniach i automatach, nieraz bardzo złożonych, omawianie ich przekracza jednak ramy niniejszej książki.

Podobnie dwie ostatnie operacje – cyzelowanie i obróbka kamieniami półszlachetnymi – stosuje się na ogół tylko przy produkcji jednostkowej, przy wytwarzaniu przedmiotów o charakterze artystycznym, wymagają one zresztą szeregu rozlicznych umiejętności oraz połączenia wysokich kwalifikacji rzemieślnika i artysty.

### 3.1. Szlifowanie

Operację szlifowania przeprowadza się za pomocą ściernicy (tarczy szlifierskiej), składającej się z dużej liczby drobnych, skrawających ziaren, związanych spoiwem ceramicznym, bakelitowym lub gumowym.

Jako ziarna ściernego używa się twardych materiałów naturalnych, otrzymywanych z ziaren mineralnych lub przez rozdrobnienie skał występujących w przyrodzie. Używa się w tym celu również sztucznych materiałów uzyskiwanych z surowców naturalnych, na przykład w wyniku reakcji syntezy w wysokiej temperaturze lub w wyniku krystalizacji. Do tych ostatnich zalicza się między innymi węgliki krzemu lub boru oraz elektrokorund.

Jak już zaznaczono, do obróbki powierzchni metali stosuje się ściernice o spoiwie ceramicznym, bakelitowym lub gumowym:

- ściernice o spoiwie ceramicznym są dość sztywne, kruche, ich wytrzymałość mechaniczna pozwala na stosowanie prędkości obrotowych rzędu 25-35 m/s;
- ściernice o spoiwie bakelitowym są bardziej elastyczne, dzięki czemu mogą być cieńsze, ich wytrzymałość mechaniczna jest większa i pozwala na stosowanie



5. Wybłyszczanie powierzchni przedmiotów artystycznych, w tym również powłok galwanicznych ze złota, srebra, cynku czy cyny, zwane potocznie kracowaniem, prowadzi się za pomocą szczotek rotacyjnych wykonanych z cienkich drutów prostych lub karbowanych. Fot. J. Skowroński

prędkości obwodowych rzędu 45-50 m/s; szlif ściernic o spoiwie bakelitowym jest gładszy (spoiwo wywiera pewne działanie wygładzające);

- ściernice o spoiwie gumowym odznaczają się największą elastycznością: grubość ściernic tego typu może wynosić 0,5 mm, a nawet mniej, ich wytrzymałość mechaniczna jest najwyższa, stosowana prędkość obwodowa – do 80 m/s; przy szlifowaniu tymi ściernicami występuje silne nagrzewanie się obrabianego przedmiotu, ponadto samo spoiwo jest mało odporne na działanie podwyższonej temperatury i przy silniejszym nagrzeniu mięknie, a nawet pali się, wydzielając przykry zapach.

Cechy ściernicy jako narzędzia określone są rodzajem i wielkością ziarna, z którego jest wykonana, strukturą ściernicy oraz rodzajem spoiwa. Pod pojęciem twardości ściernicy rozumie się opór, stawiany przez spoiwo wiążące ziarno ściernic, przeciw wykruszaniu się tego ziarna w czasie pracy ściernicy.

Na ogół im twardszy jest materiał obrabiany, tym mniejsza powinna być twardość ściernicy używanej do jego obróbki, ponieważ na twardym materiale szybciej tępią się ziarna materiału ściernego, szybciej też muszą ulec wykruszeniu, aby w ich miejsce wystąpiły ziarna ostre. Strukturę ściernic określa się numerami od 0 do 12, przy czym każdy numer odpowiada ściśle określonemu stosunkowi objętości ziarna do jednostki objętości ściernicy.

Do szlifowania przedmiotów, które z różnych względów nie mogą być szlifowane ściernicami, stosuje się obróbkę płótnami ściernymi. Proces szlifowania przeprowadza się wtedy również na tarczy złożonej z drobnych segmentów takiego płótna.

Na charakterystykę płótna ściernego składają się następujące parametry: rodzaj materiału ściernego, jego ziarnistość, materiał podłoża, rodzaj kleju i wodoodporność.

Do szlifowania powierzchni metalowych płótnami ściernymi stosuje się najczęściej – jako materiał ścierny – elektrokorund i węgiel krzemu. Ziarnistość nasypu może być różna: od 100 do F 800/7. Jako podłoże stosowane są bawełniane tkaniny techniczne, do których ziarno przymocowane jest klejem skórnym, kostnym lub – w przypadku płócien wodoodpornych – klejem z tworzywa sztucznego.



### 3.2. Polerowanie

W przypadku artystycznych przedmiotów metalowych polerowanie powierzchni tych przedmiotów przeprowadza się na ogół tylko przed wytworzeniem czy nałożeniem dekoracyjnej lub ochronno-dekoracyjnej warstewki powierzchniowej.

Dawniej, gdy nakładano tylko matowe powłoki galwaniczne, potrzebne było mechaniczne wypolerowanie dla nadania im dekoracyjnego wyglądu. Dzisiaj jednak, gdy większość powłok galwanicznych nakłada się z połyskiem bezpośrednio z kąpeli, operacja ta jest zbędna. Niekiedy natomiast, jak na przykład przy nakładaniu grubszych powłok złotych, nakłada się je celowo matowe lub z półpołyskiem, po to, by następnie – poprzez polerowanie mechaniczne fragmentów powierzchni pozłoconych przedmiotów – nadać im wygląd obiektu artystycznego. Proces ten prowadzi się w takiej sytuacji kamieniami półszlachetnymi, np. agatem; nie traci się wówczas drogiego kruszcu. Niekiedy również warstewki konwersyjne wymagają delikatnego przepolerowania mechanicznego. Przy bardziej profilowanych przedmiotach zabieg ten, oprócz wyblszczenia powłoki, nadaje również plastykę poddawanym obróbce przedmiotom. Ich powierzchnia o zróżnicowanym odcieniu wytworzonej barwnej powłoki, np. tlenkowej czy siarczkowej, nadaje przedmiotom bardziej atrakcyjny wygląd.

Przy polerowaniu na tarczy teoretycznie nie powinno się tracić metalu polerowanego. Mechanizm procesu polerowania mechanicznego różni się bowiem w sposób zasadniczy od mechanizmu szlifowania. Tak charakterystyczne dla szlifowania zdejmowanie wiórków metalu nie powinno zachodzić podczas polerowania. Z tego względu, przy prawidłowym prowadzeniu polerowania mechanicznego, nie powinna występować dostrzegalna strata metalu, a jedynie wyrównywanie powierzchni. W praktyce jednak prawie zawsze obserwuje się straty metalu polerowanego.

Polerowanie prowadzi się na wirujących tarczach o dość miękkiej powierzchni, np. z wołoku, filcu, sukna, wełny, skóry, drewna itp.

Odpowiednio do prowadzonej obróbki na tarczę nakłada się pastę polerską, przy czym należy nakładać jej tylko tyle, aby w najkrótszym czasie osiągnąć możliwie najlepszy połysk polerowanego przedmiotu. Pastami polerskimi

nazywa się mieszaniny ścierniwa z różnymi substancjami o rozmaitej konsystencji (od zupełnie ciekłych do stałych), formowanych zazwyczaj (w przypadku past stałych) w kształtki o odpowiedniej formie i rozmiarach. Własności pasty polerskiej zależą od jej składu i stosunku wagowego składników. Pastę charakteryzują: rodzaj i ziarnistość materiału ściernego, rodzaj składników wiążących, ich stężenie, tj. zawartość procentowa materiału ściernego w paście, oraz konsystencja (tzn. stopień gęstości pasty).

Ważnym składnikiem pasty jest materiał ścierny. Ze względu na jego rodzaj dzieli się pasty polerskie na wykonane z miękkich i twardych materiałów ściernych. W charakterze materiałów miękkich stosuje się tlenek żelaza, tlenek chromu, wapno wiedeńskie itp., natomiast w charakterze materiałów twardych – najczęściej elektrokorund, szmergiel, węgiel krzemu, mieszaninę węgla krzemu z elektrokorundem oraz węgiel boru.

Pasty z twardych materiałów ściernych stosuje się wówczas, gdy operacja wymaga energiczniejszego działania ściernego, na przykład gdy przygotowanie wstępne powierzchni zostało wykonane mało dokładnie. Przy polerowaniu pastami z materiałów twardych pracuje się zawsze na dość twardych tarczach (drewnianych, skórzanych itp.) i tylko wtedy, gdy nie jest konieczne uzyskanie najwyższej gładkości powierzchni.

We wszystkich operacjach wymagających tylko niewielkiego działania ściernego (gdy powinno zachodzić jedynie wygładzenie powierzchni, możliwie bez tworzenia na niej choćby najdrobniejszych rys) stosuje się pasty z miękkich materiałów ściernych. Do takich operacji należą przede wszystkim różne przypadki polerowania do wysokiego połysku (lustrzane powierzchnie) przedmiotów, które mają już stosunkowo gładką powierzchnię, np. uzyskaną przez uprzednie polerowanie pastami z materiałów twardych. Pastami z materiałów miękkich pracuje się zawsze tylko na miękkich tarczach polerskich (wojłokowych, sukiennych, szczotkowych itp.).

Szczególną cechą past z niektórych materiałów ściernych, zwłaszcza tlenku chromu i tlenku żelaza, jest ich zdolność do wywierania na obrabianą powierzchnię obok zwykłego działania mechanicznego (mikroszlifowania) także działania termicznego i chemicznego. Przy polerowaniu mechanicznym bowiem bardzo dużą rolę odgrywa tarcie i procesy fizyko-chemiczne przebiegające na obrabianej

powierzchni. W wyniku działania temperatury i chemicznego oddziaływania pasty tworzą się (w ciągu około jednej setnej sekundy) na polerowanej powierzchni warstewki tlenków o grubości rzędu jednego mikrometra. Tlenki te w wyniku tarcia są następnie łatwo ścierane pod działaniem mechanicznym materiału ściernego, który ich powstanie spowodował. Zwłaszcza po polerowaniu miedzi i jej stopów przy użyciu past z miękkich materiałów ściernych, powierzchnie przedmiotów wykonanych z miedzi, mosiądzu i brązu wykazują własności pasywne (pokryte są cienką warstewką tlenków).

### 3.3. Obróbka drobnych przedmiotów w bębnach

Obróbkę w bębnach, w zależności od warunków prowadzenia procesu można przeznaczyć do szlifowania i polerowania, usuwania gratów, produktów korozji i zanieczyszczeń dużych partii drobnych przedmiotów. W celu usunięcia gratów i większych nierówności z powierzchni przedmiotów, przedmioty te wkłada się do bębna razem z materiałem szlifierskim i bęben wprawia w ruch obrotowy. Dla przedmiotów o bardzo cienkich ściankach dodaje się w tym celu wapno wiedeńskie. Duży wpływ na jakość obróbki ma ilość i rozmiar materiału ściernego. Przedmioty i materiał ścierny powinny zajmować razem  $1/3-1/4$  objętości bębna. Im większych rozmiarów stosuje się materiał ścierny, tym szybciej osiąga się zdejmowanie metalu, ale tym niższą otrzymuje się klasę gładkości powierzchni.

Aby zmniejszyć tarcie materiału ściernego o przedmioty i przyspieszyć proces oczyszczania, obróbkę tego typu prowadzi się niekiedy w specjalnych roztworach, na ogół wodnych. Przykładowo, wprowadzenie roztworu węgla potasowego powoduje równocześnie odtłuszczanie obrabianych przedmiotów.

Prędkość obrotowa bębna i czas obróbki zależą od wielu czynników, m.in.: kształt i wielkość bębna, wielkość przedmiotów poddawanych obróbce bębnowania, rodzaj obrabianego materiału i rodzaj materiału ściernego. Prędkość obrotowa bębna winna wahać się w granicach od 4 do 60 obrotów na minutę, a czas obróbki od kilku minut do 48 godzin (niekiedy nawet i więcej).

Bardzo dobre wyniki uzyskuje się poprzez polerowanie drobnych przedmiotów kulkami z hartowanej stali. Metoda ta polega na wyrównywaniu

powierzchni przez jej „ugniatanie”, bez mechanicznego zdejmowania materiału. Aby operacja polerowania kulkami przebiegała prawidłowo, liczba obrotów bębna musi być mniejsza od tzw. krytycznej liczby obrotów (powyżej krytycznej liczby obrotów, na skutek siły odśrodkowej, przedmioty i kulki wirują wraz z bębniem i nie zachodzi zjawisko polerowania). Krytyczna liczba obrotów zależy przede wszystkim od średnicy bębna. Praktycznie stwierdzono, że można stosować bębny do średnicy około 300 mm, które we wszystkich przypadkach mogą mieć prędkość obrotową do 60 obrotów na minutę, przy czym kształt bębna nie odgrywa większej roli.

Podczas procesu polerowania przedmiot musi być poddawany działaniu kulek ze wszystkich stron. Z tego też względu stosunek liczby kulek do poddawanych obróbce przedmiotów powinien wynosić od ok. 3:1 do 4:1. Im więcej kulek i mniej przedmiotów poddawanych obróbce, tym proces polerowania przebiega sprawniej.

### **3.4. Obróbka luźnym ścierniwem**

Obróbkę luźnym ścierniwem, prowadzoną w specjalnym urządzeniu wibracyjnym, stosuje się do wygładzania dużej liczby przedmiotów tego samego rodzaju, również o dość złożonych kształtach. Wykonuje się ją na mokro przy pomocy specjalnych kształtek (spełniających rolę narzędzi skrawających) wykonanych na ogół z materiałów naturalnych (granitu, bazaltu, kalcytu), niekiedy jednak również z materiałów sztucznych o specjalnie dobranych kształtach, wielkościach i własnościach.

Przy pomocy obróbki luźnym ścierniwem można prowadzić zarówno operacje szlifierskie, jak i polerskie, dobierając jednak w każdym przypadku nie tylko kształtki i ciecze, ale również stosunek wielkości wsadu do liczby kształtek i ilości cieczy. Przy masowej produkcji stosunek ten jest ściśle określony przepisem technologicznym.

Ciecze dobiera się w zależności od rodzaju obróbki. Ciecze aktywne stosuje się do operacji zgrubnej. W celu dokładniejszej obróbki stosuje się ciecze coraz bardziej obojętne. Operacje polerowania wykonuje się już tylko w roztworach mydła.

Również formę i wielkość kształtek dobiera się do rodzaju prowadzonej obróbki. Przy operacjach zgrubnych stosuje się kształtki o wymiarach od 4 do 40 mm, o ostrych krawędziach. Przy polerowaniu stosuje się natomiast często kulki stalowe. Ten ostatni przypadek jest typowym polerowaniem na zasadzie wygładzania plastycznego, a nie skrawania.

### 3.5. Wybłyszczanie

Wybłyszczanie powierzchni przedmiotów artystycznych, w tym również powłok galwanicznych ze złota, srebra, cynku czy cyny, zwane potocznie kracowaniem, prowadzi się za pomocą szczotek rotacyjnych wykonanych z cienkich drutów prostych lub karbowanych. Na jakość wybłyszczania duży wpływ ma grubość drutu oraz materiał, z jakiego został wykonany. Twardy albo gruby drut pozostawia grube ślady na powierzchni przedmiotu. Szczotki wykonane z karbowanych drutów są na ogół trwalsze niż wykonane z prostego drutu. Miękkie metale obrabia się z reguły mosiężnymi albo miedzianymi szczotkami.

Wpływ prędkości obrotów szczotki na charakter otrzymanej powierzchni określić można następująco: im większa jest liczba obrotów, tym otrzymywane powierzchnie są bardziej błyszczące. Na ogół stosuje się od 1500 do 2000 obrotów na minutę.

Oczyszczanie powierzchni przedmiotów ze zgorzeli, produktów korozji czy gratów przeprowadza się za pomocą suchej szczotki rotacyjnej. Podczas wybłyszczania natomiast zrasza się szczotkę wodą, wodą z mydłem lub zawiesiną wodną wapna wiedeńskiego. Wybłyszczanie szczotką rotacyjną w zasadzie nie polega na skrawaniu powłoki, lecz na jej plastycznym wygładzeniu. Umiejętnie przeprowadzony proces kracowania powłok galwanicznych przyczynia się do wzrostu ich szczelności.

### 3.6. Obróbka strumieniowo-ścierna

Obróbka strumieniowo-ścierna polega na mechanicznym oczyszczaniu powierzchni luźnym ścierniwem unoszonym w strumieniu gazu (powietrza), cieczy lub gazu i cieczy. Rozpędzone ziarna (kierowane ze specjalnych dysz na obrabianą

powierzchnię) nabywają tak dużej prędkości, że pomimo swej niewielkiej masy ich energia kinetyczna wystarcza do wykonania pracy skrawania.

Najstarszą odmianą obróbki strumieniowo-ścierniej było tzw. piaskowanie. Piaskowaniu poddawano na ogół przedmioty duże, w szczególnie uzasadnionych przypadkach również przedmioty z brązu. Metoda ta znana jest już stosunkowo długo. W XIX w. na przykład stosowano piaskowanie przy masowej produkcji kopii przedmiotów zabytkowych z dawnych wieków, wiszących świeczników brązowych, dekoracyjnych figurek itp. Odlewy te, po uprzednim oczyszczeniu i opiłowaniu z nadlewów, piaskowano na mokro. Metodą tą oczyszczano całą powierzchnię, zacierając jednak w pewnym stopniu dekoracyjne szczegóły piaskowanych przedmiotów.

Zarówno piasek, jaki stosowano do obróbki, jak i powierzchnia przeznaczona do piaskowania, musiały być suche i wolne od tłustych i oleistych zanieczyszczeń. Sprężone powietrze osuszano i oczyszczano od olejów.

Dzisiaj stosowanie piasku do obróbki strumieniowo-ścierniej jest ustawowo zabronione ze względów zdrowotnych. Piasek zastąpiony został innymi materiałami ściernymi, np. korundem.

Obróbka hydrościerna polega na tym, że strumień cieczy, zawierający ziarna materiału ściernego, jest kierowany z odpowiednio dużą prędkością na powierzchnię obrabianego przedmiotu. Jako materiału ściernego używa się w tym przypadku zazwyczaj korundu, przy czym im drobniejsze jest ziarno, tym gładszą otrzymuje się powierzchnię. Jako cieczy używa się roztworu zawierającego 5% azotynu sodowego i 2,5% węgla sodowego. Ciecz i ścierniwo miesza się w proporcji wagowej 4:1. Ciśnienie robocze wynosi 3-4 kG/cm<sup>2</sup>.

Na ostateczną gładkość powierzchni wpływ ma chropowatość tej powierzchni przed obróbką hydrościerną. Za pomocą obróbki strumieniowo-ścierniej prowadzonej na mokro możliwe jest uzyskanie gładkości o dwie klasy lepszej (w zakresie do 9 klasy gładkości) od gładkości początkowej, jeśli użyty został proszek ścierny o właściwej ziarnistości.



6. Technika cyzelerska polega na dokładnym, mechanicznym opracowaniu powierzchni obiektu, na ogół odlanego z brązu. Fot. archiwum KAW

### 3.7. Cyzelowanie

Obróbka cyzellerska jest najstarszą z technik mechanicznego przygotowania powierzchni obiektów przed nałożeniem warstwek (powłok) dekoracyjnych i do dnia dzisiejszego nie straciła nic ze swego znaczenia. Obróbka ta znana jest tak dawno, jak dawno nauczone się wytwarzać metalowe przedmioty o charakterze artystycznym (dzieła sztuki).

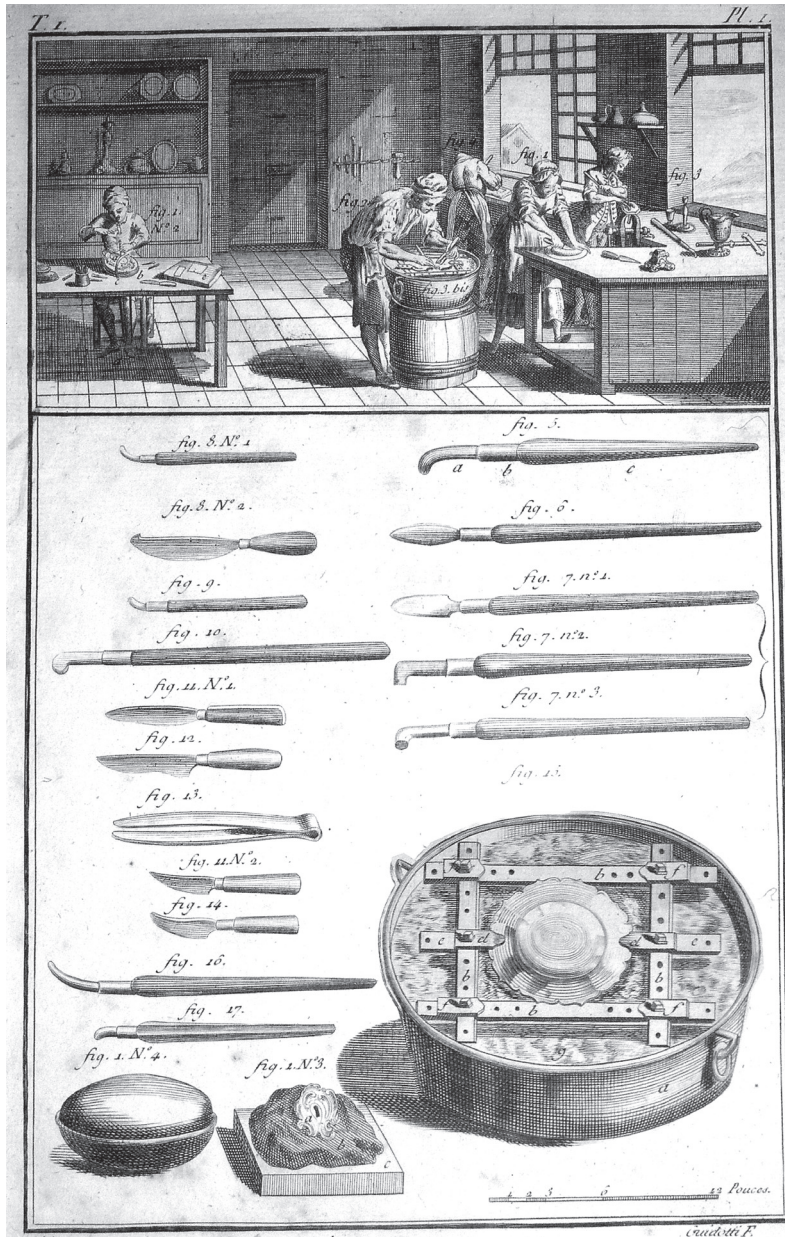
Technika cyzellerska osiągnęła wysoki poziom artystyczny w sztuce greckiej. Umiejętnością cyzelowania na poziomie dorównującym artystom starożytnym odznaczali się szczególnie rzemieślnicy renesansu. W epoce baroku technikę cyzelowania stosowano już w całej Europie. W Polsce znanym cyzelerem tego okresu był Daniel Thym, który cyzelowił m.in. figurę króla Zygmunta III Wazy.

W początkach XIX w. we Francji wyodrębnił się osobny cech rzemiosła – cyzelerstwo, skupiający artystów-rzemieślników (cyzelerów), trudniących się wyłącznie opracowywaniem powierzchni obiektów z brązu. W dobie *empire*, wraz z powstawaniem przedsiębiorstw trudniących się wytwarzaniem i handlem dziełami sztuki, cyzelerzy zdobyli szczególne znaczenie: ich praca decydowała bowiem o poziomie artystycznym wytwarzanych wyrobów. Wtedy też cyzelerstwo stało się sztuką niedoścignioną – aż do dnia dzisiejszego. Za przykładem Francji, podobny system przyjął się w Anglii i Rosji.

Technika cyzellerska to dokładne, mechaniczne opracowanie powierzchni obiektu, na ogół odlanego z brązu. Polega ona, najogólniej rzecz ujmując, na dokładnym wygładzeniu miejsc, od których oczekuje się równej płaszczyzny, jak też na ukształtowaniu prawidłowego rysunku wszelkich ozdób i szczegółów za pomocą dłut i pilników o kształtach i formach dostosowanych do opracowywanej powierzchni. Stosuje się w tym celu m.in. pilniki graniaste, łyżkowe, kuliste, wiertła o przekroju soczewkowym, różniące się między sobą w obrębie każdego kształtu odmiennymi nacięciami – od grubych do bardzo drobnych, zwanych jedwabistymi.

Stopnie cyzelowania rozróżniamy zależnie od wielkości i charakteru obiektu. Odmiennie jest cyzelowanie dużego obiektu, np. figury pomnikowej zbudowanej z wielkich płaszczyzn, a inne obudowy zegara empirowego o złożonej kompozycji figuralnej, składającej się z rzeźby pełnej i płaskorzeźb oraz motywów





7. Celem nadania powłokom złotym otrzymanych metodą ogniową szlachetnego wyglądu, polerowano je kamieniami półszlachetnymi (na przykład agatem lub krwawnikiem) w całości lub częściowo, w zależności od efektu, jaki pragnęło się uzyskać. Polerowanie agatem było korzystne z wielu względów, przede wszystkim uszczelniało ono powłokę i utwardzało ją powierzchniowo w wyniku powierzchniowego zgniotu kryształów złota. Fot. S. Safarzyński

dekoracyjnych w postaci liści i kwiatów. W każdym jednak przypadku jakość obróbki cyzelterskiej decyduje w głównej mierze o wartości dzieła sztuki.

### 3.8. Polerowanie ugniataniem

Przy wytwarzaniu przedmiotów o charakterze artystycznym stosuje się często polerowanie mechaniczne poprzez ugniatanie. Obróbkę tę można przyrównać do obróbki dogniatania, względnie precyzyjnego walcowania metali do wysokiej gładkości i połysku.

Stosując polerowanie ugniataniem osiąga się dwa główne cele: przede wszystkim wysoką gładkość i połysk powierzchni nieosiągalny inną metodą, a ponadto, w wyniku ugniatania powłoki galwanicznej z metalu szlachetnego uzyskuje się znaczne podwyższenie szczelności tej powłoki. Oprócz tego, na skutek powierzchniowego zgniotu kryształu metalu powłoki (złota czy srebra) następuje powierzchniowe utwardzenie tej powłoki i zwiększenie jej odporności na ścieranie.

Niezależnie jednak od osiągnięcia bardzo wysokiego połysku wypolerowanego ugniataniem przedmiotu i wyraźnego polepszenia właściwości ochronnych powłok, polerowanie stalką (zwaną przez złotników polerstalem) czy też kamieniami półszlachetnymi – obłym kawałkiem agatu lub krwawnika (karneolu) – stosuje się wszędzie tam, gdzie inny rodzaj polerowania nie może być w ogóle brany pod uwagę. Dotyczy to przede wszystkim wyrobów korpusowych o charakterze wyrobu artystycznego, bogato rzeźbionych, o znacznie rozwiniętej powierzchni. Wydaje się, że polerowanie stalką, agatem lub krwawnikiem jest czynnością bardzo prostą. Wymaga ono jednak dużej wprawy i bogatego doświadczenia.

Przy stosowaniu omawianej metody bardzo istotne jest to, by robocza powierzchnia stali i kamienia (agatu lub krwawnika) była możliwie mała i charakteryzowała się dużą gładkością. Strefa obróbki polerowanego przedmiotu jest z tego względu niezwykle mała, natomiast wywierany nacisk na powierzchnię – bardzo duży. Na ogół stalki lub kamienie polerskie (gładziki) zaopatrzone są w mniej lub bardziej długie uchwyty drewniane, a to dlatego, by można było całą dłoń, a nawet ramieniem, wywierać odpowiednio duży nacisk.

Po mocnym ujęciu uchwytu, narzędzie (stalkę, agat czy krwawnik) dociska się do obrabianej powierzchni i jednostajnym ruchem posuwistym do przodu i do tyłu przeprowadza się wygładzanie powierzchni. Zwracać przy tym należy uwagę na to, by każdy następny posuw przebiegał obok poprzedniego, a nawet częściowo się z nim pokrywał. Polerować należy zawsze w jednym obranym kierunku; dogniatanie wzdłużne, a następnie poprzeczne nie da nigdy zadowalających rezultatów.

Aby osiągnąć wysoki połysk polerowanego przedmiotu, należy obok stosowania różnego rodzaju i kształtu stalek i kamieni, dobieranych w zależności od chropowatości i konfiguracji powierzchni, zwrócić uwagę na dwa bardzo istotne czynniki:

- stalki i kamienie muszą być możliwie często gładzone (polerowane): prowadzić można ten zabieg na skórze obciążonej sztywno na drewnie lub też bezpośrednio na drewnie dębowym, wysuszonym i odpowiednio spreparowanym; jako materiały ściernie stosować można róż polerski (krokus, tlenek żelaza), zielen polerską (tlenek chromu), proszek diamentowy lub tlenek cyny – materiały te nanosi się na skórę lub drewno w stanie suchym lub lekko zwilżone olejami;
- obrabiany przedmiot powinien być zawsze wilgotny; w charakterze medium zwilżającego powierzchnię i ułatwiającego poślizg narzędzia podczas polerowania stosuje się na ogół roztwory mydła.



8. Przy wytwarzaniu przedmiotów o charakterze artystycznym stosuje się często polerowanie mechaniczne przez ugniatanie. Fot. archiwum KAW

Do sporządzania roztworów polerskich należy stosować wodę destylowaną, w ostateczności – wodę zmiękczoną. Przykładem roztworu polerskiego może być wodny roztwór o składzie:

szare mydło	10 g/dm <sup>3</sup>
amoniak (roztwór wodny)	15 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

W przypadku polerowania metali szlachetnych stosuje się najpierw wstępne polerowanie stalką. Wysoki połysk uzyskuje się dopiero w następnej fazie obróbki – po polerowaniu agatem lub krwawnikiem.

Polerowanie ugniataniem stosuje się na ogół do wyrobów korpusowych ze srebra i złożonego srebra. Przy przedmiotach pokrytych powłoką miękkiego złota można zaniechać polerowania stalką i prowadzić bezpośrednie polerowanie do wysokiego połysku gładzikiem agatowym lub krwawnikowym.

**Korund naturalny** zawiera 90-98% tlenku glinowego, ma twardość według skali Mohsa 9 i przeznaczony jest do zgrubnego szlifowania przedmiotów z hartowanej stali, żeliwa ciągliwego, brązu manganowego itp.

**Karborund** składa się z węglików krzemu z niewielką zawartością wolnego grafitu. Ziarno karborundu charakteryzuje się ostrymi krawędziami. Przeznaczony jest do zgrubnego szlifowania stali i metali kolorowych.

**Trypla**, zwana również łupkiem polerskim, jest tworzywem naturalnego pochodzenia i składa się głównie z dwutlenku krzemu. Ma ona miękkie ziarna, jest gąbczasta i nie ma ostrych krawędzi, charakteryzuje się jednak dość wysoką twardością, co znajduje zastosowanie np. przy polerowaniu metali kolorowych (mosiądzu, aluminium, cynku itp.).

**Krokus**, zwany również różem polerskim, czerwienią polerską, szafranem czy też minią żelazową, składa się z tlenku żelaza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ma twarde krystaliczne ziarna i przeznaczony jest do polerowania stali i metali nieżelaznych.

**Wapno wiedeńskie**, albo wapno dolomitowe, jest produktem wypalania wapienia lub dolomitu, tworzyw pochodzenia naturalnego składających się głównie z tlenków wapniowego i magnezowego. Jest ono drobnoziarniste, stosuje się do polerowania miękkich metali i ich stopów.

*Zieleń polerska*, tlenek chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , jest drobnym materiałem ściernym o szczególnych właściwościach polerujących. Stosuje się ją w postaci pasty do polerowania twardych metali, w tym także pokryć chromowych.

#### **4. Chemiczne i elektrochemiczne przygotowanie powierzchni przed nałożeniem ochronnych i dekoracyjnych powłok**

Każda uszlachetniająca obróbka powierzchniowa przedmiotów metalowych wymaga doprowadzenia powierzchni metalu do stanu chemicznej czystości, tj. usunięcia z niej wszelkich, zwłaszcza tłustych, zanieczyszczeń, a także usunięcia produktów korozji, niekiedy tylko cienkiej (nieraz niewidocznej) warstewki tlenków czy zasadowych soli metalu podłoża.

Tylko na chemicznie czystej powierzchni przedmiotu metalowego wytworzyć można w sposób prawidłowy dobrze przyczepną do metalu podłoża warstewkę powierzchniową, zarówno konwersyjną, jak i metalową.

Chemiczne czy elektrochemiczne przygotowanie rzeźb i artystycznych przedmiotów metalowych przed wytworzeniem na ich powierzchni ochronnej czy dekoracyjnej warstewki konwersyjnej czy naniesieniem pokryć galwanicznych, składa się z szeregu czynności:

- odtłuszczenia – stosowanego w celu osunięcia olejów i tłuszczów z powierzchni przedmiotów;
- trawienia – usuwającego produkty korozji (zgorzelinę, rdzę itp.) i nadającego przedmiotom żadaną fakturę;
- dekapowania – stosowanego w celu usunięcia cienkiej warstewki tlenku z powierzchni metalu bezpośrednio przez zasadniczym procesem chemicznym czy galwanicznym

##### **4.1. Odtłuszczenie**

Powierzchnia każdego przedmiotu jest z reguły zanieczyszczona w mniejszym lub większym stopniu. Tłuste zanieczyszczenia mogą być pochodzenia zarówno mineralnego (oleje), jak i zwierzęcego (tłuszcze).

W zależności od stopnia zanieczyszczenia, a także od rodzaju wytwarzanego pokrycia i charakteru metalu podłoża, dobiera się różne sposoby usuwania z jego powierzchni tłustych zanieczyszczeń, z których poniżej omówione zostaną:

- przemywanie powierzchni rozpuszczalnikami organicznymi,
- przecieranie wapnem wiedeńskim,
- obróbka w roztworach alkalicznych.

#### 4.1.1. Odtłuszczenie w rozpuszczalnikach organicznych

Odtłuszczenie w rozpuszczalnikach organicznych należy do najlepszych metod oczyszczania powierzchni przedmiotów metalowych. Polega ono na rozpuszczaniu tłustych – zmydlających i niezmydlających się – zanieczyszczeń, tj. na czysto fizycznym przeprowadzeniu zarówno tłuszczów, jak i substancji tłuszczopodobnych oraz tłuszczopochodnych, do roztworu (roztworu rozpuszczalnika).

Z substancji organicznych rozpuszczających oleje i tłuszcze stosują się naftę, benzynę czy toluen (substancje palne) oraz trójchloroetylen, czterochloroetylen i czterochlorek węgla (substancje niepalne).

Obecnie do odtłuszczenia dość rzadko stosuje się substancje palne. Przy pracy z nimi należy ściśle przestrzegać przepisów obchodzenia się z substancjami toksycznymi i palnymi, bowiem ich opary są z reguły szkodliwe dla zdrowia, a operowanie na przykład rozpuszczalnikiem benzynowym grozi wybuchem.

Z substancji niepalnych trójchloroetylen (popularna nazwa „tri”) ma prawie wszystkie właściwości idealnego rozpuszczalnika – jest najlepszy i najwygodniejszy w użyciu. Wadą tego rozpuszczalnika jest jednak jego działanie narkotyczne oraz możliwość rozkładu na świetle w obecności wilgoci oraz w temperaturze powyżej 130°C, z wydzieleniem kwasu solnego oraz fosgeny (bardzo trującego gazu), a także możliwość wybuchu przy operacjach z metalami lekkimi. W celu zapobieżenia rozkładowi trójchloroetyleny dodaje się do niego substancji stabilizujących z grupy amin w ilości poniżej 1%.

Organiczne rozpuszczalniki są z reguły dość lotne. Z tego względu odtłuszczenie powierzchni przedmiotu nie będzie całkowite, gdy zastosowany rozpuszczalnik będzie zbyt szybko odparowywał, pozostawiając zabrudzenia na powierzchni. Dlatego bardzo często wielostopniowy proces odtłuszczenia.

I tak, z istniejących metod odtłuszczenia w trójchloroetylenie praktyczne znaczenie przemysłowe znalazła metoda polegająca na:

- zanurzeniu przedmiotu w gorącym rozpuszczalniku,
- przeniesieniu go następnie do czystego i chłodnego kondensatu,
- umieszczenie ochłodzonego przedmiotu w parach rozpuszczalnika, który – skraplając się na nim – powoduje ostateczne rozpuszczenie resztek tłustych zanieczyszczeń

Metoda ta jest bardzo dokładna i ekonomiczna.

Urządzenie do odtłuszczenia przy pomocy tej metody składa się z dwóch komór. W komorze pierwszej prowadzi się wstępne odtłuszczenie poprzez zanurzenie w gorącym rozpuszczalniku, po czym przedmioty przenosi się do komory drugiej z czystym (chłodnym) kondensatem i ostatecznie zawiesza w komorze pierwszej w strefie parowania rozpuszczalnika.

Prawidłowo pracujący aparat do odtłuszczenia w trójchloroetylenie powinien być szczelny; podczas procesu odtłuszczenia opary tego rozpuszczalnika nie powinny przenikać na zewnątrz urządzenia.

Organiczne substancje rozpuszczające oleje i tłuszcze nie zawsze usuwają z powierzchni stałe, nieorganiczne składniki past polerskich. Często pozostają one na powierzchni przedmiotu, zwłaszcza w tych miejscach, w których – na skutek miejscowego przegrzania podczas polerowania mechanicznego – pasta polerska została częściowo przypalona. Skuteczne okazuje się wtedy odtłuszczenie przy pomocy wapna wiedeńskiego.

#### **4.1.2. Odtłuszczenie wapnem wiedeńskim**

Wapno wiedeńskie (albo wapno dolomitowe) jest produktem wypalenia wapienia lub dolomitu, tworzyw pochodzenia naturalnego, składających się głównie z tlenków wapniowego i magnezowego. Jest ono drobnoziarniste, do odtłuszczenia stosuje się tę substancję w postaci zawiesiny z wodą, o konsystencji śmietany.

Odtłuszczenie wapien wiedeńskim stosuje się często jako obróbkę uzupełniającą po odtłuszczeniu w rozpuszczalniku organicznym. Odtłuszczenie to wykonuje się szczotkami włosianymi albo pędzlami, dającymi możliwość dotarcia

do wszystkich zagłębień nieraz mocno profilowanej powierzchni przedmiotów artystycznych.

Przecieranie wapnem wiedeńskim wykonywać można również przy pomocy wirujących szczotek, a także miękkich szczotek mosiężnych wykonanych z cienkich drutów. Podczas procesu następuje współdziałanie alkalicznej zawiesiny wapna wiedeńskiego z czysto mechanicznym usuwaniem zanieczyszczeń z powierzchni przedmiotu. Niekiedy, w celu zwiększenia skuteczności odtłuszczenia do sporządzonej mieszaniny wapna wiedeńskiego z wodą dodaje się 1-1,5% wodorotlenku sodowego, względnie 2-3% węgla sodowego (sody kalcynowanej).

W niektórych przypadkach odtłuszczenie wapnem wiedeńskim stanowi jedyną metodę oczyszczenia powierzchni przedmiotu, zwłaszcza w sytuacji, kiedy rozmiary tego przedmiotu nie pozwalają na zastosowanie konwencjonalnych metod obróbki w wannach zabiegowych. Staranne przeprowadzenie tej obróbki pozwala na uzyskanie czystej powierzchni metalu bez dodatkowych operacji odtłuszczenia.

#### 4.1.3. Odtłuszczenie chemiczne w roztworach alkalicznych

Do chemicznego odtłuszczenia większości metali stosuje się alkaliczne roztwory o podwyższonej temperaturze, niekiedy bliskiej temperaturze wrzenia.

Podczas odtłuszczenia w roztworach alkalicznych zachodzą następujące procesy:

- chemiczny, polegający na zmydleniu tłuszczów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego przy pomocy alkaliów,
- fizykochemiczny, polegający na emulgacji zanieczyszczeń.

Emulgacja jest to tworzenie mieszaniny cieczy, które nie rozpuszczają się jedna w drugiej, ale jedna z nich – w postaci drobnych kuleczek – jest rozproszona w całej objętości drugiej. Jak wiadomo, oleje mineralne tworzą z alkaliami emulsje i dzięki temu mogą dość łatwo oddzielać się od powierzchni metalu.

Z dobrze odtłuszczonej powierzchni metalu woda spływa równomiernie, bez tworzenia kropeł. Należy przy tym pamiętać, że przedmioty odtłuszczone w alkalicznej kąpieli powinny być opłukane w wodzie gorącej, a to z tego względu, że powstałe na powierzchni metalu mydła lub błonki emulsji tłuszczowych



nie tylko nie zmywają się w zimnej wodzie, lecz dodatkowo twardnieją w niej i mogą pozostać na powierzchni przedmiotu w postaci stałej błonki, przeszkadzającej prawidłowemu wytworzeniu się powierzchniowej warstewki konwersyjnej, a w przypadku nakładania powłoki galwanicznej – trwałememu związaniu się jej z metalem podłoża. Błonki te zmywają się tylko w wodzie gorącej. Prócz tego płukanie w gorącej wodzie sprzyja szybkiemu i dokładnemu usunięciu alkaliów z powierzchni metalu. W celu dokładnego usunięcia alkaliów i resztek zanieczyszczeń, przedmioty należy płukać dwu- lub trzykrotnie, przy czym wody płuczące winny mieć temperaturę nie niższą niż 70°C.

W tabeli 4.1 podano składy kąpeli do chemicznego odtłuszczania ważniejszych metali oraz parametry pracy tego procesu. Jak widać, w skład alkalicznej kąpeli do odtłuszczania chemicznego wchodzi (obok wodorotlenku sodowego czy potasowego) jeszcze szereg innych składników, z których należałoby wymienić przede wszystkim węglan sodowy lub potasowy, ortofosforan(V) sodu i metakrzemian disodu.

Węglan sodu lub potasu ma słabsze własności zmydlające niż wodorotlenek sodu lub potasu, działa jednak lepiej zwilżająco i emulgująco, daje się łatwiej zmywać z powierzchni metali i jest mniej agresywny względem metali lekkich.

Ortofosforan(V) sodu jest łagodnym środkiem odtłuszczającym, nadającym się zwłaszcza do odtłuszczania takich metali, jak cynk, aluminium i cyna. Wykazuje on dobre działanie zwilżające i emulgujące. Daje się łatwo spłukiwać.

Metakrzemian disodu ma własności emulgujące lepsze niż ortofosforany(V) oraz doskonałą zdolność spłukiwania. Niewskazane jest stosowanie tej substancji tylko przy odtłuszczaniu elektrolitycznym w procesach anodowych, ze względu na możliwość tworzenia się na powierzchni odtłuszczanych przedmiotów warstewki krzemionki.

Oprócz wymienionych substancji stosuje się jeszcze specjalne dodatki zwiększające własności zwilżające i emulgujące roztworów. Dawniej stosowano do tego celu zwykłe mydła, jednak ze względu na to, że w twardej wodzie tworzą one nierozpuszczalne mydła metali ziem alkalicznych (wapniowe, magnezowe), wskutek czego trudno jest dokładnie je usunąć z powierzchni metalu, znajdują coraz mniejsze zastosowanie. Obecnie używa się syntetycznych środków zwilżających i emulgujących.

**Tabela 4.1.**

Składy kąpielii do chemicznego odtłuszczania metali oraz parametry pracy

Rodzaj podłoża	Składniki kąpielii	Wzór chemiczny	Stężenie, g/cm <sup>3</sup>	Tempe- ratura, °C	Czas, minuty	
stal	wodorotlenek sodu	NaOH	30-50	85 +/- 5	zależnie od potrzeb	
	węglan sodu	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30-50			
	ortofosforan(V)sodu	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	30-50			
	metakrzemian disodu	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	20-30			
	lub					
	zwilżacz (cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> )		10-30			
miedź i jej stopy	wodorotlenek sodu	NaOH	5	75 +/- 5	zależnie od potrzeb, jednak nie dłużej niż 5 min.	
	węglan sodu	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20-30			
	ortofosforan(V)sodu	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	20-30			
	zwilżacz (cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> )		10-30			
aluminium, cyna, ołów	wodorotlenek sodu	NaOH	5-10	60 +/- 5	zależnie od potrzeb, jednak nie dłużej niż 3-5 min.	
	ortofosforan(V)sodu	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7,5-10,5			
	ewentualnie					
	metakrzemian disodu	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10-12,5			
	lub					
	zwilżacz (cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> )		10-30			
aluminium i stopy glinu	wodorotlenek sodu	NaOH	5-10	85 +/- 5	zależnie od potrzeb, jednak nie dłużej niż 3 min.	
	oraz					
	węglan sodu	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25-30			
	lub					
	ortofosforan(V)sodu	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	20-25			
	ewentualnie					
	metakrzemian disodu	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	do 20			

## 4.2. Odtłuszczenie elektrolityczne

Odtłuszczenie elektrolityczne prowadzi się również (podobnie jak odtłuszczenie chemiczne) w roztworach alkalicznych katodowo lub anodowo – w zależności od rodzaju odtłuszczanego metalu i stopnia jego zabrudzenia. Najczęściej jednak stosuje się obróbkę kombinowaną: początkowo na katodzie, a potem przez krótki czas – na anodzie.

Przy odtłuszczeniu katodowym w elektrolicie alkalicznym następuje na katodzie rozładowywanie jonów wodorowych, skutkiem czego wydziela się dość obficie gazowy wodór. W wyniku tego procesu przestrzeń przykatodowa charakteryzuje się wyższą wartością pH (jest bardziej alkaliczna) niż pozostała zasadnicza masa elektrolitu. Warstwa ta ubożeje jednak z kolei w jony wodorotlenkowe na skutek tego, że reagują one z tłuszczami pochodzenia zwierzęcego i roślinnego, tworząc mydła, natomiast wydzielające się pęcherzyki gazowego wodoru oddzielają mechanicznie od powierzchni metalu drobne kropelki niezmydlonego oleju.

Przy odtłuszczeniu anodowym w elektrolicie alkalicznym usunięcie zanieczyszczeń z powierzchni metalu zachodzi dzięki tlenowi, obficie wydzielającemu się na anodzie.

Do odtłuszczenia elektrolitycznego stosuje się te same składniki i na ogół w tych samych stężeniach, co w kąpielach do odtłuszczenia chemicznego. Wyjątek stanowi stężenia zwilżacza, który wprowadza się do kąpeli do odtłuszczenia elektrolitycznego w znacznie mniejszej ilości niż do roztworu do odtłuszczenia chemicznego. Przy odtłuszczeniu elektrolitycznym nie może bowiem dojść do utworzenia się na powierzchni lustra kąpeli piany. W pianie gromadzić się mogą znaczne ilości gazowego wodoru i tlenu. Iskrzenie, na przykład podczas zdejmowania wieszaka z szyny, może w tych warunkach spowodować wybuch tworzącej się mieszaniny piorunującej. Do odtłuszczenia elektrolitycznego stosować można tylko zwilżacze, które znacznie obniżają napięcie powierzchniowe na granicy faz metal-ciecz, jednocześnie jednak pienią się tylko w minimalnym stopniu.

### 4.3. Specjalne metody oczyszczania powierzchni

O ile usuwanie zanieczyszczeń z prostych (gładkich) powierzchni metalu nie stanowi na ogół większego problemu, o tyle usunięcie resztek zanieczyszczeń z rys, szczelin i zagłębień powierzchni jest nieraz bardzo trudne, a niekiedy wręcz niemożliwe do wykonania przy zastosowaniu zwykłych metod obróbki przygotowawczej.

#### 4.3.1. Oczyszczanie przy użyciu remosoli

W celu lepszego uwidocznienia rysunku bogato nieraz zdobionych powierzchni metalowych elementów architektonicznych, stosuje się często podczas obróbki cyzelerskiej smołę repuserską. Wnika ona w zagłębienia kompozycji figuralnej powierzchni i dość trudno jest ją stamtąd usunąć dotychczas opisanymi metodami.

Do usuwania pozostałości smoły repuserskiej z zagłębień, rys i szczelin przedmiotów metalowych zastosować można tzw. zmywacze powłok organicznych. Stanowią one mieszaninę niskowrzących i aktywnych rozpuszczalników organicznych (na przykład chlorku metylenu), opóźniaczy parowania (zwykle stosuje się do tego celu parafinę), środków zagęszczających, emulgujących, aktywujących oraz inhibitorów korozji.

Zasada działania zmywacza polega na stopniowym wnikanii preparatu w powłokę organiczną i wywołaniu jej spęcznienia, wskutek czego rozpuszczalnik przenika aż do granicy fazy powłoka-podłoże. Ponieważ jednocześnie tworzy się na powierzchni błona parafinowa, uniemożliwiająca dalsze parowanie rozpuszczalnika, następuje wzrost ciśnienia par w powłoce i jej podnoszenie się lub stopniowe rozpuszczenie.

Przy pomocy zmywacza, kwaśnego preparatu pod nazwą remosol (firmy IMP), usuwano pozostałości smoły repuserskiej z powierzchni aplik przyścienych przeznaczonych do Zamku Królewskiego w Warszawie. Apliky te, o bogatej ornamentyce, były niezwykle precyzyjnie cyzelowane, przy czym posługiwano się przy tej czynności smołą repuserską w celu lepszego uwidocznienia rysunku. Wniknęła ona głęboko w zagłębienia kompozycji figuralnej aplik i dopiero

zastosowanie remosolu pozwoliło na jej spęcznienie i usunięcie z zagłębień i szczelin. Dzięki temu można było w następnym etapie poddać aplikę złoceniu.

Sposób postępowania przy stosowaniu remosoli jest bardzo prosty. Po przetrzymaniu w tym preparacie przedmiotów przez ok. 10-90 minut (zależnie od stopnia zabrudzenia), spęczniałe resztki smoły usuwa się mechanicznie przez szcztokowanie w strumieniu bieżącej wody.

#### **4.3.2. Oczyszczanie przy użyciu ultradźwięków**

Wiele procesów technologicznych, zwłaszcza procesów nakładania powłok ochronnych, wymaga bardzo dobrego oczyszczenia powierzchni, bowiem tylko wysoki stopień czystości powierzchni zapewnia dobrą przyczepność powłoki do metalu podłoża. Zwłaszcza przedmioty o złożonych kształtach, trudno dostępnych miejscach, wąskich szczelinach, z otworami o małych średnicach, są trudne do dobrego oczyszczenia zwykłymi, klasycznymi metodami. Bardzo przydatna jest wówczas nowoczesna metoda oczyszczania przy zastosowaniu ultradźwięków. Technologia ultradźwiękowa jest najefektywniejszą technologią oczyszczania powierzchni.

Mechanizm czyszczącego działania za pomocą ultradźwięków wyjaśnić można w sposób następujący. Powierzchnia metalu jest zawsze w mniejszym lub większym stopniu porowata. Zanieczyszczenia znajdują się nie tylko na powierzchni metalu, ale wciśnięte są również w głąb porów (na przykład w wyniku poprzedniej obróbki mechanicznej – polerskiej lub cyzelerskiej). Usunięcie zanieczyszczeń z powierzchni nie wymaga zbyt złożonych procesów, usunięcie natomiast zanieczyszczeń pozostałych w głębi porów jest bardzo trudne i w zasadzie niemożliwe do wykonania za pomocą zazwyczaj stosowanych metod. Dopiero przy użyciu ultradźwięków, na skutek tzw. zjawiska kawitacji, można uzyskać całkowite oczyszczenie powierzchni.

Drgania ultradźwiękowe (niesłyszalne dla ludzkiego ucha) przedstawiają periodyczne zagęszczenia i rozrzedzenia materii (wychodzące z miejsca pobudzenia) i przebiegają kolejno przez dany ośrodek (roztwór oczyszczający). Zagęszczenia te (względnie rozrzedzenia) spowodowane są drganiami cząsteczek materii odpowiednio do częstotliwości dźwięku. Zjawisko kawitacji polega na tym, że w fazie

rozrzedzenia w cieczy, gdy jest ono wystarczająco intensywne i trwa odpowiedni czas, następuje w miejscu rozrzedzenia rozerwanie się cieczy z wytworzeniem pustej przestrzeni (pęcherzyka kawitacyjnego). Przy zmniejszeniu się intensywności rozrzedzenia następuje łączenie rozerwanej cieczy z wytworzeniem fali bardzo wysokiego ciśnienia. Zanikające pęcherze kawitacyjne są wtedy źródłem dźwięku o bardzo zróżnicowanej częstotliwości.

Pęcherzyki kawitacyjne powstające na oczyszczanym przedmiocie, na granicy faz metal-ciecz, tworzą przestrzenie, które na skutek panującego wewnątrz pęcherzyka bardzo niskiego ciśnienia, wysysają ciecz znajdującą się w porach metalu, wraz z resztkami zanieczyszczeń. Ponieważ zjawisko to zachodzi kilkadziesiąt tysięcy razy na sekundę, pęcherzyki kawitacyjne rozkładają się statystycznie, równomiernie na całym oczyszczanym przedmiocie.

Urządzenie do oczyszczania przy użyciu ultradźwięków składa się z generatora mocy, ceramicznego przetwornika lub zespołu przetworników oraz wanny z kąpielą do oczyszczania.

Generator mocy wytwarza ultradźwiękową energię do zasilania przetworników. Przetwornik przekształca energię elektryczną generatora na drgania mechaniczne. Drgania przetwornika, umieszczonego pod dnem wanny do oczyszczania rozchodzą się w postaci falowej.

Ultradźwiękowe urządzenia oczyszczające, nazywane często myjkami ultradźwiękowymi, podzielić można na trzy grupy:

- urządzenia ogólnego zastosowania ma rozpuszczalniki organiczne,
- urządzenia ogólnego zastosowania na roztwory wodne,
- urządzenia do specjalnych zastosowań.

W urządzeniach na rozpuszczalniki organiczne (na przykład trójchloroetylen) stosuje się na ogół układ dwóch komór, intensywne chłodzenie par rozpuszczalnika oraz ciągłą jego destylację.

Urządzenia ultradźwiękowe ogólnego zastosowania na roztwory wodne mają znacznie prostszą budowę. Są to zbiorniki ze stali kwasoodpornej, zaopatrzone w generator i przetworniki ultradźwiękowe. Ponieważ oczyszczanie w roztworach wodnych prowadzi się na ogół w podwyższonej temperaturze, większe myjki mają również wbudowane elementy grzejne (oporowe grzałki elektryczne), a niekiedy także system termoregulacji.

Oprócz myjek ultradźwiękowych ogólnego przeznaczenia, spotyka się w przemyśle również urządzenia specjalne, skonstruowane z myślą o konkretnym cyklu technologicznym lub służące do oczyszczania ściśle określonego rodzaju przedmiotów. Tego typu urządzenia stosuje się z reguły przy wielkoseryjnej produkcji.

#### 4.3.3. Oczyszczanie z równoczesnym odrdzewianiem i aktywacją

Jak już wspomniano, odtłuszczanie metali prowadzi się z reguły w alkalicznym roztworze, zawierającym oprócz wodorotlenku i węgla sodowego ortofosforany lub krzemiany, działające dyspergująco na oleje i tłuszcze. Działanie dyspergujące alkalicznej kąpieli można zwielokrotnić, wprowadzając do niej środki wykazujące specjalnie intensywne działanie dyspergujące. Działanie takie wykazują na przykład sole wielowodorotlenowych kwasów karboksylowych, przede wszystkim sól sodowa kwasu glukonowego. Glukonian sodowy wykazuje ponadto w alkalicznym środowisku silne działanie kompleksotwórcze, rozpuszcza również intensywnie tlenki metali. W ten sposób alkaliczna kąpiel oparta na glukonianie sodowym wykazuje nie tylko silne działanie odtłuszczające, ale jednocześnie usuwa produkty korozji i aktywuje powierzchnię oczyszczanego metalu.

Tworzące się w alkalicznym środowisku glukonianowe kompleksy metali ciężkich są bardzo stabilne, natomiast przy spadku pH i stężenia (podczas płukania) trwałość tych kompleksów ulega gwałtownemu obniżeniu, co z punktu widzenia neutralizacji i utylizacji popłuczyn jest bardzo korzystne.

Znana od kilkadziesiąt lat glukonianowa kąpiel do odtłuszczania ma skład następujący:

wodorotlenek sodu	100-250 g/dm <sup>3</sup>
glukonian sodu	100-250 g/dm <sup>3</sup>

i pracuje przy następujących parametrach:

temperatura	80-90°C	
gęstość prądu przy oczyszczaniu	stali	5-10 A/dm <sup>2</sup>
	miedzi	3-5 A/dm <sup>2</sup>
	mosiądzu	2-4 A/dm <sup>2</sup>
czas oczyszczania	od kilku sekund do kilku minut	

Kąpiel o podanym składzie jest dość kosztowna. Z tego też względu stosuje się ją albo do końcowej operacji normalnego procesu technologicznego przed pokrywaniem galwanicznym, albo do oczyszczania przedmiotów wymagających szczególnie dobrego oczyszczenia, np. przedmiotów o charakterze dzieła sztuki i rozwiniętej rzeźbie powierzchni, które poddawane będą dalszej obróbce powierzchniowej, np. złoceniu galwanicznemu.

W przypadku jednak przedmiotów z miedzi i jej stopów, o powierzchni zanieczyszczonej tylko w stopniu nieznacznym, można stosować do odtłuszczenia – wraz z usuwaniem tlenków z powierzchni tych metali – kąpiele bardziej rozcieńczone, o łagodniejszym działaniu oczyszczającym i aktywującym. Stosować można w tym celu np. roztwór o składzie:

węglan sodu	20-50 g/dm <sup>3</sup>
glukonian sodu	100-120 g/dm <sup>3</sup>

W kąpeli tej można oczyszczać miedź chemicznie w temperaturze 80-90°C, a w przypadku obróbki elektrochemicznej można oczyszczać miedź i jej stopy, stosując następujące katodowe gęstości prądu:

dla miedzi	3-5 A/dm <sup>2</sup>
dla mosiądzu	2-4 A/dm <sup>2</sup>

przy czym czas operacji trwa od kilkudziesięciu sekund do kilku minut.

Dzisiaj, w dobie powszechnego stosowania detergentów, a także technologii materiało- i energooszczędnych, opracowano szereg niskostężeniowych



kąpieli do odtłuszczenia, wraz z aktywacją pracujących w temperaturze otoczenia. W skład takich kąpieli wchodzi, oprócz wodorotlenku sodu i glukonianu sodu, zwiłzacz, tj. syntetyczne środki powierzchniowo czynne, o silnych właściwościach myjących i zwiłzających. Problem oszczędności energii jest szczególnie istotny przy oczyszczaniu przedmiotów w dużych urządzeniach przemysłowych, przy masowej produkcji przedmiotów znacznych rozmiarów. Obniżenie kosztów obróbki powierzchniowej (ogrzewania kąpieli technologicznych) ma wtedy niebagatelne znaczenie.

Niskostężeniowa kąpiel glukonianowa do elektrochemicznego odtłuszczenia wraz z aktywacją może mieć skład następujący:

wodorotlenek sodu	20 g/dm <sup>3</sup>
glukonian sodu	20 g/dm <sup>3</sup>
dodatek substancji powierzchniowo czynnej	

i pracuje na ogół przy następujących parametrach:

temperatura	do 30°C
gęstość prądu	do 10 A/dm <sup>2</sup>
czas obróbki	do 3 minut

W kąpielach tej oczyszczyć można z olejów mineralnych, tłuszczów roślinnych i past polerskich przedmioty wykonane ze stali oraz miedzi i jej stopów.

#### 4.4. Trawienie chemiczne

Trawienie stosuje się celem usunięcia z przygotowywanej do dalszej obróbki powierzchni przedmiotu produktów korozji, często nawet niewidocznych dla oka. Są to głównie tlenki lub zasadowe sole metalu podłoża. Nawet najcieńsza warstewka tych produktów uniemożliwia prawidłowe przeprowadzenie procesu nałożenia powłoki metalowej czy wytworzenia na powierzchni przedmiotu warstewki konwersyjnej.

Proces usuwania produktów korozji z powierzchni metali, polegający na obróbce przedmiotów roztworami kwasów, kwaśnych soli lub alkaliów, nosi nazwę trawienia. Wybór metody trawienia zależy od rodzaju metalu, charakteru i grubości warstwy tlenków, jak również od charakteru wstępnej obróbki mechanicznej. Natomiast rodzaj substancji trawiącej zależy przede wszystkim od zdolności reagowania z tlenkami danego metalu.

#### 4.4.1. Trawienie chemiczne stali i żeliwa

Do usuwania tlenków (rdzy i zgorzeliny) z powierzchni stali i żeliwa stosuje się przeważnie roztwory kwasów siarkowego i solnego, niekiedy z dodatkiem inhibitorów korozji, które po usunięciu tlenków chronią czystą powierzchnię metalu przed „nadgryzającym” działaniem stosowanych kwasów.

Do wytrawiania stali stosuje się 15-20% roztwór kwasu siarkowego. Temperatura pracy kąpielii winna wynosić około 40°C; czas operacji zależy od stopnia skorodowania powierzchni.

W kwasie solnym o stężeniu 10% (i wyższym) rozpuszczalność zgorzeliny jest znacznie większa niż w kwasie siarkowym o tym samym stężeniu. Oczyszczanie w kwasie solnym polega bowiem przede wszystkim na rozpuszczaniu tlenków. Kwas solny daje po wytrawieniu powierzchnie gładsze, gdyż działa bardziej równomiernie niż kwas siarkowy. Mniejsze jest również niebezpieczeństwo nawodnienia stali, zmieniające jej własności mechaniczne. Produkt reakcji – chlorek żelazawy – jest łatwo rozpuszczalny w roztworze kwasu solnego i w wodzie, można więc łatwo usunąć go z powierzchni wytrawionych przedmiotów.

W praktyce do wytrawiania stali w kwasie solnym stosuje się roztwory 10-15% i temperatury nieprzekraczające 30°C. Stosowanie wyższych temperatur nie jest w tym przypadku wskazane – trawienie przebiega wówczas zbyt intensywnie, a ponadto następuje obfite wydzielanie gazowego wodoru, który mechanicznie porywa ze sobą również kwas. Przy bardzo silnym ogrzewaniu kwasu solnego o dostatecznie dużym stężeniu możliwe jest także wydzielanie chlorowodoru.

Uwzględniając różny charakter działania kwasów siarkowego i solnego przy trawieniu stali pokrytej zgorzeliną, korzystne jest stosowanie mieszaniny o składzie:

kwask siarkowy(VI)	5-10%
kwask chlorowodorowy	10-15%

przy czym kwas chlorowodorowy można w niektórych przypadkach zastąpić chlorkiem sodu (solą kuchenną) w ilości 10-15 g/dm<sup>3</sup>.

Inne kwasy lub mieszaniny kwasowe stosowane są rzadziej i raczej tylko do specjalnych gatunków podłoża (na przykład żeliwo), bardziej odpornych na działanie kwasów siarkowego i solnego. Proces wytrawiania można przeprowadzić wówczas także w kwasie fluorowodorowym.

#### 4.4.2. Trawienie chemiczne miedzi i jej stopów

Przedmioty z miedzi i jej stopów są – obok przedmiotów stalowych – najczęściej poddawane uszlachetniającej obróbce powierzchniowej.

Miedź metaliczna, jako dość szlachetny metal, ulega działaniu tylko kwasów utleniających. Wprowadzona do kwasu utleniającego – stężonego kwasu siarkowego(VI), kwasu azotowego(V) – w przeciwieństwie do reakcji rozpuszczania żelaza w roztworach kwasów siarkowego czy solnego (przebiega z wydzielaniem wodoru), miedź metaliczna, rozpuszczając się, powoduje wydzielanie z tego kwasu produktów redukcji anionów, tj, tlenku siarki(IV) lub tlenku azotu(IV). Wydzielanie wodoru nie następuje.

W przeciwieństwie jednak do reakcji rozpuszczania metalicznej miedzi, która przebiega tylko w stężonym kwasie siarkowym, proces rozpuszczania tlenku miedziowego przeprowadzić można również w rozcieńczonym kwasie siarkowym(VI), co czyni się w procesie trawienia stosując 5-10% roztwór tego kwasu.

Podstawowym jednak rozpuszczalnikiem miedzi jest kwas azotowy(V). Niestety, powierzchnia miedzi uzyskana w wyniku trawienia w rozcieńczonym kwasie azotowym(V) nie jest atrakcyjna, dlatego trawienie miedzi i jej stopów prowadzi się w specjalnej mieszaninie stężonych kwasów: azotowego(V), siarkowego(VI) i chlorowodorowego, zastępując często kwas chlorowodorowy solą tego kwasu – chlorkiem sodu. W wyniku tej operacji uzyskać można nawet dość znaczne wybłyszczenie wytrawionych powierzchni.

Trawienie z połyskiem miedzi i jej stopów, zwłaszcza mosiądzów, prowadzi się dwuetapowo. Najpierw trawi się wstępnie w roztworach bardziej rozcieńczonych, a następnie z połyskiem – w roztworach stężonych.

Wstępne trawienie przeprowadzić można w roztworze:

kwasy siarkowy(VI), stężony	10% obj.
kwasy azotowy(V), stężony	3% obj.
kwasy chlorowodorowy, stężony	1% obj.
woda	86% obj.

w czasie do całkowitego usunięcia tlenków z powierzchni.

Roztwory do trawienia z połyskiem miedzi i jej stopów (głównie mosiądzów) różnią się od podanego składu do trawienia wstępnego stężeniem składników. Do trawienia z połyskiem stosować można na przykład roztwór o składzie:

kwasy siarkowy(VI), stężony	1 dm <sup>3</sup>
kwasy azotowy(V), stężony	1 dm <sup>3</sup>
kwasy chlorowodorowy, stężony	10-20 cm <sup>3</sup>
sadza	10 g

przy czym, jak już wspomniano, kwasy chlorowodorowy zastąpić można chlorem sodu w ilości 20-30 gramów.

Sadza, która znajduje się w roztworze w postaci koloidalnej, podczas trawienia powoduje pienie się roztworu i tym samym przeciwdziała ulatnianiu się tlenków azotu(IV). W przypadku gdy w roztworze znajduje się nadmiar kwasu chlorowodorowego, dodatek większej ilości sadzy obniża jego agresywne działanie i zapobiega powstawaniu na powierzchni mosiądzu płam i nalotów. Sadza ponadto adsorbuje produkty reakcji trawienia i tym samym przyczynia się do bardziej stabilnej pracy kąpieli.

Czas trawienia z połyskiem nie powinien przekraczać kilku sekund. Zbyt długie przetrzymywanie przedmiotów w kąpieli nie poprawia jakości otrzymanych

powierzchni, prowadzi natomiast do utraty połysku i wystąpienia trudno usuwalnych plam.

Temperatura pracy obu roztworów nie powinna przekraczać 30°C, w związku z czym należy stosować chłodzenie obu roztworów (podczas procesu wydzielają się duże ilości ciepła).

Proces trawienia z połyskiem, zwany w języku warsztatowym gelbrynowaniem (od niemieckiego słowa *gelbbrennen*), należy prowadzić pod dobrze działającym wyciągiem. Przy masowej produkcji stosuje się do tego celu specjalne urządzenia – dwukomorowe szafy zaopatrzone w wyciąg i pochłaniacz tlenków azotu(IV).

W urządzeniu do gelbrynowania powinny znajdować się również płuczki z wodą. Po każdym wytrawieniu bowiem należy przedmioty szybko i starannie przemyć zimną wodą. Przed trawieniem na połysk, aby uniknąć rozcieńczenia kąpeli wodą, opłukane przedmioty zanurza się w gorącej wodzie, następnie szybko suszy (bądź tylko otrząsa) i przenosi natychmiast do kąpeli do trawienia na połysk. Po trawieniu przedmioty przeznaczone do dalszej obróbki powierzchniowej, np. galwanicznej, płucze się już tylko w zimnej wodzie.

Przy wyblyszczaniu mosiądzu duży wpływ na jakość otrzymywanej powierzchni wywiera wzajemny stosunek stężeń kwasu siarkowego(VI) do kwasu azotowego(V) w kąpeli do trawienia. W zależności od tego stosunku, uzyskuje się odpowiedni odcień wyblyszczonej powierzchni: więcej kwasu siarkowego(VI) nadaje powierzchniom odcień czerwony, więcej kwasu azotowego(V) – odcień żółtawy. Sporządzając kąpiel należy zawsze, powoli i bardzo ostrożnie, wkraplać kwas siarkowy(VI) do kwasu azotowego(V), nigdy odwrotnie. Dopiero po oziębieniu sporządzonej mieszaniny dodaje się do niej kwas chlorowodorowy i sadzę.

Skuteczność trawienia roztworów do gelbrynowania maleje z biegiem prowadzenia procesu, również na skutek wprowadzania wody do tych kąpeli. Roztwór można uzupełnić wtedy stężonym kwasem siarkowym(VI). Jednak przeprowadzoną w ten sposób regenerację kąpeli powtórzyć można tylko trzy-, czterokrotnie. Po tym czasie roztwór nie nadaje się do dalszej eksploatacji.

Krótką żywotność stężonych kąpeli do gelbrynowania inspirowała do poszukiwań kąpeli rozcieńczonych. Kąpiele rozcieńczone nadają się przede wszystkim do trawienia z połyskiem przedmiotów, z powierzchni których dość trudno

jest odmyć resztki mieszaniny trawiącej. Ma to szczególne znaczenie w przypadku przedmiotów drobnych oraz o silnie rozwiniętej rzeźbie powierzchni.

Rozcieńczona kąpiel do trawienia z połyskiem może mieć skład następujący:

kwasy siarkowy(VI), stężony	440 cm <sup>3</sup>
kwasy azotowy(V), stężony	80 cm <sup>3</sup>
kwasy chlorowodorowy, stężony	4 cm <sup>3</sup>
woda	500 cm <sup>3</sup>
temperatura	25°C

Wstępnie wytrawione przedmioty zanurza się do tej kąpeli na kilka sekund, jednocześnie nimi poruszając. Po wyjęciu z kąpeli płucze się je natychmiast w strumieniu bieżącej wody. Wytrawione przedmioty uzyskują wysoki połysk.

Jeżeli przedmioty nie są przeznaczone do dalszej obróbki powierzchniowej, po opłukaniu w zimnej bieżącej wodzie należy zanurzyć je w wodzie gorącej, po czym dokładnie wysuszyć w gorących, beżzywicznych trocinach. Jeśli natomiast przedmioty są przeznaczone do poddania obróbce galwanicznej, zanurza się je przed tym procesem do roztworu cyjanku potasowego o stężeniu od 10 do 100 g/dm<sup>3</sup>, co pozwala uniknąć powstawania plam i nalotów. Tych ostatnich uniknąć można również poprzez przetrzymanie (do kilku godzin) przed zasadniczą obróbką powierzchniową wytrawionych przedmiotów w 5% roztworze wodorowinianu (kwaśnego winianu) potasu.

Jak już wspomniano, podczas trawienia z połyskiem wydzielają się bardzo toksyczne tlenki azotu(IV). Jednym ze sposobów ograniczenia ich wydzielania jest zastosowanie w procesie trawienia z połyskiem kąpeli zawierającej w swym składzie kwas chromowy(VI), względnie jego sole. Przykładem może być kąpiel:

## KONSERWACJA PROFILAKTYCZNA...

kwasy siarkowy(VI), stężony	735 g
kwasy azotowy(V), stężony	140 g
kwasy chlorowodorowy, stężony	8 g
tlenek chromu(VI)	300 g
woda	1000 cm <sup>3</sup>

Z kąpeli tej tlenki azotu(IV) wydzielają się tylko w minimalnym stopniu, ponadto nie zachodzi konieczność tak szybkiego płukania po procesie trawienia, jak to konieczne jest po trawieniu w stężonych roztworach.

Przy wytwarzaniu jednostkowym, zwłaszcza elementów wykonanych z miedzi i jej stopów, uszlachetnianej następnie powłokami galwanicznymi ze srebra czy złota, można stosować inny, ale również skuteczny sposób trawienia. Polega on na wytrawieniu powierzchni przedmiotów z miedzi i mosiądzu w roztworze nadtlenodisiarczany diamonu, zakwaszonego kwasem siarkowym(VI). Proces ten jest wprawdzie dość drogi, ma jednak tę przewagę nad procesem gelbrynowania, że w czasie trawienia nie wydzielają się z roztworu żadne szkodliwe opary. Proces ten prowadzi się w roztworze o następującym składzie:

nadtlenodisiarczany diamonu	200 g/dm <sup>3</sup>
kwasy siarkowy(VI), stężony	10 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

w temperaturze otoczenia i w czasie do kilku sekund.

### 4.4.3. Trawienie chemiczne cynku

Cynk trawi się chemicznie w temperaturze otoczenia w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 80 g/dm<sup>3</sup>. Czas obróbki wynosi kilka sekund, nie powinien on przekroczyć jednej minuty.

#### 4.4.4. Trawienie chemiczne cyny

Cynę wytrawić można w kwasie solnym o stężeniu 50-100 g/dm<sup>3</sup>. Ulega ona powolnemu działaniu rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego, z utworzeniem chlorku cyny(II), natomiast tlenek cyny(II) rozpuszcza się dość łatwo w tym kwasie i dlatego czas trawienia (usuwania tlenków z powierzchni metalu) nie powinien przekraczać jednej minuty.

#### 4.4.5. Trawienie chemiczne aluminium

Aluminium trawi się najlepiej w 5-10% roztworze wodorotlenku sodu, w temperaturze 50-60°C i w czasie nie dłuższym niż dwie minuty.

Kiedy aluminium zanieczyszczone jest żelazem lub miedzią, w czasie trawienia następuje zmiana zabarwienia powierzchni – ze srebrzystobiałej na szarą lub czarną. Rozjaśnienie powierzchni należy wówczas przeprowadzić (po całkowitym zakończeniu trawienia) poprzez krótkotrwałe zanurzenie w 30% roztworze kwasu azotowego(V).

### 4.5. Trawienie elektrochemiczne

Trawienie elektrochemiczne można przeprowadzić zarówno na katodzie, jak i na anodzie. Szybkość elektrochemicznego trawienia jest w przeważającej liczbie przypadków większa niż podczas trawienia chemicznego.

#### 4.5.1. Trawienie katodowe

Trawienie katodowe przebiega w wyniku redukcji tlenków metalu, wydzielającym się na katodzie wodorem. Wydzielający się na katodzie wodór gazowy przejawia również działanie mechaniczne – odrywa tlenki od powierzchni metalu, co także sprzyja procesowi trawienia. Jako anody stosuje się przy katodowym trawieniu ołów albo stop ołowiu z antymonem lub cyną (6-10%), a także żeliwo krzemowe (12-24% Si).



Kąpiel do trawienia katodowego składa się z 10% roztworu kwasu siarkowego(VI) i niedużej ilości siarczanu(VI) sodu. Stosuje się również kąpiel o następującym składzie:

kwas siarkowy(VI), stężony	50 g/dm <sup>3</sup>
kwas chlorowodorowy, stężony	30 g/dm <sup>3</sup>
chlorek sodu	20 g/dm <sup>3</sup>

Temperatura pracy obu kąpeli wynosi 60-70°C, gęstość prądu 8-10 A/dm<sup>2</sup> (przy napięciu 4-6V), czas trawienia 10-15 minut.

Podczas trawienia katodowego może na przedmiocie osadzać się ołów, względnie cyna (produkt anodowego rozpuszczania elektrody ołowianej lub ołowianej stopowej). Zjawisko to nie jest szkodliwe, jest wręcz bardzo korzystne. Do wydzielania wodoru na tych metalach potrzebne jest duże nad napięcie i w związku z tym proces trawienia zostaje zahamowany w miejscach pokrytych ołowiem lub cyną, dzięki czemu osiąga się równomierne wytrawienie przedmiotów, nawet o bardzo złożonych kształtach.

W celu usunięcia warstewki ołowiu, względnie cyny, płucze się dokładnie przedmioty po wytrawieniu w zimnej i ciepłej wodzie, a następnie przenosi do elektrolitu zawierającego 85 gramów wodorotlenku sodowego i 30 gramów ortofosforanu(V) sodu w jednym 1 dm<sup>3</sup> wody oraz poddaje obróbce anodowej przy gęstości prądu 5-7 A/dm<sup>2</sup>. Temperatura kąpeli 50-60°C. Jako katody używa się płyt stalowych.

Podczas katodowego trawienia, przy nieumiejętnym prowadzeniu tego procesu, groźnym następstwem może być nawodorowanie trawionego przedmiotu, co powodować może jego kruchość (tzw. kruchość wodorowa).

#### 4.5.2. Trawienie anodowe

Trawienie anodowe przebiega w wyniku elektrochemicznego rozpuszczania metalu i mechanicznego odrywania tlenków z powierzchni metalu za pośrednictwem wydzielającego się na anodzie tlenu. Katodami przy anodowym trawieniu mogą być ołów, miedź, żelazo i inne metale.

W praktyce, głównie przy oczyszczaniu przedmiotów, które mają być następnie pokrywane galwanicznie, najbardziej rozpowszechnionym trawieniem elektrochemicznym jest trawienie anodowe. Po tym trawieniu – w odpowiednim elektrolicie – przedmiot uzyskuje powierzchnię lekko szorstką, do której dobrze przylega warstwa innego metalu. Proces ten wymaga jednak bardzo ścisłego przestrzegania wszystkich warunków pracy, a w szczególności właściwego czasu trawienia. Przy nieumiejętnym prowadzeniu tego procesu można bowiem spowodować przetrwanie metalu.

Do trawienia anodowego stosuje się zazwyczaj roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 200-250 g/dm<sup>3</sup>, względnie roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 150 g/dm<sup>3</sup>, z dodatkiem chlorku sodu w ilości 50 g/dm<sup>3</sup>. Do wytrawienia powierzchni silnie zanieczyszczonej tlenkami (zgorzelina, rdza) lepiej jest stosować kąpiel o następującym składzie:

kwas siarkowy(VI), stężony	5-10 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) żelaza(II) (siedmiowodny)	200-300 g/dm <sup>3</sup>
chlorek sodu	50-60 g/dm <sup>3</sup>

W kąpeli tej szybkość elektrochemicznego trawienia jest większa niż w kwasie siarkowym(VI). Tłumaczy się to depolaryzującym wpływem siarczanu(VI) żelaza(II); dwuwartościowe jony żelaza(II) utleniają się na anodzie do trójwartościowych – żelaza(III) – i tym samym przeszkadzają pasywowaniu się powierzchni metalu.

Temperatura pracy kąpeli przy trawieniu anodowym powinna wynosić 20-50°C, anodowa gęstość prądu 5-10 A/dm<sup>2</sup> przy napięciu 2-6 V.

#### 4.6. Dotrawianie

Dotrawianie (dekapowanie) stosuje się celem usunięcia lekkiego nalotu tlenków z przygotowywanej do dalszej obróbki powierzchni przedmiotu. Cienutka warstewka tlenków na powierzchni przedmiotów utworzyć się może między poszczególnymi operacjami cyklu technologicznego albo podczas transportu

(przenoszenia przedmiotów), dekapowanie nadaje powierzchniom właściwości pozwalające na dokładne związanie (połączenie) powłoki metalowej z określonym metalem podłoża (przedmiotu). W związku z tym przedmioty podlegają dotrawianiu bezpośrednio przed właściwą obróbką galwaniczną.

Do chemicznego dotrawiania stosuje się słabe roztwory do trawienia. Przedmioty przetrzymuje się w nich w czasie od 0,5 do 2 minut. Chemiczne dotrawianie przedmiotów ze stali, miedzi i jej stopów przeprowadza się na ogół w 5% roztworze kwasu siarkowego(VI). Do dekapowania miedzi i jej stopów zamiast kwaśnych roztworów stosować można także roztwory cyjankowe, na przykład 3-4% roztwór cyjanku sodu lub potasu.

Cynk i aluminium dekapuje się na ogół w roztworze zawierającym 3-5% kwasu chlorowodorowego lub kwasu siarkowego(VI) bądź w roztworze alkalicznym zawierającym 5-10% wodorotlenku sodu, w dość szerokim przedziale temperatury: od 20 do 60°C.

Przy elektrochemicznym dekapowaniu miedzi i jej stopów stosuje się 3-4% roztwór cyjanku sodu lub potasu z dodatkiem 2-3% węglanu sodu lub potasu. Temperatura roztworu 18-20°C, gęstość prądu 3-5 A/dm<sup>2</sup>.

## 5. Polerowanie chemiczne i elektrochemiczne

Polerowanie elektrochemiczne zastosowano po raz pierwszy w praktyce niedawno, chociaż samo zjawisko znane było już na początku XX w. W roku 1911 E.I. Szpitalski zauważył przy okazji elektrolizy zespolonej soli srebra, że w określonych warunkach prądowych i napięciowych tworzy się w elektrolicie przy powierzchni anody brunatna warstewka, widoczna nawet okiem nieuzbrojonym, a powierzchnia anody w tych warunkach ulega wyblyszczeniu.

Bliższe zbadanie tego zjawiska, nazwanego później polerowaniem elektrochemicznym czy elektrolitycznym, pozwoliło stwierdzić, że w tych warunkach tworzy się przy powierzchni anody lepka warstewka elektrolitu, która ma większy opór omowy niż otaczający ją roztwór. Ponieważ warstewka ta jest znacznie cieńsza nad mikrowzniesieniami niż nad mikrowgłębieniami powierzchni, poprzez mikrowzniesienia może płynąć prąd o większym natężeniu niż przez

mikrowgłębienia, a zatem – zgodnie z prawami elektrochemii – mikrowzniesienia rozpuszczają się szybciej niż pozostałe obszary powierzchni, co w rezultacie prowadzi do wygładzenia powierzchni.

Oprócz polerowania elektrochemicznego stosowane jest polerowanie bezprądowe, zwane polerowaniem chemicznym. Dla jednofazowych stopów miedzi wyniki otrzymywane na drodze polerowania chemicznego nie ustępują w zasadzie wynikom polerowania elektrolitycznego. Zaletą tej metody jest możliwość wypolerowania przedmiotów nawet o bardzo złożonych kształtach, czego nie można uzyskać stosując polerowanie elektrolityczne. Wadą kąpeli do polerowania chemicznego jest ich wysoka cena, dość mała trwałość i wydzielanie się trujących tlenków azotu podczas polerowania.

Mechanizm polerowania chemicznego ma wiele cech wspólnych z mechanizmem polerowania elektrolitycznego. Działanie utleniające (rozpuszczanie mikrowzniesień powierzchni) anody przejmują w kąpeli do polerowania chemicznego utleniacze, takie jak kwas azotowy czy azotawy lub nadtlenek wodoru (woda utleniona). Również w przypadku polerowania chemicznego powierzchnia metalu musi pokrywać się lepłą warstewką, co dopiero umożliwi omówione selektywne rozpuszczanie powierzchni.

Specyfika procesu polerowania elektrolitycznego wymaga stosowania parametrów procesu w dość wąskich zakresach, zwłaszcza gęstości prądu, przy których zachodzi wyblyszczanie powierzchni. Podobnie jest przy polerowaniu chemicznym. Istnieje dość wąski zakres stężeń składników kąpeli, przy których aktywność utleniacza wykazuje optymalne działanie polerujące. Konieczność przestrzegania stosunkowo ścisłych granic stężeń składników i temperatury kąpeli stanowi dodatkową trudność przy polerowaniu chemicznym. Z technicznego punktu widzenia najlepsze wyniki osiągnięto stosując polerowanie chemiczne aluminium i w tej dziedzinie technologia ta znalazła najszersze zastosowanie.

Należy jeszcze raz zaznaczyć, że polerowanie elektrolityczne i chemiczne prowadzi się w zasadzie tylko do wygładzania mikronierówności, w rezultacie czego następuje wyblyszczanie powierzchni. Wyrównywanie makronierówności przy pomocy tej metody jest raczej nieosiągalne i najczęściej polerowaniem elektrolitycznym, względnie chemicznym, uzupełnia się polerowanie mechaniczne, co prowadzi do osiągnięcia pożądaných efektów techniczno-ekonomicznych.

W pewnych zastosowaniach technicznych technologia ta może być stosowana samodzielnie, nie stanowi to jednak reguły.

## 5.1. Polerowanie miedzi i jej stopów

### 5.1.1. Polerowanie elektrolityczne

Wprawdzie samo zjawisko polerowania elektrolitycznego zostało odkryte podczas badania zjawisk elektrodowych przebiegających na katodzie i anodzie w procesie srebrzenia elektrolitycznego, jednak wypracowanie teorii samego procesu polerowania zostało zbadane i wyjaśnione na przykładzie polerowania miedzi, a szczególnie jej jednofazowego stopu z cynkiem mosiądzu. Było to możliwe z tego względu, że zarówno miedź, jak i mosiądz jednofazowy wypolerować można elektrolitycznie w jednoskładnikowym, najprostszym roztworze – wodnym roztworze kwasu ortofosforowego.

Miedź i jej stopy można wypolerować w kąpeli stanowiącej roztwór tylko kwasu ortofosforowego o różnych stężeniach, jednak stabilną pracę kąpeli uzyskuje się wówczas, gdy w roztworze tym znajdują się dodatkowe składniki, zarówno nieorganiczne, jak organiczne. Z dodatków nieorganicznych najczęściej stosowany jest dodatek bezwodnika kwasu chromowego w stężeniach od 2



9. Wypolerowany metodą elektrochemiczną element mosiężny. Fot. S. Safarzyński

do 65%. Stosuje się również dodatek chromianów lub dwuchromianów, a niekiedy dodaje się do kąpeli także kwas octowy lub siarkowy. Kąpiele tego typu pracują w temperaturach podwyższonych (do 80°C) i przy anodowych gęstościach prądu od 10 do 100 A/dm<sup>2</sup>. Z dodatków organicznych dodawanych do kąpeli opartych na kwasie ortofosforowym wymienić należy glicerynę, glikole, tiomocznik i inne. Omawiane kąpiele pracują wprawdzie przy wysokich gęstościach prądu, ale za to w szerokim zakresie. Do polerowania elektrolitycznego miedzi i jej stopów zalecić można dwie zasadnicze kąpiele (oprócz omówionej na wstępie kąpeli zawierającej sam roztwór kwasu ortofosforowego). Pierwsza z tych kąpeli ma następujący skład chemiczny i warunki pracy:

kwasy ortofosforowy(V)	1200-1300 g/dm <sup>3</sup>
tlenek chromu(VI)	120 g/dm <sup>3</sup>
temperatura	70°C
anodowa gęstość prądu	60-100 A/dm <sup>2</sup>
czas polerowania	10-60 sekund

Kąpiel tę charakteryzuje bardzo dobra wgłębność połysku, nadaje się ona do polerowania miedzi i większości stopów tego metalu, wymaga jednak wanień z tworzywa odpornego nie tylko na chemiczne działanie tego silnie utleniającego roztworu., ale również na wysokie temperatury. Dobrym tworzywem na tego rodzaju wanny jest na przykład polipropylen.

Skład chemiczny i warunki pracy drugiej kąpeli są następujące:

kwasy ortofosforowy(V) (d=1,65)	95%
alkohol n-butyłowy	5%
temperatura	20°C
napięcie	1,7-1,9 V
czas polerowania	5-15 minut



10. Dla jednofazowych stopów miedzi wyniki otrzymywane na drodze polerowania chemicznego nie ustępują w zasadzie wynikom polerowania elektrolitycznego. Na fotografii wypolerowane chemicznie elementy mosiężne kurtyny z sali posiedzeń Senatu RP. Fot. S. Safarzyński

Elektrolit ten ma dość dobrą głębokość połysku i można go stosować do polerowania miedzi i jej stopów w wannach wykonanych np. z winiduru.

Ostatnia kąpiel jest często i chętnie stosowana do polerowania miedzi i mosiądzu ze względu na niską temperaturę pracy i dość długi czas polerowania (co w pewnych przypadkach jest korzystne ze względu na znikome niebezpieczeństwo przepolerowania).

### 5.1.2. Polerowanie chemiczne

Z metali grupy miedzi (złoto, srebro, miedź) w zasadzie tylko polerowanie chemiczne miedzi i jej stopów, głównie mosiądzu, znalazło praktyczne zastosowanie. Polerowanie chemiczne, aczkolwiek związane jest z małymi nakładami inwestycyjnymi (praktycznie potrzebna jest tylko wanna zabiegowa i dobrze działający wyciąg), opiera się głównie na zastosowaniu mało trwałych kąpeli. Niewielka stabilność kąpeli do polerowania chemicznego wynika z prowadzenia procesu

polerowania w podwyższonych na ogół temperaturach, przy zastosowaniu kwasów silnie utleniających, które podczas procesu ulegają szybkiemu rozkładowi. W związku z tym okres trwałości tych kąpiei jest krótki, również wskutek gromadzenia się w nich dużych ilości jonów rozpuszczonego metalu lub metali, co z kolei obniża w wyraźnym stopniu aktywność chemiczną tych roztworów.

Jednak – jak każdy proces konkurencyjny – również polerowanie chemiczne, obok polerowania elektrolitycznego, znalazło praktyczne zastosowanie: polecane jest zwłaszcza do polerowania wyrobów o silnie rozwiniętej geometrii powierzchni.

Do polerowania chemicznego miedzi i jej stopów zalecić można dwie zasadnicze kąpiele. Pierwsza z nich jest kąpielą droższą i bardziej kłopotliwą w eksploatacji, umożliwiała jednak polerowanie przedmiotów o większych rozmiarach. Jej skład chemiczny oraz warunki pracy są następujące:

kwasy ortofosforowy(V) (d=1,70)	50% obj.
kwasy octowy, lodowaty	30% obj.
kwasy azotowy(V) (d=1,42)	20% obj.
temperatura	70°C
czas polerowania	do 2 minut

Kąpiel wymaga stosowania wanien z tworzywa sztucznego, odpornego na działanie chemiczne roztworu i na podwyższone temperatury, np. z polipropylenu.

Drugą polecaną kąpielą jest roztwór o składzie:

kwasy ortofosforowy(V) (d=1,70)	40 cm <sup>3</sup>
kwasy azotowy(V) (d=1,42)	15 cm <sup>3</sup>
kwasy chlorowodorowy (d=1,13)	1,5 cm <sup>3</sup>
azotan(V) amonu	20 g
woda	48 cm <sup>3</sup>
temperatura	35°C



Kąpiel ta nadaje się szczególnie do polerowania przedmiotów o małych gabarytach. Powstałą po polerowaniu ciemną warstewkę usuwa się z powierzchni przedmiotów przez zanurzenie do roztworu o składzie:

kwasy ortofosforowy(V) (d=1,70)	30% obj.
kwasy octowy, lodowaty	65% obj.
kwasy azotowy(V) (d=1,42)	5% obj.

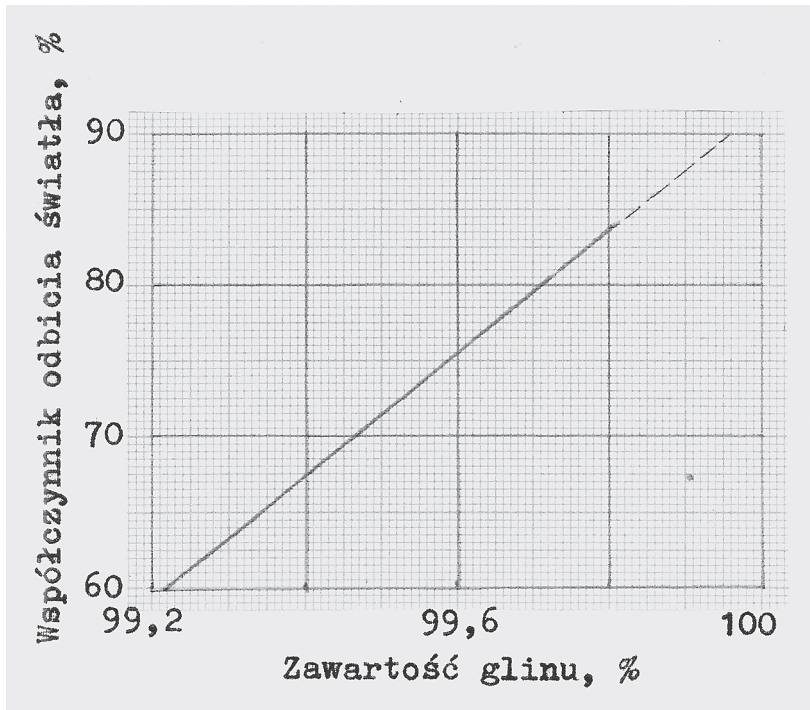
Opisane kąpiele wymagają przepracowania. Polega ono na rozpuszczeniu w nich – przed właściwą eksploatacją – pewnej ilości miedzi lub mosiądzu.

Po polerowaniu chemicznym przedmioty należy szybko opłukać, w celu uniknięcia zmiany zabarwienia powierzchni.

## 5.2. Polerowanie aluminium

### 5.2.1. Polerowanie elektrolityczne

Polerowanie elektrolityczne aluminium znalazło szerokie zastosowanie praktyczne. W zasadzie przy elektrolitycznym polerowaniu aluminium obowiązują te same kryteria, które omówiono przy elektrolitycznym polerowaniu miedzi i jej stopów, jednak ostateczny wynik polerowania aluminium zależy przede wszystkim od jego czystości. Wykres na rys. 5.1 pokazuje zależność współczynnika odbicia światła od powierzchni wypolerowanego elektrolitycznie aluminium, zanieczyszczonego w różnym stopniu metalami obcymi. Jak widać, aluminium zawierające 39,2% glinu można wypolerować osiągając współczynnik odbicia światła 60%, natomiast aluminium bardziej czyste, zawierające 93,8% glinu, odbija już 83% światła. Z wykresu tego widać, że nie można spodziewać się dobrych wyników polerowania, gdy stopień czystości aluminium nie będzie dostatecznie duży. Jediną domieszką stopową, która nie przeszkadza w otrzymaniu wysokiego stopnia odbicia światła białego (ponad 85%) jest magnez. Stopy glinu z magnezem, zawierające do 2,5% magnezu, polerują się dobrze pod warunkiem, że ziarno krystaliczne tego stopu będzie bardzo drobne.



**Rys. 5.1.**

Zależność współczynnika odbicia światła od powierzchni aluminium (polerowanego chemicznie) od zawartości zanieczyszczeń w tym metalu

Do polerowania elektrolitycznego aluminium używa się kąpeli alkalicznych i kwaśnych, przy czym kąpiele alkaliczne znalazły zastosowanie do polerowania tylko bardzo czystego aluminium, używanego głównie do produkcji lusterek reflektorów.

Proces polerowania elektrolitycznego aluminium w kąpeli alkalicznej, zastosowany w przemyśle jeszcze przed drugą wojną światową, zwany jako brytal, stosowany jest do dnia dzisiejszego. Opiera się on na kąpeli alkalicznej o składzie:

węglan sodu (dziesięciowodny)	150 g/dm <sup>3</sup>
ortofosforan(V) sodu	50 g/dm <sup>3</sup>

pracującej przy następujących parametrach:

temperatura	74-78°C
anodowa gęstość prądu	5-6 A/dm <sup>2</sup>

Z wielu kąpeli kwaśnych do polerowania elektrolitycznego aluminium, które pracują z dobrymi wynikami w przemyśle, najczęściej stosuje się roztwory kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem kwasu chromowego(VI) oraz roztwory kwasu ortofosforowego z dodatkiem kwasu siarkowego i chromowego. Kwas chromowy nie wpływa w tych kąpielach na sam proces polerowania, ale pasywuje powierzchnię w chwili wyłączenia prądu, co zapobiega trawieniu. Typowy skład kąpeli kwaśnych jest następujący:

kwas siarkowy(VI)	1200-1300 g/dm <sup>3</sup>
tlenek chromu(VI)	20 g/dm <sup>3</sup>

przy czym kąpiel ta pracuje przy następujących parametrach:

temperatura	95°C
anodowa gęstość prądu	30-70 A/dm <sup>2</sup>
napięcie	12 V
czas polerowania	30-150 sekund

Przy znacznie niższych anodowych gęstościach prądu i w szerszym ich zakresie pracować można w kąpeli opartej na kwasie ortofosforowym(V):

kwas ortofosforowy(V)	760 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI)	47 g/dm <sup>3</sup>
tlenek chromu(VI)	65 g/dm <sup>3</sup>

przy następujących parametrach:

temperatura	85-100°C
anodowa gęstość prądu	5-70 A/dm <sup>2</sup>
napięcie	10-12 V
czas polerowania	30-180 sekund

Żywotność kąpeli zależy w głównej mierze od zawartości ortofosforanu(V) glinu, powstającego jako produkt rozpuszczania anodowego, oraz od zawartości chromu na trzecim stopniu utlenienia, powstającego w wyniku redukcji kwasu chromowego(VI). Co pewien czas, w miarę wzrostu stężenia glinu w kąpeli, należy zatem odlać pewną ilość zużytej kąpeli i uzupełnić kąpielą świeżą.

Kąpiel oparta na kwasie ortofosforowym(V) jest wprawdzie droższa, ale nadaje się do polerowania dużo większego asortymentu stopów glinu, niż kąpiel sporządzana tylko z kwasu siarkowego(VI) i kwasu chromowego(VI).

Przed polerowaniem przedmioty należy odtłuścić oraz niekiedy zastosować lekkie trawienie anodowe (na przykład w zużytych kąpielach chromowych).

Jeżeli po polerowaniu na powierzchni pojawi się biały nalot, można go usunąć w gorącym (90-95°C) roztworze zawierającym:

kwas ortofosforowy(V) (d=1,70)	35 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>
tlenek chromu(VI)	20 g/dm <sup>3</sup>

Wanny do polerowania w kąpielach zawierających kwas ortofosforowy(V) i siarkowy(VI) wykłada się twardym ołowiem (stopem ołowiu z antymonem lub cyną), najlepsze wyniki polerowania uzyskuje się poprzez powolne poruszanie szyny anodowej.

### 5.2.2. Polerowanie chemiczne

Polerowanie chemiczne aluminium opiera się na tych samych zasadach, co polerowanie miedzi i jej stopów. Również w tym przypadku rolę utleniacza spełnia najczęściej kwas azotowy.

Jedną z najstarszych dotychczas stosowanych kąpielii, która oparta jest na kwasie ortofosforowym(V) i azotowym(V), jest kąpiel o następującym składzie:

kwas ortofosforowy(V) (d=1,70)	470 cm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI), stężony (d=1,84)	85 cm <sup>3</sup>
kwas azotowy(V) (d=1,42)	42 cm <sup>3</sup>
azotan(V) miedzi(II) (jednowodny)	5 g
kwas ortoborowy	5 g

pracująca przy następujących parametrach:

temperatura	100-115°C
czas polerowania	30-120 sekund

Stosowanie tej kąpielii wymaga dobrych wyciągów, ponieważ podczas polerowania wywiązuje się dość znaczna ilość tlenku azotu(IV) – brunatnego, bardzo toksycznego gazu. Polerowanie należy prowadzić w wannach ze stali kwasoodpornej. Konserwacja kąpielii polega na uzupełnieniu jej świeżym roztworem względnie dymiącym kwasem azotowym.

Podobnie jak w przypadku polerowania stopów miedzi, świeża kąpiel nie pracuje od razu dobrze – wymaga ona przepracowania albo uzupełnienia starym roztworem.

Przedmioty po polerowaniu pokryte są cienkim nalotem miedzi, który suwa się przez zanurzenie w rozcieńczonym (1:1) kwasie azotowym(V). Podobnie jak przy polerowaniu elektrolitycznym, również przy polerowania chemicznym

obowiązuje zasada, że im drobniejsze ziarno, tym lepsze uzyskuje się wyniki polerowania.

### 5.3. Polerowanie stali

#### 5.3.1. Polerowanie elektrolityczne

Do polerowania elektrolitycznego stali zarówno węglowych, jak i stopowych, największe zastosowanie znalazły kąpiele sporządzane na bazie roztworów kwasu ortofosforowego, siarkowego i chromowego.

Mechanizm polerowania elektrolitycznego stali jest podobny, jak to opisano przy elektrolitycznym polerowaniu aluminium w podobnej kąpiele. I w tym przypadku kwas chromowy pomaga w wytworzeniu cienkiej warstewki pasywnej, a polerowanie zachodzi z obfitym wydzielaniem się tlenu na anodzie.

Skład kąpiele i warunki polerowania stali węglowych są następujące:

kwas ortofosforowy(V) (d=1,65)	65-70% wag.
kwas siarkowy(VI)	15-12% wag.
tlenek chromu(VI)	5-6% wag.
woda	15-12% wag.
temperatura	65-75°C
anodowa gęstość prądu	35-70 A/dm <sup>2</sup>
gęstość gotowej kąpiele	1,74 g/cm <sup>3</sup>
czas polerowania	5-15 minut

Do polerowania stali kwasoodpornych stosuje się kąpiele zawierające nieco więcej kwasu siarkowego(VI) i wody, np. kąpiel o składzie:

kwask ortofosforowy(V) (d=1,65)	40% wag.
kwask siarkowy(VI)	40% wag.
tlenek chromu(VI)	3% wag.
woda	17% wag.

pracującą przy następujących parametrach:

temperatura	50-80°C
anodowa gęstość prądu	30-50 A/dm <sup>2</sup>
napięcie	8-12 V
czas polerowania	3-5 minut

W miarę upływu czasu kąpiel do elektrolitycznego polerowania zarówno stali węglowych, jak i stopowych, wzbogaca się w żelazo i chrom na trzecim stopniu utleniania, co obniża zdolność polerowania. Ogólnie biorąc, szkodliwe działanie dużych stężeń trójwartościowych jonów chromu można zahamować w znacznym stopniu, stosując ołowiane uchwyty anodowe, na których zachodzi częściowe utlenianie chromu trójwartościowego do sześciowartościowego.

### 5.3.2. Polerowanie chemiczne

Polerowaniu chemicznemu poddawać można stale niskowęglowe, przy czym, co należy wyraźnie podkreślić, wynik wygładzenia powierzchni tych metali jest znacznie gorszy niż w przypadku polerowania elektrolitycznego. Rolę utleniacza spełnia w tym przypadku nadtlenek wodoru (woda utleniona).

Procesu polerowania chemicznego stali nie prowadzi się w zasadzie w skali produkcyjnej, ponieważ trwa on około jednej godziny. Kąpieli ponadto nie można regenerować w sposób prosty (nie jest to zresztą opłacalne ze względu na niskie koszty roztworu). Jednak przy wytwarzaniu jednostkowym, na przykład do wyblyszczania płaskorzeźby wytworzonej z głębokotłocznej stali, polerowanie tego przedmiotu może okazać się pożyteczne.

Kąpiel do chemicznego polerowania stali niskowęglowych ma skład następujący:

kwaz szczawiovy	25 g/dm <sup>3</sup>
kwaz siarkowy(VI)	0,1 g/dm <sup>3</sup>
perhydrol (30% roztwór H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	13 g/dm <sup>3</sup>

i pracuje przy parametrach:

temperatura	otoczenia
czas polerowania	50-60 minut

## 6. Matowanie powierzchni metalu

Matowanie rzeźb i innych przedmiotów artystycznych stanowi jeden z pomocniczych, jednak bardzo ważnych procesów powierzchniowej obróbki metalu. Prawie wszystkie przedmioty z tego tworzywa, mające charakter dzieła sztuki, wymagają zróżnicowanego wykończenia powierzchni: od fragmentów charakteryzujących się wysokim połyskiem lustrzanym, poprzez miejsca, gdzie powierzchnia powinna być tylko jedwabście błyszcząca, względnie półmatowa, do fragmentów charakteryzujących się głębokim matem. Powierzchniowe zróżnicowanie faktury metalowego dzieła sztuki podkreśla jego plastykę, a także wypukła piękno samego tworzywa.

Zmiany zewnętrznego wyglądu przedmiotu artystycznego dokonać można poprzez fakturowanie powierzchni metalu przy pomocy młotka i rozmaitego rodzaju wybijańków (zwanycw w języku warsztatowym puncynami), których powierzchnie robocze (główki) mogą być gładkie lub odpowiednio ukształtowane. Puncynami wykonać można ornamenty liniowe i płaszczyznowe, przy czym pojedyncze elementy faktury stanowią odwzorowanie kształtu główki wybijańka. Główki te pozostawiają na powierzchni gęsto ułożone obok siebie ślady – drobniutkie wgłębienia wybranego kształtu. Droga mozolnego fakturowania otrzymać można różnego rodzaju fakturę powierzchniową: groszkową, jodełkową, gwiazdkową, krzyżakową itp.



Zmiany zewnętrznego wyglądu przedmiotu artystycznego dokonać można również poprzez matowanie mechaniczne, chemiczne bądź elektrolityczne powierzchni przedmiotu, wytworzenie na tej powierzchni barwnej warstewki konwersyjnej, czy wreszcie osadzenie dekoracyjnej powłoki metalowej metodą galwaniczną, chemiczną, ogniową lub przez natryskanie cieplne. Wybór metody zdobienia powierzchni dzieła sztuki zależy od wizji twórczej artysty, zależy jednak w dużej mierze również od rodzaju metalu i jego struktury.

W rozdziale tym omówione zostaną metody matowania powierzchni poprzez obróbkę strumieniowo-ścierną (dawniej zwaną piaskowaniem), matowanie specjalnego rodzaju wirującymi szczotkami z drutu, matowanie chemiczne i elektrochemiczne tych metali i ich stopów, z których przeważnie wykonuje się przedmioty o charakterze artystycznym.

### **6.1. Obróbka strumieniowo-ścierna**

Metodę tę stosować można do matowania powierzchni przedmiotów i rzeźb z brązu, miedzi, aluminium i żeliwa. Polega ona na mechanicznym matowaniu powierzchni metalu luźnym ścierniwem, unoszonym w strumieniu gazu (powietrza), cieczy lub gazu i cieczy. Rozpędzone ziarna (kierowane ze specjalnych dysz na obrabianą powierzchnię) nabywają tak dużej prędkości, że pomimo swej niedużej masy ich energia kinetyczna wystarcza do wykonania pracy skrawania, w wyniku którego następuje zmatowienie powierzchni.

Najstarszą odmianą obróbki strumieniowo-ścierniej było tzw. piaskowanie. Metoda ta znana jest od dość dawna. W XIX w. stosowano piaskowanie przy masowej produkcji kopii przedmiotów zabytkowych z dawnych wieków – wiszących brązowych świeczników, dekoracyjnych figurek itp. Odlewy te, po uprzednim oczyszczeniu i usunięciu nadlewów, piaskowano na mokro. Metodą tą matowano całą powierzchnię, względnie tylko jej fragmenty – w zależności od efektu, jaki pragnęło się uzyskać.

Zarówno piasek stosowany do obróbki, jak i powierzchnie przeznaczone do piaskowania musiały być suche i całkowicie wolne od tłustych i olejowych zanieczyszczeń. Podobnie, sprężone powietrze osuszano i oczyszczano od olejów.

Dzisiaj stosowanie piasku do obróbki strumieniowo-ścierniej jest ze względów zdrowotnych ustawowo zabronione. Piasek zastąpiony został innymi materiałami ściernymi, np. korundem.

Obróbka hydrościerna polega na kierowaniu z odpowiednią prędkością strumienia cieczy z ziarnami materiału ściernego na powierzchnię obrabianego przedmiotu. Jako materiału ściernego używa się w tym przypadku zazwyczaj korundu, przy czym im drobniejsze jest jego ziarno, tym subtelniejszą otrzymuje się fakturę zmatowionej powierzchni. Jako cieczy używa się na przykład wodnego roztworu zawierającego 5% azotynu sodowego i 2,5% węgla sodowego. Ciecz i ścierniwo miesza się na ogół w proporcji wagowej 4:1.

Obróbkę strumieniowo-ścierną przedmiotów z blachy miedzianej lub miedzianej o grubości do 1 mm wykonywać należy ścierniwem o rozmiarach ziaren od 0,5 do 1 mm i ciśnieniu roboczym 0,5-1 at, brązowe odlewy obrabia się pod ciśnieniem 1,5-2 at, natomiast odlewy żeliwne o grubości ścianek do 3 mm obrabia się ścierniwem o rozmiarach ziaren od 1,5 do 2 mm pod ciśnieniem 1,5-2,5 at. Przy obróbce przedmiotów stalowych o grubości ścianek powyżej 3 mm ścierniwo może mieć już ziarno o rozmiarach do 2,5 mm, a ciśnienie robocze może wynosić od 2,5 do 4 at.

Jak wspomniano, powierzchnia przedmiotów przed procesem matowania metodą strumieniowo-ścierną musi być czysta i starannie odtłuszczona. Szczególną uwagę należy zwrócić na usunięcie resztek smoły repuserskiej, pozostałych po obróbce cyzelerskiej. Zabrudzone i zatłuszczone powierzchnie z trudem poddają się bowiem obróbce strumieniowo-ścierniej. Na zmatowionej powierzchni zaobserwować można wtedy liczne plamy i smugi o wyraźnie innej fakturze powierzchniowej.

Obróbka strumieniowo-ścierna przeprowadzona przed naniesieniem pokrycia galwanicznego nie tylko pozwala na uzyskanie ładnego efektu dekoracyjnego, ale polepsza jednocześnie przyczepność osadzonej powłoki do zmatowionej powierzchni metalu podłoża.

Matowanie powierzchni metali prowadzi się na ogół jednym z najstarszych i najbardziej rozpowszechnionych aparatów do obróbki strumieniowo-ścierniej, a mianowicie pistoletem pracującym na zasadzie zasysania materiału ściernego. Zasysanie ścierniwa do tego urządzenia następuje poprzez giętki przewód ze

specjalnego zbiornika do dyszy pistoletu za pomocą sprężonego powietrza (jak w iniektorze). Działanie strumienia ścierniwa w tej metodzie jest bardzo równomierne i z tego względu metoda ta znalazła zastosowanie do matowania powierzchni metali.

Obróbce strumieniowo-ścierniej towarzyszy wytwarzanie się znacznych ilości pyłu. Dlatego proces ten należy prowadzić w dobrze wentylowanych komorach. Do obróbki strumieniowo-ścierniej przedmiotów o charakterze artystycznym (mających na ogół niewielkie rozmiary) stosuje się z regały komorę zamkniętą. Pracownik obsługujący taką komorę znajduje się wtedy na zewnątrz i kieruje dyszą pistoletu przez otwory z brezentowymi mankietami. Przebieg procesu obserwuje się przez wzierniki.

## 6.2. Szczotkowanie

Matowanie metodą szczotkowania jest odmianą kracowania (obróbki metalu wirującymi szczotkami z cienkich drutów metalowych), przy której uzyskuje się efekt matujący w postaci punktowej faktury powierzchniowej.

Efekt ten powstaje przy zastosowaniu podczas kracowania specjalnych szczotek do matowania, w których druty są luźno zamocowane na rdzeniu (wirującym pierścieniu), przez co uzyskują one dodatkowe przyspieszenie. Obrabiany przedmiot nie może być silnie dociskany do szczotki.

Przedmioty z miedzi, mosiądzu i srebra matuje się szczotkami stalowymi, złoto natomiast szczotkami miedzianymi lub mosiężnymi.

## 6.3. Obróbka chemiczna i elektrochemiczna

Matowanie powierzchni takich metali, jak złoto, srebro, miedź, mosiądz, aluminium prowadzi się głównie w celach dekoracyjnych i stanowi ono na ogół końcową obróbkę powierzchniową tych metali. Niekiedy jednak matowanie powierzchni metalu podłoża stosuje się przed zasadniczym procesem nałożenia galwanicznej powłoki metalowej – w celu otrzymania dekoracyjnej, matowej powłoki z chromu, czarnego chromu, satynowej powłoki z niklu czy matowej powłoki z czarnego niklu.

Oprócz opisanych metod otrzymywania – matowej powierzchni metali – w wyniku odpowiedniej obróbki mechanicznej zmatowienie powierzchni artystycznych przedmiotów metalowych uzyskać można poprzez ich wytrawienie w odpowiednich roztworach kwasów lub zasad.

#### **6.4. Matowanie powierzchni złota**

Złoto jest metalem szlachetnym i z tego względu dość trudno poddaje się działaniu czynników chemicznych. Metal ten można wprawdzie wytrawić w wodzie królewskiej lub w roztworach cyjanków (w obecności czynników utleniających), jednak nie uzyskuje się wtedy równomiernie pięknie zmatowionej powierzchni.

Według starych przepisów przedmioty złote zmatowić można, pokrywając je papką składającą się z 8 części siarki, 7 części soli kuchennej i 5 części siarczanu potasowo-glinowego. Przedmioty te następnie ogrzewa się aż do momentu stopienia wyschniętej papki. Wydziela się wówczas gazowy chlor, który nadtrawia złoto, powodując jego zmatowienie. Po pewnym czasie przerywa się ogrzewanie i przedmiot przemywa się wodą, spłukując z powierzchni szklisty osad.

Opisana metoda matowania złota nie znalazła szerszego zastosowania i wyroby z tego metalu poddaje się powszechnie matowaniu poprzez obróbkę strumieniowo-ścierną.

#### **6.5. Matowanie powierzchni srebra**

Matowanie powierzchni srebra przeprowadza się również na gorąco, po pokryciu powierzchni tego metalu papką, składającą się z węgla potasowego względnie kwasu winowego i wody. Po wyżarzeniu pozostałość zmywa się wodą z powierzchni i suszy.

Do matowania powierzchni srebra i jego stopów stosować można masę szlamującą składającą się z 4 części drobnosproszkowanego węgla drzewnego i 1 części boranu potasowego. Po nałożeniu tej masy na powierzchnię przedmiotu, ogrzewa się go do czerwonego żaru nad ogniem z węgla drzewnego, a po ostudzeniu przetrzymuje przez kilka godzin w wodzie lekko zakwaszonej kwasem siarkowym.

Podobnie jak przy matowaniu powierzchni przedmiotów złotych, matowanie srebra najlepiej przeprowadzić jednak poprzez obróbkę strumieniowo-ścierną.

## 6.6. Matowanie powierzchni miedzi i jej stopów

Chemiczne matowanie powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów przeprowadza się poprzez ich wytrawienie w roztworach kwasów. W wyniku tej operacji otrzymać można piękną matową powierzchnię o aksamitnej, dekoracyjnej fakturze powierzchniowej. Praktycznie proces matowania przeprowadzić można w jednym z następujących roztworów:

<b>Roztwór 1</b>	
kwas azotowy(V) (d=1,38)	1000 g/dm <sup>3</sup>
kwas chlorowodorowy (d=1,19)	100 g/dm <sup>3</sup>

<b>Roztwór 2</b>	
kwas azotowy(V) (d=1,38)	1000 g/dm <sup>3</sup>
chlorek sodu	25 g/dm <sup>3</sup>

<b>Roztwór 3</b>	
dichromian(VI) potasu	200 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI) (d=1,84)	60 g/dm <sup>3</sup>

<b>Roztwór 4</b>	
kwas azotowy(V) (d=1,38)	600 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI) (d=1,84)	60 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) cynku	80 g/dm <sup>3</sup>

przy temperaturze pracy tych roztworów: 25°C.

Nieco bardziej złożony jest skład kąpieli zwanej francuskim roztworem do matowania. Jest to modyfikacja kąpieli do gelbrynowania (trawienia z połyskiem) miedzi i jej stopów. W skład jej wchodzi – oprócz kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI) – sole cynku, chlorek amonu, kwiat siarczany oraz sadza holenderska:

kwas azotowy(V) (d=1,38)	1000 g
kwas siarkowy(VI) (d=1,84)	1000 g
siarczan(VI) cynku	50 g
chlorek amonu	50 g
kwiat siarczany (siarka sublimowana)	50 g
sadza holenderska	50 g

Kąpiel sporządza się poprzez rozpuszczenie najpierw 50 g siarczanu(VI) cynku w 1 kg kwasu azotowego(V). Zamiast siarczanu cynkowego można rozpuścić w tym kwasie 20 g metalicznego cynku; czynność tę należy jednak wykonywać pod dobrze działającym wyciągiem, bowiem podczas rozpuszczania cynku wydziela się bardzo toksyczny gaz – tlenki azotu(IV). Następnie, przy ciągłym mieszaniu, dodaje się powoli 1 kg kwasu siarkowego(VI), a po ostudzeniu – 50 g chlorku amonu, 50 g siarki sublimowanej (kwiat siarczany) oraz 50 g sadzy holenderskiej. Zamiast tej ostatniej można dodać do sporządzonej kąpieli pył grafitowy.

Temperatura kąpieli powinna wynosić około 40°C, a przebieg matowania powierzchni przedmiotów z miedzi i mosiądzu podobny jest w tym przypadku do opisanego trawienia z połyskiem tych metali. Przedmioty uprzednio wytrawione wstępnie poddaje się kilkunastosekundowemu trawieniu matowemu. Po tej operacji przedmioty są dokładnie płukane i na krótki czas zanurzone do zakwaszonej wody (aby zapobiec tworzeniu się plam i nalotów), po czym ponownie płukane i suszone. Do zakwaszania wody stosuje się kwas siarkowy(VI) lub chloorowodorowy.

Do matowania mosiądzu z odsłonięciem struktury metalu zalecana jest kąpiel o następującym składzie:

chlorek żelaza(III)	150-200 g/dm <sup>3</sup>
kwask chlorowodorowy (d=1,19)	30 g/dm <sup>3</sup>

pracującą w temperaturze 35-40°C.

Także w tym przypadku polecane jest wstępne trawienie w mieszaninie kwasów azotowego(V) i siarkowego(VI) (w stosunku 1:1), a po przemyciu w zimnej wodzie bieżącej – matowanie w opisanym roztworze. W metodzie tej odsłonięta zostaje jednocześnie struktura metalu w postaci grubokrystalicznych ziaren.

Również elektrochemiczne matowanie powierzchni przedmiotów z miedzi i mosiądzu przeprowadza się w roztworach kwasów. I tak na przykład, w celu otrzymania matowej powierzchni przedmiotów z miedzi i mosiądzu, charakteryzującej się aksamitną fakturą powierzchniową, poddawać je można anodowej obróbce w 10-15% roztworze kwasu siarkowego(VI), względnie w elektrolicie o składzie:

kwask siarkowy(VI) (d=1,84)	50 g/dm <sup>3</sup>
kwask chlorowodorowy (d=1,19)	30 g/dm <sup>3</sup>
chlorek sodu	2 g/dm <sup>3</sup>

stosując jako katodę żeliwo krzemowe.

W procesie elektrolitycznym stosuje się następujące parametry pracy: temperatura: 50-70°C, gęstość prądu: 7,5-10 A/dm<sup>2</sup>, napięcie: 5-8 V.

## 6.7. Matowanie powierzchni aluminium i stopów glinu

Nadanie przedmiotom z aluminium i stopów glinu pięknej, matowej faktury powierzchniowej, wyglądem swym przypominającej powierzchnię srebra, osiągać można poprzez obróbkę tych przedmiotów w 10-20% roztworze wodorotlenku sodu, nasyconego solą kuchenną (chlorkiem sodu).

Przedmioty poddawane matowaniu obrabiane są najpierw w 10% roztworze wodorotlenku sodu, celem usunięcia z powierzchni wszelkiego rodzaju tłuszczów, a po dokładnym opłukaniu w zimnej wodzie bieżącej – trawione w rozcieńczonym kwasie chlorowodorowym (1 część obj. kwasu chlorowodorowego na 500 części obj. wody), względnie w roztworze kwasu azotowego (1 część stężonego kwasu azotowego(V) i 1 część wody).

Podczas procesu matowania temperatura roztworu winna wynosić 40-50°C. Aluminiowe przedmioty wprowadza się do kąpeli matującej, jednocześnie nimi poruszając. Po kilku sekundach wydzieli się gaz. Gdy proces wydzielania się wodoru zacznie przebiegać równomiernie na całej powierzchni, przedmiot należy z kąpeli wyjąć i natychmiast wypłukać. Wielokrotne zanurzanie w kąpeli matującej w celu osiągnięcia pożądanego efektu jest bardziej korzystne niż jednorazowe, ale dłuższe, przetrzymywanie przedmiotów w tej kąpeli.

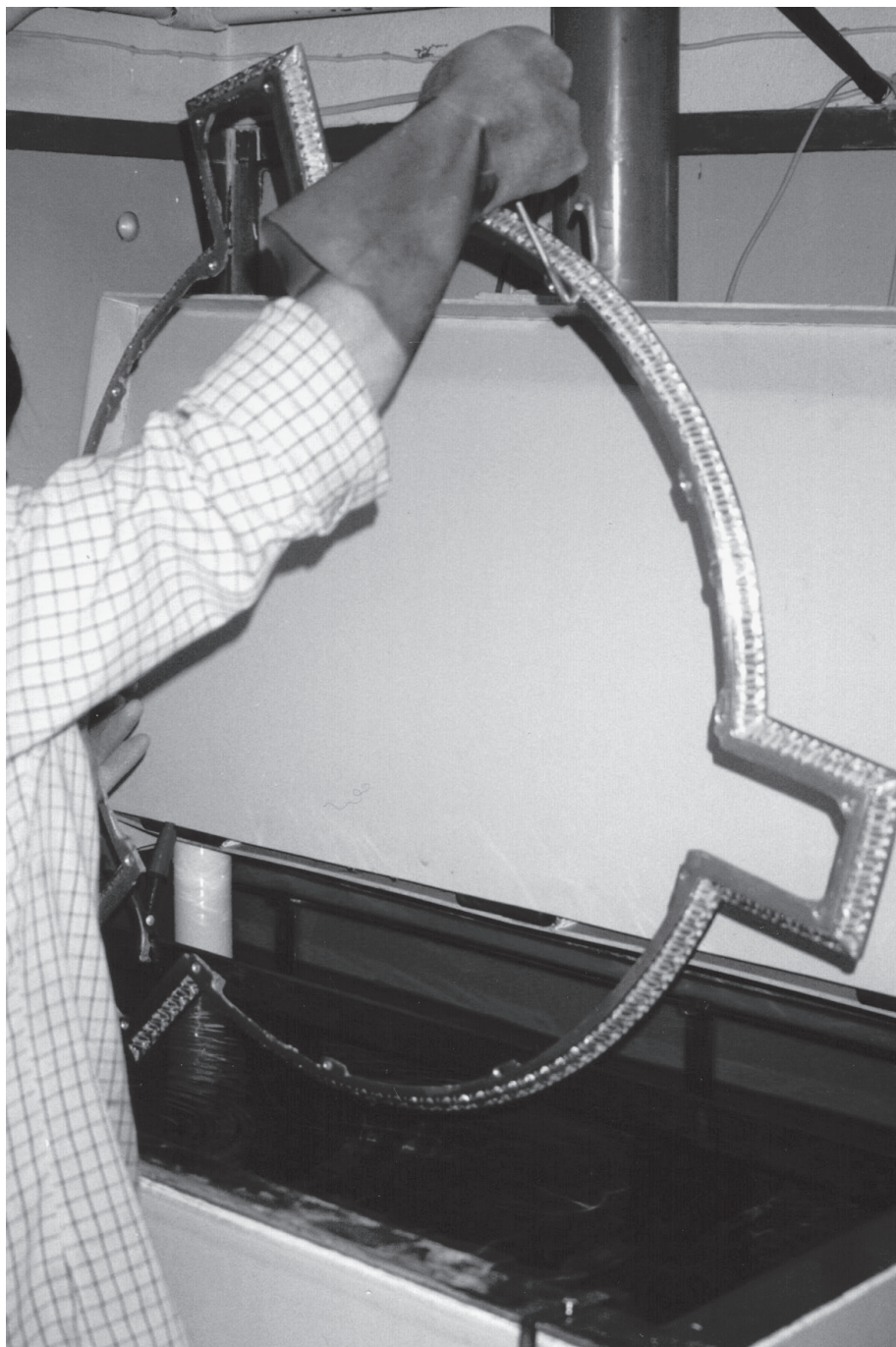
## **7. Nakładanie powłok metalowych metodą galwaniczną**

### **7.1. Miedziowanie**

Miedziowanie jest jednym z najdawniej opanowanych i prowadzonych na skalę produkcyjną procesów galwanicznych, przy czym pierwsze powłoki miedziane wydzielano (w pierwszej połowie XIX w.) z kwaśnych kąpeli (kwaśnego roztworu siarczanu miedziowego). W połowie XIX w. zaczęto wydzielać miedź metaliczną również z alkalicznych kąpeli cyjankowych. Te dwa typy podstawowych kąpeli do miedziowania stosowane są do dnia dzisiejszego.

Kąpiele cyjankowe pozwalają na bezpośrednie osadzenie miedzi na stopach cynku, m.in. na znalazach. Z tego względu kąpiele te stosuje się często do miedziowania wstępnego, tzn. do wytworzenia podwarstwy miedzi przed miedziowaniem zasadniczym w kąpeli kwaśnej, z której otrzymać można grubsze, a niekiedy również bardziej błyszczące powłoki miedziane. Pokrycia miedziane otrzymywane w kąpielach cyjankowych charakteryzują się dużą równomiernością (ważne przy pokrywaniu wyrobów profilowanych), doskonałą przyczepnością do metalu





11. Nakładanie metodą galwaniczną podwarstwy pod złączenie. Fot. S. Safarzyński

podłoża, są bardzo drobnokrystaliczne i niemal zupełnie nieporowate (na gładkiej powierzchni metalu podłoża).

Kąpiele kwaśne do miedziowania są na ogół trwalsze i tańsze w eksploatacji, nie są toksyczne, a w określonych warunkach umożliwiają stosowanie wyższych gęstości prądu. Odznaczają się one jednak mniejszą wgłębnością niż kąpiele cyjankowe, poza tym z kąpeli kwaśnych nie można osadzać powłok miedzianych bezpośrednio na stopach cynku i żelaza.

### 7.1.1. Miedziowanie w alkalicznych kąpielach cyjankowych

Najprostszą kąpielą cyjankową do nakładania cienkich powłok miedzianych (rzędu kilku mikrometrów) jest elektrolit o następującym składzie:

miedź, w postaci cyjanomiedzianu sodu	15 g/dm <sup>3</sup>
cyjanek sodu, wolny	9 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodu	15 g/dm <sup>3</sup>

i parametrach pracy:

temperatura	otoczenia
pH kąpeli	11-12
gęstość prądu	0,3-0,5 A/dm <sup>2</sup>

Czas potrzebny do osadzenia powłoki miedzianej o grubości 1 mikrometra, przy gęstości prądu 0,5 A/dm<sup>2</sup>, wynosi około 6 minut.

Do otrzymywania grubszych powłok miedzianych z alkalicznych kąpeli cyjankowych służą elektrolity, w skład których – oprócz wyższych stężeń składnika podstawowego, tj. cyjanomiedzianu potasu, a także węglanu potasu lub sodu – wchodzi jeszcze wodorotlenki oraz winiany metali alkalicznych. Przykładem takiej kąpeli może być elektrolit o składzie:

## KONSERWACJA PROFILAKTYCZNA...

miedź, w postaci cyjanomiedzianu potasu	20 g/dm <sup>3</sup>
cyjanek sodu, wolny	8 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodu	20-30 g/dm <sup>3</sup>
winian sodowo-potasowy (czterowodny)	40-60 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek potasu	do uzyskania pH kąpeli 11,5-12,5

i parametrach pracy:

temperatura	50-55°C
gęstość prądu	0,7-1,0 A/dm <sup>2</sup>
mieszanie kąpeli	sprężonym powietrzem

W kąpeli tej, przy podanych parametrach pracy, osadzić można powłoki miedziane z szybkością 0,2-0,3 mikrometra na minutę. Kąpiel ta wymaga ciągłej filtracji podczas prowadzenia procesu.

Omówiona kąpiel winianowa służy najczęściej do otrzymywania powłok miedzianych stosunkowo grubych (do kilkudziesięciu mikrometrów), niewymagających pogrubienia w kąpeli kwaśnej. Może być ona jednak również stosowana do nakładania powłok cienkich.

### 7.1.2. Miedziowanie w kwaśnych kąpielach siarczanowych

Siarczanowe kąpiele do miedziowania charakteryzują się prostotą składu i dużą trwałością. W skład ich wchodzi siarczan miedziowy i kwas siarkowy. Kąpiele te pracują najczęściej w temperaturze otoczenia lub nieco podwyższonej. Do otrzymywania matowych, ale gładkich powłok, szczególnie przy grubszych pokryciach, niezbędna jest okresowa filtracja kąpeli.

Typowy skład elektrolitu:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	220 g/dm <sup>3</sup>
kwasy siarkowy(VI)	50 g/dm <sup>3</sup>

Parametry procesu:

<i>dla kąpeli niemieszanej</i>	
temperatura	20-25°C
gęstość prądu	1,0-1,5 A/dm <sup>2</sup>
<i>dla kąpeli mieszanej</i>	
temperatura	40-45°C
gęstość prądu	3-4 A/dm <sup>2</sup>

Czas osadzania powłoki miedzianej w kąpeli kwaśnej zależy w głównej mierze od stosowanej gęstości prądu, kąpiel ta bowiem pracuje ze 100% wydajnością prądową. I tak, pracując przy gęstości prądu 1,0 A/dm<sup>2</sup>, można otrzymać powłokę miedzianą o grubości 1 mikrometra w ciągu 4,5 minuty.

Obecnie do miedziowania w kąpeli kwaśnej (siarczanowej) stosuje się na ogół nowoczesne elektrolity do miedziowania z połyskiem, które charakteryzują się dużą zdolnością mikrowygładzania. Powłoki otrzymywane z tych kąpeli są drobnokrystaliczne i mają lustrzany połysk. Przykładem kąpeli siarczanowej do miedziowania z połyskiem może być elektrolit o składzie:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	220 g/dm <sup>3</sup>
kwasy siarkowy(VI)	50 g/dm <sup>3</sup>
kwasy chlorowodorowy, stęż.	25-80 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>
dodatek blaskotwórczy	ilość w zależności od producenta

Parametry procesu:

temperatura	22-30°C
gęstość prądu	3-6 A/dm <sup>2</sup>
mieszanie kąpeli	sprężonym powietrzem

Konserwacja kąpeli jest bardzo prosta i polega na utrzymywaniu stałości składu oraz czystości elektrolitu. Kąpiel wymaga ciągłej filtracji.

W procesie miedziowania stosuje się anody miedziane: elektrolityczne, elektrolityczne walcowane lub odlewane. Wymagania dotyczące jakości tych anod zależą od stosowanych kąpeli, w których pracują i są znormalizowane (PN-63/H-92910 i PN-66/H-82120).

## 7.2. Mosiądzowanie

Zamiast powłoki miedzianej stosuje się często powłoki ze stopów tego metalu, np. stopu miedzi z cynkiem (mosiądzu). Galwanicznie wydzielany mosiądz ma całą gamę pośrednich barw pomiędzy kolorem miedzi i cynku. Odgrywa to dużą rolę przy nakładaniu powłok dekoracyjnych, bowiem stop ten – wydzielany elektrolitycznie i poddawany dodatkowej obróbce wytworzenia na jego powierzchni warstewki tlenkowej czy chromianowej – z powodzeniem może imitować powłoki tzw. starego złota.

Duża różnica pomiędzy wartościami potencjałów normalnych miedzi i cynku uniemożliwia współosadzanie tych metali (wydzielanie mosiądzu z roztworów ich prostych soli). Z tego też względu stosuje się do elektrolitycznego osadzania mosiądzu tylko roztwory związków kompleksowych, głównie kompleksów cyjankowych, w których potencjały wydzielania miedzi i cynku wykazują zbliżone wartości.

Powłoki mosiężne osadzano galwanicznie już w XIX w. i są one do dnia dzisiejszego najbardziej rozpowszechnionym pokryciem galwanicznym. W celach dekoracyjnych nakłada się powłoki mosiężne o składzie 80% miedzi i 20% cynku (powłoki czerwone) oraz o składzie 70% miedzi i 30% cynku (powłoki żółte). Osadzanie mosiądzu o podanych składach nie następuje większych trudności,

jednak proces ten jest nieco trudniejszy do prowadzenia niż osadzanie powłok z pojedynczych metali.

Kąpiel do nakładania czerwonych powłok mosiężnych ma skład następujący:

miedź, w postaci cyjanomiedzianu sodu	19 g/dm <sup>3</sup>
cynk, w postaci cyjanocynkanu sodu	5 g/dm <sup>3</sup>
cyjanek sodu, wolny	17 g/dm <sup>3</sup>

przy parametrach pracy:

temperatura	35-50°C
gęstość prądu	0,5 A/dm <sup>2</sup>
pH kąpeli	11-11,5

Kąpiel sporządza się poprzez rozpuszczenie 27 g cyjanku miedzi(I) i 9 g cyjanku cynku w 1 dm<sup>3</sup> roztworu zawierającego 54 g cyjanku sodu.

Do nakładania żółtych powłok mosiężnych można natomiast polecić kąpiel o składzie:

miedź, w postaci cyjanomiedzianu sodu	18 g/dm <sup>3</sup>
cynk, w postaci cyjanocynkanu sodu	6,2 g/dm <sup>3</sup>
cyjanek sodu, wolny	6,4 g/dm <sup>3</sup>

przy parametrach pracy:

temperatura	35-50°C
gęstość prądu	0,5 A/dm <sup>2</sup>
pH kąpeli	10-11,5



12. Galwaniczne złocenie okuć okiennych wykonanych z brązu. Fot. J. Skowroński

Kąpiel sporządza się poprzez rozpuszczenie 26 g cyjanku miedzi(I) i 11,5 g cyjanku cynku w 1 dm<sup>3</sup> roztworu zawierającego 45 g cyjanku sodu.

Obecnie nakłada się bezpośrednio z kąpeli również błyszczące powłoki mosiężne. Stosować można w tym celu kąpiel, którą sporządza się poprzez rozpuszczenie 25 g cyjanku miedzi(I) i 30 g cyjanku cynku w jednym litrze roztworu zawierającego 50 g cyjanku sodu. Do sporządzonego w ten sposób roztworu kompleksowych cyjanków miedzi i cynku dodaje się następnie 30 g/dm<sup>3</sup> węgla sodowego oraz dodatek blaskotwórczy. Proces osadzania błyszczących powłok mosiężnych prowadzi się przy następujących parametrach pracy:

temperatura	25-30°C
gęstość prądu	0,5-1,0 A/dm <sup>2</sup>
pH kąpeli	10-10,5

Jak wspomniano, prawidłowe prowadzenie procesu galwanicznego osadzania stopów jest znacznie trudniejsze niż nakładanie powłok z jednego metalu, zwłaszcza uzyskiwanie powłok dekoracyjnych o jednakowej barwie osadzonego stopu. Dotyczy to szczególnie powłok mosiężnych. Jednak w tym ostatnim przypadku istnieje szereg prawidłowości, których znajomość ułatwia w pewnym stopniu właściwe prowadzenie procesu.

I tak, zwiększenie procentowego udziału miedzi w powłoce stopowej (uzyskiwanie powłok bardziej czerwonych) osiągnąć można przez:

- zmniejszenie gęstości prądu,
- zwiększenie szybkości mieszania,
- zwiększenie temperatury elektrolitu,
- zmniejszenie stężenia wolnych cyjanków.

Natomiast zwiększenie procentowego udziału cynku w powłoce (uzyskiwanie powłok bardziej żółtych) osiąga się w wyniku:

- zwiększenia gęstości prądu,
- obniżenia temperatury elektrolitu,
- zwiększenia stężenia wolnych cyjanków,
- podwyższenia wartości pH kąpeli do około 12.



W procesie mosiądzowania powinno się stosować anody, których skład chemiczny odpowiada w przybliżeniu składowi osadzanych powłok. Sposób sporządzania tych anod nie odgrywa przy tym większej roli. Stosować można anody odlewane lub walcowane.

### 7.3. Brązowanie

Elektrolitycznie osadzone powłoki brązowe nie różnią się w zasadzie swoimi właściwościami od odpowiednich brązów hutniczych. Pokrycia te są bardzo szczelne, już przy grubości około 10 mikrometrów są praktycznie nieporowate, same wykazują również dużą odporność na korozję w normalnych warunkach użytkowania.

Do celów dekoracyjnych stosuje się powłoki zawierające w swym składzie około 12% cyny. Charakteryzują się one wówczas piękną, złocistą barwą.

Do brązowania stosuje się najczęściej kąpiele cynianowo-cyjankowe. I tak, powłoki brązowe o zawartości 10-12% cyny uzyskać można w kąpielach:

miedź, w postaci cyjanomiedzianu sodu	26 g/dm <sup>3</sup>
cyna, w postaci heksahydroksy cynian(VI) sodu	28 g/dm <sup>3</sup>
cyjanek sodu, wolny	6,4 g/dm <sup>3</sup>

przy parametrach pracy:

temperatura	65°C
gęstość prądu	5 A/dm <sup>2</sup>
pH kąpeli	12,5

Kąpiel sporządza się poprzez rozpuszczenie 36 g cyjanku miedzi(I) w 1 dm<sup>3</sup> roztworu zawierającego 26 g cyjanku sodu. Do sporządzonego w ten sposób roztworu dodaje się następnie 63 g/dm<sup>3</sup> heksahydroksy cynianu(VI) sodu (trójwodnego) i ustala pH kąpeli wodorotlenkiem sodowym do wartości 12,5.

W procesie brązowania używa się jako anod stopu o składzie 90% miedzi i 10% cyny, wymaga on jednak ujednorodnienia i dlatego musi być wstępnie poddany specjalnej obróbce cieplnej. W procesie brązowania można jednak stosować również osobno anody miedziane i anody cynowe.

## 7.4. Niklowanie

Do niklowania galwanicznego stosuje się kąpiele w przeważającej mierze oparte na klasycznym składzie, ustalonym jeszcze na początku XX w. (kąpiele typu Wattsa). Kąpiele te mają trzy podstawowe składniki: siarczan nikławy, chlorek nikławy i kwas borowy. Ich rola w kąpielu jest następująca:

- siarczan nikławy jest podstawową solą metalu (niklu) osadzanego na katodzie;
- chlorek nikławy wpływa w kąpielu w sposób istotny na proces anodowy;
- chlorki umożliwiają szybsze rozpuszczanie anodowe niklu (w procesie niklowania stosuje się rozpuszczalne anody z niklu metalicznego), a tym samym umożliwiają stosowanie wyższych gęstości prądu bez naruszenia równowagi chemicznej kąpielu do niklowania;
- kwas borowy jest czynnikiem buforującym (utrzymującym na określonym poziomie) wartości pH kąpielu do niklowania.

Ilości poszczególnych składników kąpielu typu Wattsa mogą się zmieniać w bardzo szerokim zakresie stężeń, w zależności od temperatury kąpielu do niklowania, wartości pH tego elektrolitu, żądanej szybkości osadzania itp. Ogólna zasada pracy tych kąpielu polega na tym, że wraz ze wzrostem zawartości metalu podstawowego (niklu) w kąpielu, wzrasta możliwość zwiększenia gęstości prądu osadzania tego metalu.

Jako przykład kąpielu typu Wattsa wymienić można elektrolit o następującym składzie:

siarczan(VI) niklu (II) (siedmiowodny)	80-100 g/dm <sup>3</sup>
chlorek niklu(II) (sześciowodny)	10-20 g/dm <sup>3</sup>
kwas ortoborowy	15-20 g/dm <sup>3</sup>

przy parametrach pracy:

temperatura	18-30°C
gęstość prądu	0,3-1,5 A/dm <sup>2</sup>
napięcie	2-5 V
pH kąpieli	4,0-5,5

W kąpielach typu Wattsa, pracujących w temperaturach podwyższonych, stężenia składników są większe i wynoszą:

siarczan(VI) niklu(II) (siedmiowodny)	200-400 g/dm <sup>3</sup>
chlorek niklu(II) (sześciowodny)	5-80 g/dm <sup>3</sup>
kwasy ortoborowe	25-40 g/dm <sup>3</sup>

przy parametrach pracy:

temperatura	40-60°C
gęstość prądu	2-6 A/dm <sup>2</sup>
napięcie	3-6 V
pH kąpieli	3,8-5,0

Wymagają też one mieszania mechanicznego szyną katodową lub sprężonym powietrzem.

Z kąpieli typu Wattsa o podanych składach otrzymuje się powłoki matowe. Celem nadania im wyglądu dekoracyjnego (połysku) należy je następnie wypolerować. Następnie odtłuszcza się je dokładnie, aktywuje i dopiero po tych zabiegach poddaje dalszej obróbce galwanicznej, np. barwnemu złoceniu.

Aby uniknąć polerowania powłok niklowych, co zawsze jest związane z dodatkowym nakładem pracy i czasu, niepotrzebną stratą metalu oraz potencjalną

możliwością uszkodzenia nałożonej warstwy na skutek tzw. przepolerowania (zwłaszcza na krawędziach przedmiotów), stosuje się kąpiele do niklowania, z których można uzyskać bezpośrednio powłoki błyszczące. Kąpiele tego typu zawierają również w większości przypadków podstawowe składniki szybkosprawnej kąpieli typu Watta oraz dodatkowe czynniki – substancje blaskotwórcze, zwilżające, wyrównujące, obniżające naprężenia własne w powłokach itp.

Jakość anod niklowych stosowanych w procesie niklowania galwanicznego ma istotny wpływ na pracę kąpieli niklowej. Dobre anody niklowe nie muszą być najwyższej czystości, przeciwnie – nikiel wysokiej czystości chemicznej ulega w kąpieli pasywacji i jest trudno rozpuszczalny. Bardzo dobre własności wykazują tzw. anody depolaryzowane, zawierające niewielkie ilości siarczku niklu(II).

O wartości anod decyduje również sposób ich produkcji. Anody kute lub walcowane rozpuszczają się równomierniej i dają mniej szlamu niż anody elektrolityczne.

Obecnie w charakterze anod niklowych najczęściej stosuje się różnego rodzaju kawałki (granulki) niklu umieszczone w koszach tytanowych. W ten sposób możliwe jest całkowite wykorzystanie niklu w procesie anodowym. W celu uniknięcia przedostawania się szlamu anodowego do kąpieli, co może być przyczyną szorstkości powłok, umieszcza się anody (także kosze tytanowe) w workach z bawełny lub tworzywa sztucznego odpornego na chemiczne oddziaływanie kąpieli galwanicznej.

## 7.5. Cynkowanie

Cynkowanie elektrolityczne znane jest od połowy XIX w. i jest jedną z ważniejszych dziedzin zastosowania cynku w technice.

W miarę wzrostu znaczenia elektrolitycznego cynkowania i precyzowania wymogów w stosunku do powłok cynkowych, opracowano szereg typów kąpieli, umożliwiających uzyskanie nie tylko powłok matowych i półbłyszczących (stosowanych w celach ochronnych), ale również błyszczących, mogących niekiedy zastępować błyszczącą powłokę chromową nałożoną na podwarstwie błyszczącego niklu. Powłoka cynkowa osadzona z lustrzanym połyskiem, pokryta dodatkowo niebieską warstewką chromianową, ma bowiem podobne zabarwienie

do chromu. Naturalnie, zastosowanie może mieć tylko tam, gdzie nie jest wymagana szczególna trwałość połysku.

Rozróżnia się następujące kąpiele do cynkowania:

**kwaśne**, pracujące w zakresie pH od 3,5 do 4,5, z których otrzymać można matowe lub półbłyszczące, zazwyczaj jednak gruboziarniste powłoki cynkowe; kąpiele te znajdują zastosowanie do cynkowania przedmiotów o dość prostych kształtach, bowiem ich wgłębność i zdolność krycia nie jest zbyt wielka;

**ślabokwaśne**, pracujące w zakresie pH od 4,5 do 5,5, charakteryzują się dobrą, a niekiedy bardzo dobrą, wgłębnością i zdolnością krycia; z kąpeli tego typu osadzać można powłoki z lustrzanym połyskiem; stosowanie – do cynkowania przedmiotów o dość złożonych kształtach i dowolnej wielkości;

**obojętne**, pracujące w zakresie pH od 7,2 do 7,6; kąpiele tego typu, z których osadzać można powłoki drobnokrystaliczne, stosuje się z reguły w urządzeniach obrotowych do cynkowania drobnicy;

**alkaliczne (cynkanowe)**, pracujące przy pH około 12, stosuje się również do cynkowania małych przedmiotów w urządzeniach obrotowych; powłoki cynkowe osadzone w tego typu kąpeli są drobnokrystaliczne i błyszczące;

**alkaliczne (cyjankowe)**, pracujące przy pH około 12, charakteryzują się dobrą, a niekiedy bardzo dobrą, wgłębnością i zdolnością krycia. Stosuje się je w urządzeniach stacjonarnych i obrotowych. Osadzane z tych kąpeli (rozdziela się kąpiele nisko-, średnio- i wysokocyjankowe) powłoki cynkowe są drobnoziarniste, a osadzać je można w postaci półbłyszczącej lub błyszczącej. Stosuje się je do cynkowania przedmiotów o złożonych kształtach i o dowolnej wielkości.

## 8. Nakładanie dekoracyjnych powłok metalowych metodą tamponową

Galwaniczna metoda tamponowa była stosowana w przeszłości wyłącznie do naprawy wadliwie wytworzonych powłok galwanicznych. Jest ona tak stara, jak długa jest historia galwanotechniki. Można sobie wyobrazić, że galwanizator, który w dawnych czasach srebrzył metodą galwaniczną dzbany, misy i tace, w przypadku stwierdzenia, że małe fragmenty powierzchni tych srebrzonych przedmiotów nie zostały pokryte srebrem, próbował naprawiać błędy obróbki galwanicznej. Aby jednak nie powtarzać procesu od początku (po zdjęciu wadliwie nałożonej powłoki srebrnej), łączył metalowym przewodem srebrny pręt anodowy, owinięty bawełnianym gałgankiem zmoczonym elektrolitem i pocierał nim przedmiot, który uprzednio podłączył do ujemnego bieguna źródła prądu (suchego ogniwa lub akumulatora).

Wytworzona w ten sposób warstewka regeneracyjna była bardzo cienka i na ogół słabo przyczepna do metalu podłoża. Po pewnym czasie użytkowania w miejscach tych zaczynała pojawiać się korozja.

Jest zrozumiałe, że taki sposób postępowania nie cieszył się dobrą opinią u odbiorców kupujących dość drogie przedmioty, w których ukryte wady można było wykryć dopiero w czasie ich użytkowania.

Wadliwie nałożone powłoki galwaniczne naprawić można opisaną metodą również dzisiaj, bowiem z biegiem czasu ulegała ona tak znacznemu zmodyfikowaniu, że wytworzona sposobem tamponowym powłoka galwaniczna jest obecnie bardzo dobrze przyczepna do metalu podłoża, szczelna, a ponadto można ją osadzać w dowolnych grubościach.

Metoda szybkosprawnego osadzania powłok galwanicznych metodą tamponową znana jest od przeszło trzydziestu lat. W tym czasie opatentowano, głównie we Francji, Anglii i Stanach Zjednoczonych, szereg nowoczesnych technologii pokrywania tamponowego oraz urządzeń do prowadzenia tego procesu.

W dobie obecnej około 98% powłok galwanicznych nakładanych metodą tamponową na zastosowanie techniczne. Istnieją gałęzie przemysłu, np. produkcja obwodów drukowanych czy innych podzespołów elektronicznych, gdzie

metoda tamponowa oddaje dość duże usługi; w przypadku uszkodzenia ścieżki kontaktowej zmontowanego już podzespołu, uzupełnienie tej ścieżki stykową powłoką złotą jest jedynym sposobem przywrócenia pełnej wartości użytkowej tego podzespołu.

W ostatnich latach metoda tamponowa znalazła zastosowanie przy renowacji szeregu zabytkowych obiektów. Przykładowo, Marvin Rubinstein opisuje („Galvanotechnik”, 1988, B. 79, Nr 9, s. 2876-2882) renowację czterech posągów konnych ustawionych po obu stronach mostu Arlingtona w Waszyngtonie. Każdy z tych posągów ma wysokość 6 m oraz masę 10 ton. Przy ich odnawianiu zastosowano następujące postępowanie konserwatorskie: w pierwszym etapie usunięto resztki starej powłoki złotej oraz mechanicznie oczyszczono obiekty z nawarstwień korozyjnych i brudu, a po uzupełnieniu ubytków metalu całą powierzchnię tak długo szcztokowano, aż uzyskała ona jednolity wygląd. Miejsca lutowania pokryto powłoką miedzianą metodą tamponową, a następnie cały posąg – powłoką niklową o średniej grubości 13 mikrometrów. Po polerowaniu i aktywowaniu warstwy niklowej, pokryto posągi powłoką 24-karatowego złota o grubości 2,5 mikrometra i na końcu pociągnięto dwukrotnie bezbarwnym lakierem (Incralac).

W sumie pokryto metodą tamponową powierzchnię ponad 500 m<sup>2</sup>, zużywając do tego celu 100 litrów elektrolitu do miedziowania, 550 litrów kąpieli do niklowania oraz 510 litrów kąpieli do złocenia (o stężeniu około 100 g/l złota). Prace trwały dość długo, około dziewięciu miesięcy.

Rubinstein opisuje również przebieg pracy przy tamponowym złoceniu dwóch kopuł kościoła w Long Beach. Pokryto wówczas złotem powierzchnię 650 m<sup>2</sup>. Opisuje również tamponowe złocenie kopuły State Capitols w Sacramento. Renowację prowadzono na wysokości 91 m (koszt pokrycia kopuły złotem metodą tamponową wyniósł 76 milionów dolarów).

Również w Europie prowadzono prace renowacyjne metodą tamponową. Znana jest konserwacja posągów konnych z Wenecji, którą – po zdemontowaniu posągów – prowadzono pod dachem, w Mediolanie. Oprócz złocenia, fragmenty posągów były patynowane – częściowo na kolor czarny, a częściowo na zielony. Złotem pokryto wówczas 16 m<sup>2</sup> powierzchni, na co zużyto 6 dm<sup>3</sup> elektrolitu do złocenia, o stężeniu 100 g/dm<sup>3</sup> złota.

Metoda tamponowa stwarza artystom-brązownikom wiele możliwości uszlachetniania powierzchni tworzonych dzieł. Metodą tą można uzyskać wiele barwnych kontrastów, wyeksponować określone powierzchnie tworzonych dzieł (rzeźb). Metodą tamponową można bowiem pokrywać poszczególne fragmenty powierzchni czarnym niklem, złotem, srebrem i miedzią, przy czym powłokę z tego ostatniego metalu można dodatkowo barwić na określone kolory.

### 8.1. Urządzenia do pokrywania tamponowego

Urządzenie do pokrywania tamponowego składa się z prostownika, zaopatrzonego w przełącznik zmiany kierunku prądu oraz w precyzyjny licznik amperogodzin, pozwalający na określenie grubości osadzanej powłoki, a także z przyrządu nazywanego we Francji tamponem, w Anglii i w USA – stylusem, natomiast w Niemczech – prętem galwanicznym (*Galvanisierstab*).

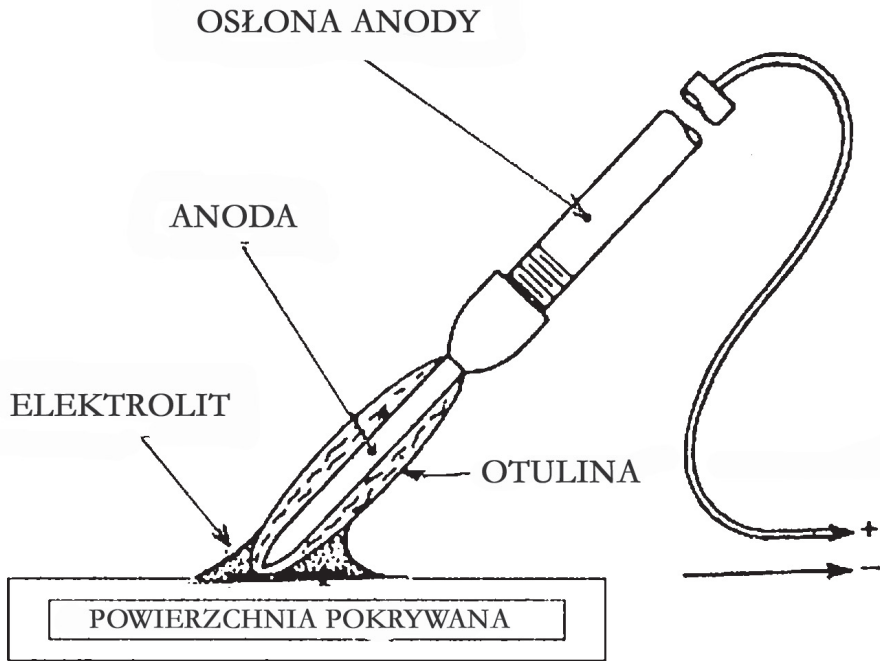
Pręt galwaniczny jest podstawowym narzędziem procesu pokrywania tamponowego. Składa się on z uchwyty, którego zakończeniem jest anoda ze specjalnego gatunku grafitu, odpornego na działanie podwyższonej temperatury. Pręt grafitowy owinięty jest nasiąkliwym tworzywem (włókno poliestrowe, bawełna). Uchwyt zaopatrzony jest ponadto w radiator, umożliwiający odprowadzanie ciepła wydzielanego na anodzie. Grafit musi być wysokiej czystości chemicznej, aby nie zanieczyścić elektrolitu.

Jak wspomniano, przedmiot metalizowany metodą tamponową należy podłączyć do ujemnego bieguna źródła prądu stałego, natomiast z biegunem dodatnim łączy się pręt galwaniczny (anodowy). Prętem galwanicznym, po jego zmożeniu w małym naczyniu zawierającym kąpiel galwaniczną, pociera się powierzchnię przedmiotu. Podczas pocierania należy lekko naciskać pręt galwaniczny – tak, aby pocierana powierzchnia była stale zwilżona. Zamknięty w ten sposób obwód prądowy powoduje osadzanie się metalu na powierzchni zwilżanej kąpielą galwaniczną.

Oczywiście, możliwy jest również układ odwrotny, tj. pręt anodowy zostaje zamocowany sztywno, natomiast pokrywany przedmiot wprowadzany jest w ruch posuwisty lub obrotowy.

Zamiast cyklicznego zanurzania pręta galwanicznego w roztworze elektrolitu, można podczas procesu osadzania nasączać otulinę anody, systematycznie





13. Pręt galwaniczny jest podstawowym narzędziem procesu pokrywania tamponowego. Składa się on z uchwytu, którego zakończeniem jest anoda ze specjalnego gatunku grafitu odpornego na działanie podwyższonej temperatury.

wkraplając do niej kąpiel ze specjalnego dozownika; w procesie zautomatyzowanym można zastosować do tego celu małą pompkę dozującą.

## 8.2. Składy kąpeli i parametry procesu

Zastosowanie galwanicznego szybkosprawnego pokrywania tamponowego możliwe było m.in. w wyniku opracowania nowoczesnych kąpeli, w których metal związany jest często w organicznym kompleksie chelatowym. Kąpiele te mają z reguły wyższe stężenie osadzanego metalu, niż stosuje się to w klasycznych

elektrolitach. Nie używa się na ogół roztworów cyjankowych albo utrzymuje się stężenie wolnych cyjanków na możliwie najniższym poziomie. Wyjątek stanowią cyjankowe kąpiele do osadzania cynku i kadmu, które pracują z anodami rozpuszczalnymi.

Ponieważ część elektrolitu podczas podrywania tamponowego przepada, a kąpiele (zwłaszcza do osadzania metali szlachetnych) są kąpielami bardzo drogimi (sporządza się je z soli metalu osadzanego o wysokim stężeniu), często dodaje się do nich soli przewodzących w większym stężeniu, w celu zwiększenia przewodności kąpeli. Stosuje się do tego celu sole cyjankowe, węglanowe czy fosforanowe metali alkalicznych. Stanowi to pewnego rodzaju kompromis, bowiem obserwuje się wówczas spadek wydajności prądowej procesu oraz tendencję do przypaleń.

Przy sporządzaniu kąpeli do pokrywania tamponowego unika się również ekstremalnych wartości pH, praktycznie stosuje się roztwory o pH w granicach 4-10.

Bardzo istotnym parametrem podczas galwanicznego pokrywania tamponowego jest stosowane napięcie. Zależy ono w głównej mierze od materiału i wielkości anody. W przypadku stosowania anody grafitowej, napięcie to wahać się może od 3 do 20 V. Dobiera się je w zależności od wielkości pokrywanej powierzchni.

Podczas tamponowej obróbki galwanicznej kontrolować należy również czas osadzania, aby można było określić grubość nałożonej powłoki. Bardzo cenną usługę oddaje w tym przypadku podłączony do układu licznik amperogodzin.

Podczas procesu należy również obserwować jakość wytwarzanych powłok. W przypadku stwierdzenia przypalenia, a nawet tylko ściemnienia powłok, należy albo obniżyć napięcie, albo szybciej poruszać prętem galwanicznym.

Szybkość poruszania prętem galwanicznym przy ręcznym pokrywaniu tamponowym powinna być możliwie duża. Wolniejszy proces należy stosować jedynie przy oczyszczaniu i aktywowaniu powierzchni.

Najważniejszym jednak czynnikiem, decydującym o jakości wytwarzanych powłok galwanicznych metodą tamponową, jest właściwy dobór kąpeli. Ich skład chemiczny różni się nieraz dość znacznie od kąpeli tradycyjnych, stosowanych w procesie zanurzeniowym; różni się przede wszystkim stężeniem metalu podstawowego wydzielanego na katodzie

Stężenie metalu podstawowego w kąpeli do galwanicznego pokrywania tamponowego jest tylko jednym z kryteriów poprawnej pracy elektrolitu. Elektrolit ten musi ponadto charakteryzować się optymalną wydajnością prądową w dość szerokich granicach; wydzielane z niego powłoki galwaniczne muszą mieć bardzo dobrą przyczepność do metalu podłoża i wykazywać dobre własności zarówno chemiczne (antykorozyjne), jak i mechaniczne, zwłaszcza odporność na ścieranie.

Kąpiele do tamponowego pokrywania galwanicznego powinny ponadto pracować już w temperaturze otoczenia, ale muszą być też odporne na temperatury podwyższone. Powinny być także trwałe, nawet przy dłuższych przerwach w pracy.

### 8.2.1. Miedziowanie

Do miedziowania tamponowego stosuje się kąpiele alkaliczne – cyjankowe i bezcyjankowe. Przykładem cyjankowego elektrolitu może być roztwór o składzie:

cyjanek miedzi(I)	22-60 g/dm <sup>3</sup>
cyjanek sodu	30-75 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodu	30-75 g/dm <sup>3</sup>
sól Rochelle'a	45-75 g/dm <sup>3</sup>

W tym przypadku stosuje się anody z miedzi, stali kwasoodpornej lub grafitu.

Z kąpeli bezcyjankowych polecić można kąpiel pirofosforanową o składzie:

pirofosforan miedzi(II)	90-105 g/dm <sup>3</sup>
pirofosforan potasu	340-370 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek amonu	do pH = 8,6-8,9

Z kąpeli tych osadzają się powłoki matowe, które można wypolerować mechanicznie.

### 8.2.2. Niklowanie

Do osadzania bardzo cienkich powłok stosuje się kąpiel do tzw. niklowania aktywowującego. Elektrolit ten ma skład następujący:

chlorek niklu(II)	30-60 g/dm <sup>3</sup>
kwask chlorowodorowy	30-60 g/dm <sup>3</sup>

W tym przypadku stosuje się anodę z grafitu.

Do osadzania grubszych powłok niklowych używa się często kąpeli sulfaminianowej (również w metodzie tamponowej). Polecić można kąpiel o składzie:

sulfaminian niklu(II)	525-600 g/dm <sup>3</sup>
kwask ortoborowy	roztwór nasycony
zwilżacz	pożądany

Kwas borowy dodaje się do elektrolitu w nadmiarze i roztwór podgrzewa do temperatury 60°C w celu uzyskania roztworu nasyconego w tej temperaturze. Następnie kąpiel studzi się do temperatury otoczenia i po pewnym czasie oddziela nierozpuszczoną i wykrystalizowaną część kwasu ortoborowego.

Do niklowania tamponowego stosować można również kąpiele oparte na siarczanie(VI) niklu(II). Kąpiel siarczanowa stosowana w metodzie tamponowej różni się jednak znacznie od kąpeli klasycznej typu Watts'a. Do pokrywania tamponowego stosuje się np. kąpiel stanowiącą roztwór siarczanu(VI) niklu(II) (siedmiowodnego) o stężeniu 400 g/dm<sup>3</sup>, zakwaszonego kwasem octowym do pH = 1,8. Sporządzoną w ten sposób kąpiel należy dokładnie przefiltrować.

### 8.2.3. Cynkowanie

Do galwanicznego osadzania cynku metodą tamponową stosować można zarówno alkaliczną kąpiel cyjankową, jak i kwaśną kąpiel opartą na fluoroboranach. I tak, proces cynkowania tamponowego w kąpeli cyjankowej wykonać można stosując na przykład kąpiel o składzie:

cyjanek cynku(II)	60-75 g/dm <sup>3</sup>
cyjanek sodu	38-45 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek sodu	75-112 g/dm <sup>3</sup>

W tym przypadku stosuje się anodę z cynku, stali kwasoodpornej lub grafitu.

Do kąpeli o podanym składzie chemicznym wprowadzić można również dodatek blaskotwórczy (w celu otrzymania powłok błyszczących bezpośrednio w procesie pokrywania tamponowego).

### 8.3. Przebieg procesu galwanicznego osadzania powłok metalowych metodą tamponową

Przebieg procesu galwanicznego osadzania powłok metalowych metodą tamponową nie różni się w zasadzie od klasycznego procesu galwanicznego osadzania metali w wannach zabiegowych. Składa się on z sześciu zasadniczych operacji:

- oczyszczania wstępnego,
- maskowania,
- odtłuszczenia elektrolitycznego,
- aktywowania,
- nanoszenia podwarstwy (międzywarstwy),
- osadzania właściwej warstwy galwanicznej.

W każdym przypadku pierwsze trzy operacje procesu technologicznego są konieczne w celu wytworzenia powłoki galwanicznej dobrze przyczepnej

do metalu podłoża i o dobrych właściwościach zarówno chemicznych, jak i mechanicznych. Dwie następne operacje – aktywowanie i nanoszenie podwarstwy – zależą od materiału podłoża i rodzaju osadzanej powłoki.

### **8.3.1. Oczyszczanie wstępne**

Resztki starej powłoki galwanicznej (gdy prowadzona jest regeneracja przedmiotu), produkty korozji (rdza i zgorzelina), a także warstwy nalotowe usunąć można na drodze mechanicznej, poprzez obróbkę szczotką z drutu stalowego, obróbkę papierem ściernym, a najlepiej poprzez obróbkę strumieniowo-ścierną (dawniej zwaną piaskowaniem).

### **8.3.2. Maskowanie**

W procesie tamponowego osadzania metali nie można uzyskać wyraźnie zarysowanych linii ograniczających powierzchnię pokrywaną galwanicznie powłoką metalową bez zastosowania specjalnego maskowania. W większości wypadków wystarczy wtedy ograniczenie pokrywanego pola poprzez zaklejenie miejsc chronionych specjalną samoprzylepną taśmą maskującą (z tworzywa sztucznego odpornego na działanie chemikaliów).

Do maskowania stosować można również woski, a także specjalne lakiery chemoodporne.

### **8.3.3. Odtłuszczenie elektrolityczne**

Wprawdzie powierzchnię przeznaczoną do galwanicznej obróbki tamponowej można odtłuścić tylko chemicznie (przede wszystkim w przypadku, gdy była ona uprzednio poddana obróbce strumieniowo-ściernej), stosując na przykład zawiesinę wapna wiedeńskiego czy tlenku glinowego w wodzie, jednak dobrze jest powierzchnię tę (zwłaszcza, jeśli znajdują się na niej odciski palców) odtłuścić elektrolitycznie metodą tamponową.

Podczas gdy do elektrolitycznego odtłuszczenia w klasycznej metodzie zanurzeniowej (wannowej) stosuje się kąpiele o różnym składzie chemicznym, przy

obróbce tamponowej – w zależności od rodzaju odtłuszczonego metalu (bardziej aktywnie działający roztwór dla stali, średnio – dla miedzi i mosiądzu, słabo – dla metali lekkich) – stosuje się tylko jeden typ kąpieli do wszystkich metali. Zmienia się tylko przykładane napięcie i czas obróbki.

Podczas elektrolitycznego odtłuszczenia małych powierzchni stalowych stosuje się w metodzie tamponowej napięcie od 10 do 20V, w czasie od 30 do 60 sekund. Do miedzi i mosiądzu wystarczy w czasie od 15 do 30 sekund przyłożyć do układu napięcie w granicach od 10 do 20 V, natomiast aluminium odtłuszcza się w czasie tylko od 5 do 10 sekund przy napięciu nieprzekraczającym 12 V.

Podane parametry procesu odtłuszczenia stosuje się wówczas, gdy 20 do 40% oczyszczonej powierzchni styka się z otuliną anodową (tamponem). Większe powierzchnie wymagają większej powierzchni tamponu, aby zapewnić dobry kontakt. W żadnym przypadku bezpośredni kontakt pomiędzy tamponem i powierzchnią przedmiotu przy elektrolitycznym odtłuszczeniu (a także przy aktywowaniu elektrolitycznym) nie może być mniejszy niż 20% powierzchni odtłuszczonego przedmiotu.

Podobnie, jak w metodzie klasycznej, odtłuszczany przedmiot jest tylko wtedy dobrze oczyszczony, kiedy podczas opłukiwania powierzchni woda spływa równomiernie, bez tworzenia kropeł.

#### **8.3.4. Aktywowanie**

Chemiczne (bezprądowe) aktywowanie zalecane jest jedynie przy nanoszeniu bardzo cienkich powłok. Przedmioty, na których powierzchni nanosi się metodą tamponową grubsze powłoki, wykazujące rozciągające naprężenia wewnętrzne, a które ponadto pracować będą na ścieranie, muszą być w każdym przypadku aktywowane elektrolitycznie.

##### ***Miedź i stopy miedzi***

W większości przypadków nie jest konieczne stosowanie specjalnych metod aktywowania powierzchni miedzi i mosiądzu. Niekiedy nawet, po mechanicznym oczyszczeniu i dokładnym odtłuszczeniu elektrochemicznym oraz starannym

opłukaniu, można przeprowadzić na tych metalach bezpośrednio osadzanie powłok galwanicznych metodą tamponową.

W przypadku osadzania powłok galwanicznych przy zastosowaniu kąpeli alkalicznych, w tym także cyjankowych, dobrze jest jednak powierzchnię miedzi i mosiądzu zaktywować 3% roztworem kwasu siarkowego(VI) oraz starannie wypłukać.

W szczególnych przypadkach, gdy powłokę galwaniczną (np. niklową) osadzać się będzie w kąpeli fluoroboranowej, wskazane jest przetarcie przed tym procesem powierzchni miedzi i mosiądzu 10% roztworem kwasu fluoroborowego. Podobnie, gdy proces galwaniczny prowadzony będzie metodą tamponową przy zastosowaniu kąpeli sulfaminianowej dobrą przyczepność powłoki galwanicznej uzyska się po przetarciu powierzchni 10% roztworem kwasu amidosulfonowego. W dwóch ostatnich przypadkach można bezpośrednio po aktywowaniu prowadzić obróbkę galwaniczną (nawet bez międzyoperacyjnego płukania).

Tylko wtedy, gdy powłoki galwaniczne (osadzone na miedzi i mosiądzu metodą tamponową) muszą charakteryzować się zwiększoną odpornością na ścieranie, należy – po elektrochemicznym odtłuszczeniu – powierzchnię tych metali aktywować elektrochemicznie w kwaśnym roztworze.

### ***Stale węglowe i niskostopowe***

Podobnie jak w przypadku miedzi i mosiądzu, nie jest konieczne aktywowanie stali węglowych i niskostopowych w przypadku, gdy ich powierzchnia była poddawana obróbce mechanicznej, np. strumieniowo-ściernej, bezpośrednio przed tamponowym procesem galwanicznym. W celu zwiększenia przyczepności dobrze jest jednak omawiane gatunki stali zaktywować w słabym roztworze (3-5%) kwasu chlorowodorowego, a następnie dobrze wypłukać. Jednak celem wytworzenia powłoki galwanicznej odpornej na ścieranie, należy przed nałożeniem właściwej powłoki metalowej przedmioty stalowe poniklować metodą tamponową. Podwarstwy niklowej nie stosuje się wtedy, kiedy zasadniczą powłoką metalową będzie pokrycie cynkowe, kadmowe lub cynowe.

### ***Stale wysokowęglowe***

Stale zawierające więcej niż 0,5% węgla należy – po elektrolitycznym odtłuszczeniu i opłukaniu – aktywować elektrolitycznie w kwaśnym roztworze





14. Naprawa miejsc niepokrytych warstwą złota. Fot. S. Safarzyński

z przełączeniem kierunku prądu. Powstaje jednak wtedy na powierzchni aktywowanego przedmiotu szary lub czarny osad potrawienny, który przed obróbką galwaniczną należy usunąć mechanicznie przez przetarcie tej powierzchni zawieszoną pumeksu w wodzie i dokładne wypłukanie.

***Stale nierdzewne i kwasoodporne (chromowe, niklowe i chromoniklowe)***

Stale nierdzewne i kwasoodporne wymagają specjalnej obróbki przygotowawczej przed właściwym procesem galwanicznym. Dobre wyniki uzyskuje się w tym przypadku stosując aktywującą kąpiel chlorkową do osadzania bardzo cienkich powłok niklowych o doskonałej przyczepności do metalu podłoża. Przedmiot stalowy poddaje się w pierwszym etapie obróbce anodowej przy napięciu 6 V. Pręt galwaniczny należy wtedy dość intensywnie przesuwać po powierzchni poddawanej obróbce anodowej, pamiętając przy tym o dopływie wystarczającej

ilości elektrolitu. Podczas obróbki powierzchnia powinna być na tyle mała, aby cały proces aktywowania anodowego można było przeprowadzić w ciągu 30 sekund. Następnie, w drugim etapie, przełącza się kierunek prądu i powierzchnię poddaje szybko katodowej obróbce, podczas której na powierzchni osadza się cienka powłoka niklowa. Na koniec płucze się poniklowaną powierzchnię dużą ilością wody, nie dopuszczając do jej wyschnięcia przed właściwym procesem galwanicznym.

### 8.3.5. Nanoszenie podwarstwy

Galwaniczne powłoki metalowe, służące jedynie do ochrony metalu podłoża przed korozją (np. cynkowe czy kadmowe), nie wymagają z reguły stosowania żadnej podwarstwy. Ich przyczepność do stali węglowych nie budzi na ogół zastrzeżeń. W wielu przypadkach jednak wytwarzanie podwarstwy galwanicznej ma na celu nie tylko polepszenie przyczepności zasadniczej powłoki metalowej, ale służy na przykład zapobieżeniu jedno- czy dwukierunkowej dyfuzji metali podłoża i powłoki. Podwarstwę wytwarza się często również po to, aby zapobiec agresywnemu oddziaływaniu elektrolitu do osadzania zasadniczej warstwy metalowej na metal podłoża.

Dla poszczególnych metali podłoża przewiduje się następujące podwarstwy:

#### *Miedź i jej stopy*

Przed osadzeniem powłoki złotej na miedzi, mosiądzu, brązie stosuje się podwarstwę niklu albo rodow. Zadaniem tej podwarstwy nie jest w tym przypadku tylko zapewnienie dobrej przyczepności powłoki złotej do tych metali, ale zapobieżenie dyfuzji miedzi do złota (proces ten przebiega nawet w temperaturze otoczenia), przez co zostaje znacznie przedłużona żywotność powłoki złotej (nie zmienia barwy w czasie eksploatacji).

Przed osadzeniem powłoki rodowej na miedzi i jej stopach konieczne jest pokrycie tych metali cienką podwarstwą złota lub niklu. Zapobiega się w ten sposób atakowaniu podłoża miedziowego przez bardzo kwaśną kąpiel do rodowania. Problem ten jest niezwykle istotny, bowiem kąpiel rodowa jest wyjątkowo czuła na zanieczyszczenia jonami metali obcych (nawet w stężeniach miligramowych).

Elektrolit ten nie jest jedynie wrażliwy na zanieczyszczenia niklem (w granicach nieprzekraczających stężenia  $1 \text{ g/dm}^3$  niklu).

Przed procesem srebrzenia miedzi i jej stopów należy osadzić podpowłokę złota albo palladu, względnie przeprowadzić wstępne srebrzenie w rozcieńczonej kąpeli, tj. kąpeli zawierającej niskie stężenie srebra i duże stężenie wolnego cyjanku.

### ***Stal***

Przedmioty stalowe przed osadzeniem na ich powierzchni grubszej powłoki miedzianej w kąpeli kwaśnej muszą być wstępnie pomiedziowane w alkalicznej kąpeli (np. cyjankowej) lub wstępnie poniklowane w celu zapewnienia dobrej przyczepności warstwy miedzi do metalu podłoża. Wstępne niklowanie lub kobaltowanie stali polepsza przyczepność do podłoża także innych powłok galwanicznych.

Aby zapewnić dobrą przyczepność powłok galwanicznych do stali nierdzewnych i kwasoodpornych, powierzchnia tych stali szlachetnych powinna być wstępnie pokryta cienką powłoką niklową z bardzo kwaśnej kąpeli chlorkowej o właściwościach aktywujących.

Żeliwo i staliwo poddaje się najpierw niklowaniu, w słaboalkalicznej kąpeli do niklowania, a dopiero w następnym etapie pokrywa powłoką galwaniczną w dowolnej kąpeli kwaśnej. W przeciwnym przypadku resztki kwaśnego elektrolitu, uwięzione w porach, mogą wywołać powstawanie wykwitów z tych porów (korozję podłoża).

### ***Cynk, kadm, spoiwa cynowo-ołowiowe***

Również te metale wymagają nałożenia pierwszej warstwy galwanicznej w słaboalkalicznej lub neutralnej kąpeli, przed właściwym procesem galwanicznym prowadzonym w kąpeli kwaśnej.

## **8.3.6. Osadzanie właściwej warstwy galwanicznej**

Podstawy procesu elektrolitycznego wydzielania powłok metalowych metodą tamponową nie różnią się od podstaw procesu osadzania powłok galwanicznych

w wannie, w roztworach elektrolitów. Z tego też względu wskazane jest posiadanie przez prowadzącego proces tamponowy doświadczenia z zakresu klasycznej galwanotechniki. Specyfika tamponowego osadzania powłok galwanicznych wymaga jednak przestrzegania szeregu dodatkowych warunków.

Przy ręcznym pokrywaniu tamponowym powierzchnia anody powinna stanowić około jednej trzeciej powierzchni pokrywanej metalem. Kształt anody powinien być mniej więcej dopasowany do kształtu powierzchni pokrywanego przedmiotu. I tak, cylindryczne anody polecane są do zakrzywionych powierzchni bądź w przypadku, gdy stosuje się niskie gęstości prądu. Do pokrywania powierzchni wałków stosuje się anody wklęsłe. Płaskie anody natomiast polecane są przy tamponowym osadzaniu metali na powierzchniach płaskich lub lekko zakrzywionych. Półokrągłych anod używa się do pokrywania wewnętrznych powierzchni korpusów i panewek.

Po nasączeniu tamponu elektrolitem, proces ręcznego pokrywania tamponowego prowadzi się przez około 25 sekund, następnie pręt galwaniczny (tampon) nasącza się ponownie elektrolitem i proces galwaniczny prowadzi się przez kolejnych 25 sekund itd. Nasączenie tamponu, np. poprzez maczanie pręta galwanicznego w małym naczyniu z elektrolitem, nie powinno trwać dłużej niż 5 sekund.

Pręt galwaniczny nie może być za mocno dociskany do powierzchni przedmiotu, aby elektrolit nie wyciekał zbyt silnie z tamponu, powodując jego szybkie przesuszenie, co może powodować przypalanie powłoki.

Ważna jest również szybkość przesuwania pręta galwanicznego po powierzchni przedmiotu: jeśli przesuwanie to będzie za wolne, osadzać się będzie chropowata i grubokrystaliczna powłoka, gdy szybkość przesuwu pręta galwanicznego będzie za duża – wydajność prądowa i szybkość osadzania powłoki ulegną dość szybkiemu obniżeniu.

Natężenie prądu podczas tamponowego osadzania metali zmienia się w zależności od stopnia nasycenia tamponu elektrolitem, a także od wielkości powierzchni kontaktowej otuliny anodowej z powierzchnią przedmiotu. Ponieważ natężenie to zmieniać się może w granicach od zera do określonego maksimum, należy przy tamponowym osadzaniu kierować się przede wszystkim wysokością napięcia. Na ogół przy tamponowym wydzielaniu metali stosuje się napięcie

w granicach od 8 do 30 V (w zależności od rodzaju elektrolitu oraz temperatury pracy kąpeli).

Należy zwrócić uwagę jeszcze na to, by elektrolit z naczynia, w którym maczano pręt galwaniczny, nigdy nie był zlewany po zakończeniu procesu do pojemnika ze świeżą kąpielą. Zlewkami tymi można bowiem zanieczyścić podstawową masę kąpeli. Świeżo sporządzona kąpiel powinna być ponadto przechowywana w szczelnie zamkniętym naczyniu szklanym lub z tworzywa sztucznego, aby nie miała kontaktu z powietrzem.

## **9. Nakładanie dekoracyjnych powłok metalowych metodą bezprądową**

Bezprądowe metody osadzania powłok metalowych, tj. bez użycia zewnętrznego źródła prądu, mają w praktyce mniejsze zastosowanie niż metody elektrolityczne. Uzupełniają one jednak w niektórych przypadkach procesy galwaniczne, zwłaszcza wtedy, gdy celem jest uzyskanie na przykład tylko bardzo cienkich powłok dekoracyjnych względnie powłok o bardzo równomiernej grubości.

Bezprądowe osadzanie powłok metalowych wykonać można jedną z następujących metod:

- pokrywania w wyniku reakcji wymiany chemicznej,
- pokrywania kontaktowego,
- pokrywania w wyniku redukcji chemicznej,
- pokrywania katalitycznego.

### **9.1. Podstawy procesu**

#### **9.1.1. Pokrywanie metodą reakcji wymiany chemicznej**

Pokrywanie metodą reakcji wymiany chemicznej oparte jest na powszechnie znanym zjawisku, zgodnie z którym metale bardziej elektroujemne (mniej szlachetne) wypierają z roztworu metale bardziej elektrododatnie (bardziej szlachetne).

Każdy metal zanurzony w roztworze własnych jonów ma określony potencjał elektrodowy. Jeśli metal zanurzony został do roztworu swoich jonów o stężeniu molowym równym jedności, to potencjał takiej elektrody nosi nazwę potencjału normalnego. Uporządkowanie normalnych potencjałów elektrodowych metali według ich wzrastających wartości liczbowych nosi nazwę szeregu napięciowego metali.

Dawniej potencjał metalu nazywano obrazowo jego prężnością roztwórczą; im większą ma ona wartość elektroujemną, tym większa jest skłonność metalu do rozpuszczania się. I tak, silnie elektroujemne metale, jak potas, sód, wapń, rozpuszczają się spontanicznie w wodzie, przechodząc w stan jonowy. Natomiast elektrododatnie metale, jak miedź, srebro, złoto, rozpuszczają się dopiero w silnie utleniających kwasach.

Każdy metal stojący wyżej w szeregu napięciowym wypiera metal stojący poniżej w tym układzie. Różnica potencjału jest tym większa, im dalej od siebie znajdują się te metale.

Zgodnie z szeregiem napięciowym żelazo wypiera miedź z roztworu siarczynu miedziowego, natomiast równoważna ilość żelaza przechodzi do roztworu. Cynk wypiera miedź, srebro i złoto z roztworów ich soli itd.

Prawidłowo prowadzony proces pokrywania metodą reakcji wymiany chemicznej prowadzić powinien do utworzenia na zanurzonym przedmiocie bardzo cienkiej warstewki metalu, przy czym proces powinien zostać zahamowany, gdy zanurzony metal zostanie całkowicie pokryty szczelną powłoką.

Przez dłuższe przetrzymanie przedmiotu w roztworze nie uzyska się grubszej powłoki, przeciwnie, na powierzchni pokrycia pojawić się mogą smugi i plamy, pogorszyć może się przyczepność do metalu podłoża.

Szybkość pokrywania zależy od stężenia soli metalu osadzanego w roztworze, temperatury oraz różnicy potencjałów w szeregu napięciowym metalu pokrywającego i pokrywającego. Struktura osadzanego metalu zależy od szybkości osadzania oraz intensywności mieszania kąpieli podczas procesu. Metal wydzielając się może w postaci zwartej powłoki, wydzielając się może jednak również w postaci gąbczastej lub proszkowej. Należy zaznaczyć, że przy bardzo dużych odległościach w szeregu napięciowym metali pokrywanych i pokrywających, tj. gdy szybkość osadzania powłoki jest bardzo duża (np. cynk i srebro), nawet przy bardzo

małych stężeniach soli metalu osadzanego i intensywnym mieszaniu kąpielii nie udaje się uzyskać prawidłowej powłoki. Dlatego proces pokrywania przez wymianę stosuje się z reguły do metali o niewielkiej różnicy potencjałów, tj. takich, których w szeregu napięciowym nie dzieli zbyt duża odległość (np. cyna – żelazo, nikiel – żelazo itp.).

W praktyce, celem stabilizacji procesu, stosuje się roztwory soli podwójnych, względnie kompleksowych osadzanych metali.

Proces pokrywania metodą reakcji wymiany prowadzić można w temperaturze otoczenia, ewentualnie w temperaturach podwyższonych, niekiedy w temperaturze wrzenia kąpielii. Zależy to w dużej mierze od składu roztworu. Powłoki osadzane w podwyższonych temperaturach są na ogół dobrze przyczepne, błyszczące i o czystości chemicznej wyższej niż osadzane w kąpielach, w których pracować można tylko w niskich temperaturach.

Powłoki wydzielane metodą reakcji wymiany osadzać można również przez pocieranie powierzchni metalu pokrywanego tamponem zwilżonym roztworem zawierającym sól metalu osadzanego. Mechaniczne pocieranie powierzchni podczas tworzenia się powłoki ułatwia uzyskiwanie błyszczącej powłoki, dobrze przyczepnej do powierzchni metalu pokrywanego.

Niekiedy, osadzając powłokę metalową metodą reakcji wymiany chemicznej, stosuje się specjalną papkę (pastę) nasiąkniętą roztworem zawierającym sól metalu wydzielanego. Papką tą pokrywa się całą powierzchnię metalu i następnie dość intensywnie pociera nią pokrywany przedmiot.

### 9.1.2. Pokrywanie kontaktowe

Pokrywanie przedmiotów metalowych powłoką dekoracyjną na drodze kontaktowej jest w istocie pokrywaniem galwanicznym, przy czym źródłem prądu nie jest prostownik, prądnica czy akumulator, lecz ogniwo galwaniczne powstające w wyniku zanurzenia w roztworze dwóch metali stykających się ze sobą. Przedmiot pokrywany jest wtedy katodą i uzyskuje powłokę z metalu, którego jony znajdują się w roztworze, drugi zaś z zasady cynk lub glin (aluminium) stanowi anodę i rozpuszcza się, przechodząc w stan jonowy. Warunkiem osadzenia się powłoki na przedmiocie pokrywanym jest jego kontakt w roztworze z anodą cynkową lub aluminiową.

W celu uzyskania stabilności procesu, oba obszary – anodowy i katodowy – rozdziela się porowatą diafragmą, przy czym jako anolitu używa się prostej soli przewodzącej, np. soli kuchennej, a jako katolitu – roztworu odpowiedniej soli metalu wydzielanego na pokrywany przedmiocie.

Kontakt pomiędzy obu elektrodami, tj. anodą cynkową czy aluminiową zanurzoną w anolocie i metalem pokrywany zanurzonym w katolicie, można zapewnić poprzez ich zwarcie przewodem metalowym (na zewnątrz naczynia).

Metall kontaktowy może mieć również postać proszku wprowadzanego do pasty opisanej w poprzednim punkcie niniejszego rozdziału. Pastę nakłada się na pokrywany przedmiot i pociera nią powierzchnię metalu w celu wytworzenia powłoki. Metoda ta pozwala na bardziej równomierne nałożenie warstwy metalowej na powierzchni przedmiotów o złożonych kształtach. Zaletą opisanej metody jest to, że przy jej pomocy można pokrywać powierzchnie dużych przedmiotów, względnie tylko fragmenty obiektów.

### 9.1.3. Pokrywanie w wyniku redukcji chemicznej

Pokrywanie w wyniku redukcji chemicznej odbywa się całkowicie bez udziału prądu elektrycznego, a przyczyną powodującą przejście metalu z postaci związanej (w związku chemicznym) w postać metaliczną jest substancja chemiczna o właściwościach redukujących (zazwyczaj reduktor organiczny).

Ponieważ redukcja chemiczna metali z prostych jonów odbywa się z reguły bardzo szybko (przez co nie można otrzymać prawidłowych pokryć), pokrywanie przedmiotów powłokami metalowymi w wyniku zastosowania redukcji chemicznej odbywa się przeważnie z roztworów kompleksowych związków wydzielanych metali.

Reakcja redukcji rozpoczyna się w momencie dodania do kąpieli reduktora i przebiega w całej masie roztworu, ale tylko pewna część wydzielanego metalu osadza się w postaci powłoki na pokrywany przedmiocie. Jest to więc metoda nieekonomiczna, powodująca większe zużycie materiałów, niż jest to niezbędne do wytworzenia powłoki.

Metoda pokrywania w wyniku redukcji chemicznej znalazła praktyczne zastosowanie do srebrzenia nieprzewodników (szkła, ceramiki, tworzyw



sztucznych), nie ma bowiem dotychczas innych sposobów osadzania powłok srebrnych na tych materiałach.

Wytwarzanie powłok srebrnych przez redukcję chemiczną prowadzi się dzisiaj w skali przemysłowej przeważnie metodą pistoletową. W metodzie tej roztwór zawierający związki srebra miesza się z roztworem reduktora w dyszy pistoletu, po czym mieszanina jest wyrzucana wraz ze strumieniem powietrza na powierzchnię srebrzoną.

Przy małej produkcji (zwłaszcza przy wytwarzaniu jednostkowym) stosować można również metodę kuwetową (zwaną również wannową, kąpielową lub kołyskową). Przedmiot metalizowany umieszcza się wówczas w niemetalowym lub emaliowanym naczyniu i następnie wylewa świeżo sporządzone roztwory – srebrzący i redukujący – na powierzchnię srebrzonego przedmiotu.

#### **9.1.4. Pokrywanie katalityczne (autokatalityczne)**

Szczególnością odmianną pokrywania przez redukcję chemiczną jest pokrywanie katalityczne. Zasadnicza różnica polega na tym, że redukowany metal nie wydziela się wtedy w całej objętości roztworu, a jedynie osadza na powierzchni pokrywanego przedmiotu. Jeśli katalizatorem reakcji jest również metal pokrywający, to wtedy możliwy jest dalszy bieg procesu osadzania powłoki, po szczelnym pokryciu tą powłoką metalu pokrywającego. Reakcja redukcji następuje wówczas w wyniku autokatalizy, w wyniku czego otrzymać można powłoki metalowe o dowolnej grubości, zależnej tylko od czasu trwania procesu osadzania.

Podobnie jak przy pokrywaniu przez redukcję chemiczną, również proces autokatalitycznego pokrywania przedmiotów metalowych prowadzi się z reguły w roztworach soli kompleksowych osadzanego metalu. W zależności od trwałości tych związków kompleksowych, a także potencjału redukcyjnego reduktora, pokrywanie odbywa się z większą lub mniejszą szybkością (oczywiście odgrywają w tym procesie rolę również i inne czynniki, jak na przykład pH kąpeli, wzajemny stosunek stężeń metalu i reduktora w kąpeli oraz temperatura kąpeli).

## 9.2. Bezprądowe (chemiczne) miedziowanie

### 9.2.1. Osadzanie miedzi w wyniku reakcji wymiany chemicznej

Miedziowaniu poprzez wymianę poddaje się na ogół przedmioty stalowe i to wyłącznie w celach dekoracyjnych. Najprostszym sposobem pokrycia stali (żelaza) bardzo cienką powłoką miedzianą jest zanurzenie stalowego przedmiotu, uprzednio odtłuszczonego, w roztworze:

siarczan miedzi(II) (pięciowodny)	50 g/dm <sup>3</sup>
amoniak (25% roztwór wodny)	50 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>
kwas winowy	4 g/dm <sup>3</sup>

Otrzymać można w tym przypadku błyszczące powłoki miedziane, przewyższające pod względem jakości powłoki uzyskiwane w kąpeli siarczanowej.

Omówioną kąpiel sporządza się przez rozpuszczenie w wodzie siarczanu miedziowego, następnie dodanie amoniaku w celu wytworzenia amminowego kompleksu miedzi(II), a na końcu kwasu winowego do słabokwaśnej wartości pH roztworu.

Podobnie jak przy miedziowaniu w kąpeli siarczanowej, również w omawianej kąpeli nie należy przetrzymywać przedmiotów. Gdy powłoka miedziana pokryje obiekty całkowicie, należy je natychmiast wyjąć i wypłukać.

Również do małych przedmiotów, wytwarzanych w skali masowej, stosować można omówioną kąpiel. W tym celu czyste (bezżywiczne) trociny nasąca się roztworem i razem z przedmiotami stalowymi poddaje obróbce w drewnianym bębnie. Proces prowadzi się przez 30 minut, stosując dość wolne obroty bębna. Następnie na sicie oddziela się pomiedziowane przedmioty od trocin, płucze i suszy. Są one błyszczące, bowiem przy tak prowadzonej obróbce następuje jednocześnie osadzanie i polerowanie powłoki. Nieco grubsze powłoki miedziane uzyskać można w kąpeli wersenianowej o składzie:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	37,5 g/dm <sup>3</sup>
wersenian czterosodowy	87,5 g/dm <sup>3</sup>

Dobrze odtłuszczone, wytrawione i zaktywowane przedmioty stalowe zanurza się w tej kąpielu przy intensywnym mieszaniu na czas od 1 do 10 minut. Również temperaturę roztworu stosować można w szerokich granicach od 20 do 50°C.

Proces miedziowania w kąpielach o podanych składach można wykonywać również poprzez pocieranie powierzchni tamponem zwilżonym kąpielą.

### 9.2.2. Osadzanie miedzi metodą kontaktową

Do kontaktowego miedziowania nadają się doskonale kompleksowe sole miedziowe. W procesie tym stosuje się zarówno roztwory kwaśne, jak i alkaliczne.

Miedziowanie kontaktowe umożliwia uzyskanie powłok miedzianych na wyrobach stalowych o niezłej przyczepności. Przygotowane do pokrycia wyroby wysypuje się do bębna z kawałkami aluminium lub cynku i prowadzi proces w temperaturze otoczenia, w czasie od kilku do kilkudziesięciu minut, w zależności od stosowanej kąpeli.

Kwaśna kąpiel do miedziowania kontaktowego ma skład następujący:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	150 g/dm <sup>3</sup>
glioksal	20 g/dm <sup>3</sup>
kwas cytrynowy	10 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI)	20 g/dm <sup>3</sup>

Czas zanurzenia – około 2 minut.

Powłoki miedziane na stali uzyskuje się również w kąpeli alkalicznej:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	75 g/dm <sup>3</sup>
winian sodowo-potasowy (sól Seignette'a)	375 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek sodowy	200 g/dm <sup>3</sup>

Czas zanurzenia – od 15 do 120 minut.

W metodzie kontaktowej stosować można również proces miedziowania poprzez pocieranie powierzchni bawełnianym tamponem.

Dobrze jest w tym celu zmieszać alkaliczny roztwór do miedziowania z białym tonem (na przykład kredą) i sporządzoną papkę nanosić tamponem na pokrywającą powierzchnię. Wilgotny tampon posypuje się następnie pyłem cynkowym lub aluminiumowym i intensywnie pociera powierzchnię przedmiotu. Proces prowadzić należy tak długo, aż uzyska się pożądaný efekt. W wyniku pocierania powłoka uzyskuje piękny połysk.

Również na żeliwie można poprzez pocieranie uzyskać powłokę miedzianą dobrej jakości. W tym celu drobno sproszkowany kwas winowy zwilża się roztworem siarczanu miedziowego i powstałą papką pociera powierzchnię przedmiotu przy pomocy twardej szczotki szczeciniastej.

### 9.2.3. Osadzanie miedzi na drodze katalitycznej

Miedziowanie katalityczne jest stosowane do pokrywania nieprzewodników w celu nadania ich powierzchni własności przewodzenia prądu elektrycznego, co umożliwia dalsze osadzanie powłok za pomocą prądu elektrycznego, tj. pokrywanie galwaniczne. Powierzchnia nieprzewodnika musi być uprzednio uczulona i zaktywowana przez osadzenie na niej drobnych ilości katalizatora, którym może być na przykład pallad.

Jak już zaznaczono, aktywowanie ma na celu osadzenie drobnych ilości metalu szlachetnego na powierzchni przedmiotu w miejscach, w których poprzednio zostały zaadsorbowane jony cynawe. Wydzielony metal szlachetny jest katalizatorem w następnym procesie, tj. podczas chemicznego (katalitycznego) miedziowania.

Do aktywowania najczęściej stosuje się roztwory zawierające sole palladu, np. roztwór o składzie:

## KONSERWACJA PROFILAKTYCZNA...

chlorek palladu(III), czysty	0,2 g/dm <sup>3</sup>
kwas chlorowodorowy, czysty (d=1,19)	10 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

Po aktywacji przedmioty płucze się najpierw w wodzie destylowanej, a następnie – bardzo starannie – w zimnej wodzie bieżącej przez co najmniej 1 minutę.

Dokładnie wypłukane przedmioty przenosi się następnie do kąpeli do chemicznego (katalitycznego) miedziowania. Przykładem takiej kąpeli może być:

roztwór A:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	35 g/dm <sup>3</sup>
winian sodowo-potasowy (sól Seignette'a)	170 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek sodu	50 g/dm <sup>3</sup>

roztwór B:

formaldehyd	40% roztwór
-------------	-------------

Do użytku bierze się 5 części objętościowych roztworu A i 1 część objętościową roztworu B. Miedziowanie prowadzi się w temperaturze otoczenia, a czas zanurzenia wynosi 15-30 minut. Kąpiel ta pracować może również po rozcieńczeniu wodą w stosunku od 1:1 do 1:3.

Do miedziowania katalitycznego stosować można również kwaśną kąpiel, pracującą w podwyższonej temperaturze (80°C), a w której reduktorem jest podfosforyn sodu. Kąpiel ta nadaje się jednak tylko do procesu natryskowego. Proces redukcji miedzi podfosforynem przebiega na powierzchni pokrywanego przedmiotu, po zmieszaniu się roztworów A i B, tryskających z osobnych dysz pistoletu do chemicznego metalizowania. Skład kąpeli:

roztwór A:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	35 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy (VI) (d=1,84)	50 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

roztwór B:

podfosforyn sodu (jednowodny)	50 g/dm <sup>3</sup>
-------------------------------	----------------------

Stosuje się 2 części objętościowe roztworu A i 1 część objętościową roztworu B.

Wadą kąpeli do katalitycznego miedziowania jest ich mała stabilność.

### 9.3. Bezprądowe (chemiczne) nikłowanie

#### 9.3.1. Osadzanie niklu w wyniku reakcji wymiany chemicznej

W procesie nikłowania poprzez wymianę chemiczną uzyskać można bardzo cienkie powłoki niklowe na stali (około 0,1 mikrona). Odtłuszczone, wytrawione i zaktywowane przedmioty stalowe zanurza się w kąpeli o składzie:

chlerek niklu(II) (sześciowodny)	600 g/dm <sup>3</sup>
kwas ortoborowy	30 g/dm <sup>3</sup>

i prowadzi proces nikłowania przy następujących parametrach:

pH kąpeli	3,5-4,5
temperatura	80°C
mieszanie	umiarkowane

Kąpiel ta może mieć również zastosowanie przemysłowe. Mimo że z czasem ubożeje w jony niklowe, a wzbogaca się w jony żelazawe, to możliwa jest jej regeneracja. Polega ona na wytrąceniu (przy odpowiednim pH) zasadowego węglanu żelaza(III) węglanem niklu(II). Zasadowy węglan żelaza(III) odfiltrowuje się.

### 9.3.2. Osadzanie niklu metodą kontaktową

W kontakcie z cynkiem lub aluminium można osadzić cienką powłokę niklową na stali w kąpeli o następującym składzie:

siarczan(VI) niklawo(II)-amonowy	320 g/dm <sup>3</sup>
kwasy cytrynowy	15 g/dm <sup>3</sup>
chlorek amonu	65 g/dm <sup>3</sup>

w temperaturze około 100°C.

Przy dużych przedmiotach, gdy zachodzi konieczność uzupełnienia powłoki niklowej na niektórych tylko fragmentach powierzchni, stosować można metodę tamponową. Należy jednak wówczas (przy przedmiotach stalowych) odkryte fragmenty powierzchni pokryć uprzednio warstewką miedzi, również metodą chemiczną, poprzez pocieranie powierzchni tamponem bawełnianym zwilżonym kąpielą do miedziowania. W kąpeli do niklowania o składzie:

chlorek niklu(II)	60 g/dm <sup>3</sup>
chlorek cyny(II)	30 g/dm <sup>3</sup>
chlorek żelaza(II)	10 g/dm <sup>3</sup>

lekką zakwaszoną kwasem siarkowym(VI), można przeprowadzić niklowanie metodą tamponową w kontakcie z cynkiem. Na tampon bawełniany, zwilżony kąpielą o podanym składzie, nanosi się wtedy nieco pyłu cynkowego i dość intensywnie pociera pokrywany fragment powierzchni. Proces prowadzi się aż do uzyskania powłoki niklowej o żądanej jakości.

### 9.3.3. Osadzanie niklu na drodze katalitycznej

Osadzanie powłoki niklowej na drodze katalitycznej następuje w wyniku redukującego działania na jony nikławe kwasu podfosforowego lub jego soli – podfosforynów. Na powierzchni pokrywanego metalu, który musi być katalizatorem procesu niklowania (katalizatorem takim są przede wszystkim metale grupy żelaza: nikiel, kobalt i żelazo), następuje redukcja podfosforynu, w wyniku którego powstaje wodór *in statu nascendi*. Aktywna ta postać wodoru redukuje z kolei nikiel z postaci jonowej do metalicznej.

Redukujące działanie kwasu podfosforowego znane jest dość dawno. Już w połowie XIX w. zauważono redukujący wpływ podfosforynu na jony metali, jednak dopiero w latach czterdziestych ubiegłego wieku wykorzystano to zjawisko w procesie bezprądowego katalitycznego osadzania powłok niklowych.

Podobnie jak w procesie elektrolitycznym, podczas niklowania katalitycznego osiągnąć można powłoki nikłowe o dowolnej grubości, bowiem nikiel metaliczny jest również katalizatorem tego procesu (reakcja autokatalityczna).

W porównaniu z niklowaniem galwanicznym, niklowanie chemiczne ma szereg zalet. Przede wszystkim w procesie niklowania chemicznego osiąga się jednolitą warstwę o jednakowej grubości na wszystkich powierzchniach, nawet najbardziej nieregularnych, tzn. wszędzie tam, gdzie dociera kąpiel. W procesie niklowania katalitycznego uzyskuje się ponadto:

- doskonałą przyczepność warstwy do metalu podłoża,
- jednakową budowę i twardość warstwy, przy czym twardość ta może być zwiększona przez odpowiednią obróbkę cieplną,
- powłoki nikłowe o podwyższonej odporności na korozję,
- zdolność powłoki do samosmarowania się, która wynika z faktu, że warstwa nie składa się z czystego niklu, ale ze związku zawierającego 90-95% niklu.

Ma niklowanie chemiczne również szereg wad, z których należy wymienić:

- ograniczoną szybkość osadzania powłoki,
- wysoki koszt ich wytwarzania,
- konieczność częstej korektury kąpeli, bowiem w czasie procesu zmieniają się stosunki ilościowe poszczególnych składników kąpeli,



- nagromadzanie się produktów redukcji w kąpeli (fosforynów), co po pewnym czasie czyni ją niezdolną do dalszej eksploatacji.

Mimo tych mankamentów, proces niklowania katalitycznego w niektórych zastosowaniach okazuje się niezastąpiony.

Jak już wspomniano, podstawowym składnikiem kąpeli do niklowania katalitycznego jest – obok soli niklu(II) – podfosforyn sodu. Oprócz nich w skład kąpeli wchodzić powinny: czynnik kompleksujący jony niklu(II) oraz bufor (stabilizujący pH kąpeli).

Przykładem kwaśnej kąpeli do niklowania katalitycznego może być roztwór o składzie:

chlorek niklu(II)	50 g/dm <sup>3</sup>
podfosforyn sodu (jednowodny)	10 g/dm <sup>3</sup>
glikolen sodu	50 g/dm <sup>3</sup>

pracujący przy następujących parametrach:

temperatura	96-98°C
pH	4,6

Niklowanie katalityczne prowadzić można również w kąpielach alkalicznych. W kąpielach o pH w granicach 9,0-9,2 prowadzi się szczególnie chemiczne niklowanie aluminium i stopów glinu, glin jest bowiem również katalizatorem procesu niklowania chemicznego.

Na metalach, które są bardziej elektrododatnie od niklu i które nie katalizują procesu reakcji redukcji niklu, np. na miedzi i jej stopach (mosiądżach, brązach), proces niklowania dokonuje się przez krótkotrwały styk metalu pokrywanego z metalem katalizującym (np. z aluminium). Po wytworzeniu na powierzchni pierwszych zarodków niklu, dalsza reakcja przebiega samorzutnie na zasadzie autokatalizy.

Metoda chemicznego niklowania stanowi cenne uzupełnienie szeroko stosowanego niklowania galwanicznego, zwłaszcza tam, gdzie niklowanie elektrolityczne zawodzi (np. przy niklowaniu cienkich rur, otworów dysz, wyrobów silnie profilowanych) i gdzie nie ma możliwości stosowania bezpośredniej obróbki galwanicznej (pokrywanie aluminium i stopów glinu).

## **10. Nakładanie dekoracyjnych powłok metalowych metodą metalizacji natryskowej**

Natryskiwanie powłok metalowych na powierzchni przedmiotów z innego metalu, jego stopu lub tworzywa niemetalicznego (np. betonu) przeprowadzić można przy pomocy specjalnego aparatu, zwanego ze względu na kształt i sposób działania pistoletem metalizacyjnym.

Proces natryskiwania polega na stopieniu metalu w pistolecie metalizacyjnym, np. przy pomocy płomienia gazowego lub łuku elektrycznego, a następnie rozpylenie sprężonym powietrzem drobnych cząsteczek stopionego metalu na powierzchni natryskiwanej. Pod działaniem sprężonego powietrza każda cząsteczka metalu uzyskuje znaczną prędkość i z chwilą uderzenia o odpowiednio przygotowaną powierzchnię przylega do niej, stając się jedną z części składowych warstwy.

Powłoki otrzymywane metodą metalizacji natryskowej mają specyficzną, charakterystyczną dla nich budowę (strukturę). Składają się z małych cząsteczek o średnicy 0,01-0,3 mm, które z chwilą uderzenia o powierzchnię znajdują się w stanie ciekłym, a następnie ulegają spłaszczeniu i zestaleniu. Cząsteczki te (kropelki) połączone są ze sobą przez spieczenie, inne zaś są rozdzielone izolującymi je warstewkami tlenkowymi. Powłoki otrzymywane metodą metalizacji natryskowej są bardziej porowate niż tej samej grubości powłoki otrzymywane metodą galwaniczną lub ogniową.

Gęstość powłok metalowych uzyskanych metodą metalizacji natryskowej (osadzonych zarówno pistoletem gazowym, jak i elektrycznym) jest mniejsza niż litego metalu.

Metoda metalizacji natryskowej znalazła praktyczne zastosowanie w pierwszych latach XX w., kiedy to zbudowano pistolet przemysłowy, w którym drut, topiąc się w płomieniu gazowym, dostarczał materiału powłokowego. W pistolecie tym znajdował się już mechanizm przesuwu drutu, dzięki czemu proces natryskiwania mógł przebiegać w sposób ciągły, ilość metalu doprowadzana do pistoletu musi być bowiem równa ilości, jaką aparat może stopić i rozpylić.

### 10.1. Podstawy procesu natryskiwania cieplnego metali

Najczęściej stosowanym do dnia dzisiejszego pistoletem metalizacyjnym jest gazowy pistolet na drut. Proces metalizowania natryskowego przebiegający przy użyciu tego pistoletu podzielić można na trzy zasadnicze etapy:

- etap pierwszy to stopienie i rozpylenie metalu; trwa on od momentu, w którym rozpoczyna się podgrzewanie drutu, aż do chwili oderwania się cząstki metalu z końca drutu;
- drugim etapem jest lot cząsteczki; etap ten trwa od momentu oderwania się cząstki metalu do chwili zetknięcia się jej z natryskiwana powierzchnią,
- ostatnim (trzecim) etapem jest tworzenie się powłoki, co trwa od momentu zetknięcia się cząstki metalu z natryskiwana powierzchnią do momentu osiągnięcia przez powłokę temperatury otoczenia.

Czas trwania poszczególnych etapów jest różny. O ile zjawiska zachodzące w pierwszym i drugim etapie trwają bardzo krótko, rzędu  $10^{-3}$ , a nawet  $10^{-4}$  sekundy, to czas trwania trzeciego etapu zależy od rodzaju natryskiwane metalu i materiału podłoża oraz od warunków chłodzenia. Może on trwać do kilkudziesięciu minut. Zjawiska zachodzące podczas dwóch pierwszych etapów natryskiwania, tj. tworzenia się i lotu cząsteczki, decydują w dużej mierze o jakości i właściwościach natryskanej warstwy.

W czasie topienia drutu w pistolecie metalizacyjnym przy użyciu acetyleny zachodzą w zasadzie te same zjawiska, jakie obserwuje się w spawalniczym palniku acetyleno-tlenowym. Główna różnica polega na tym, że przy spawaniu metal topiony jest stale w tej samej, najodpowiedniejszej strefie płomienia, zaś w pistolecie metalizacyjnym przechodzi on przez wszystkie strefy, narażony jest więc m.in. na kontakt z wolnym tlenem.

Dobranie właściwej proporcji gazów (ustawienie płomienia) stanowi więc podstawowy warunek prawidłowego natryskiwania. Poprzez zmianę ilości tlenu zmienić można położenie punktu topienia końca drutu. Przy prawidłowo uregulowanym płomieniu punkt ten w większości typów pistoletów znajduje się na zewnątrz, w odległości kilku milimetrów od wylotu kołpaka powietrznego.

## 10.2. Metalizowanie betonu

Przy metalizowaniu rzeźb i elementów architektonicznych wykonanych z betonu jednym z najważniejszych czynników decydujących o jakości pokrycia jest dokładne przygotowanie powierzchni, zwłaszcza jej właściwe schropowacenie.

Chropowatość betonu zależy w dużej mierze od rodzaju wypełniacza cementu. Z różnych rodzajów piasku stosowanego do tego celu najlepszy okazał się piasek górski, którego ziarna charakteryzują się ostrymi krawędziami.

Przedmioty z betonu przeznaczone do metalizacji natryskowej muszą być dokładnie wysuszone. Gdy powierzchnia betonu jest zbyt gładka, musi być ona dodatkowo poddana obróbce strumieniowo-ściernej.

W Polsce wykonano szereg monumentów z betonu, które następnie metalizowano brązem w celach dekoracyjnych. Wymienić można na przykład pomnik Feliksa Dzierżyńskiego w Warszawie, metalizowany brązem na podwarstwie ołowiu nałożonego również na drodze metalizacyjnej, czy pomnik Józefa Bema w Ostrołęce. Osiągnięto w ten sposób efekt dekoracyjny nie mniejszy, niż gdyby pomniki te odlano z brązu, a uzyskano znaczne oszczędności miedzi i cyny. Natryskane powłoki wykazały wystarczającą odporność przy szerokich wahaniami temperatury (w granicach od  $-30$  do  $+35^{\circ}\text{C}$ ) przez okres minionych kilkudziesięciu lat.

## 10.3. Technologia ciepłego natryskiwania powłok metalowych

Prawidłowo przeprowadzony proces natryskiwania ciepłego metali i ich stopów na tworzywa metalowe i niemetalowe umożliwia uzyskanie powłok metalowych o dość jednorodnej i ścisłej strukturze z minimalną ilością tlenków i porów. Wytworzona warstwa jest wtedy również mocno związana z natryskiwana

powierzchnią. Uzyskanie tych właściwości warstwy zależy od racjonalnego, prawidłowego i starannego wykonania wszystkich czynności przewidzianych technologią. Są nimi: dokładne przygotowanie powierzchni, właściwe natryskanie, końcowa obróbka warstwy. Niekiedy jednak zbyt często jest przygotowywanie powierzchni, na przykład przy natryskiwaniu metali na czyste i chropowate powierzchnie tworzyw niemetalowych, gipsu czy betonu.

Proces mechanicznego i chemicznego przygotowania powierzchni metalowych przed cieplnym natryskiwaniem metali jest podobny do procesu stosowanego przed nakładaniem powłok galwanicznych czy wytwarzaniem warstwek konwersyjnych na tych metalach. Ze względu jednak na stosowanie przed metalizacją najczęściej obróbki strumieniowo-ściernej lub innych procesów służących rozwinięciu powierzchni i zapewnieniu dobrej przyczepności powłoki do podłoża, zabieg oczyszczania wstępnego nie jest tak istotny, jak w przypadku galwanotechniki.

Po schropowaceniu powierzchni (np. w wyniku obróbki strumieniowo-ściernej), zabieg natryskiwania cieplnego warstwy metalowej na podłoże metalowe należy przeprowadzić możliwie szybko, po obróbce strumieniowo-ściernej bowiem powierzchnia metalu jest bardzo aktywna, wrażliwa na korozję i szybko ulega utlenieniu. W praktyce zalecane jest, aby metalizację powierzchni metalowych przeprowadzić nie później niż 2-3 godziny po obróbce strumieniowo-ściernej. Czas ten nie jest naturalnie istotny w przypadku metalizowania tworzyw niemetalowych, niepodlegających korozji, pod warunkiem zachowania odpowiedniej czystości i ochrony przed zawilgoceniem powierzchni przeznaczonych do natryskiwania.

Istotnym problemem przy metalizowaniu tworzyw niemetalowych jest uzyskanie dobrej przyczepności powłoki metalowej do powierzchni drewna, gipsu, czy betonu. Praktyka wykazała, że przy bezpośrednim metalizowaniu gipsu miedzią czy aluminium powłoka tych metali słabo wiąże się z podłożem. To samo obserwuje się przy metalizowaniu drewna i betonu. Jest to spowodowane faktem, że metale te charakteryzują się dość wysoką temperaturą topnienia, a zarówno drewno, jak gips oraz beton mają słabą przewodność cieplną i często dochodzi do przegrzania natryskiwanej powierzchni. Z tego względu powłoki metalowe, nawet przy prawidłowo prowadzonym procesie natryskiwania cieplnego,

wykazują pęcherze, odwarstwienia i pęknięcia. Oddalenie pistoletu od metalizowanej powierzchni niewiele pomaga, obniża bowiem kinetyczną energię cząstek i pogarsza ich wzajemne łączenie.

W celu zapobieżenia nadmiernemu nagrzewaniu się powierzchni przedmiotu z tworzywa niemetalowego nanosi się najpierw na tę powierzchnię pośrednią warstwę metalizacyjną z metalu niskotopliwego. Najbardziej przydatnymi do tego celu są ołów i cynk. Ołów daje pokrycie szczelne i plastyczne, dobrze chroni metalizowane przedmioty przed działaniem wilgoci. Również podwarstwa cynku spełnia swoje zadanie, chociaż jest bardziej porowata od powłoki ołowianej.

Praktyka wykazała, że dobrej jakości pokrycie metalowe na powierzchni tworzywa niemetalowego uzyska się jedynie wówczas, gdy temperatura powierzchni po natryskaniu jednej warstwy metalu nie wzrośnie więcej niż o 50-70°C. Z tego względu należy za jednym przejściem pistoletu nanosić pokrycia metalowe o grubości nie większej niż 0,015-0,03 mm.

Proces natryskiwania cieplnego metalem prowadzi się pistoletem metalizacyjnym, np. omówionym już pistoletem na drut. Jak wykazała praktyka, prędkość natryskiwania nie ma decydującego wpływu na jakość uzyskiwanych warstw. Należy jednak tak dobierać tę wartość, aby warstwa nie ulegała nadmiernemu nagrzaniu. Dobiera się zatem tym większe prędkości, im grubsza ma być nałożona powłoka. Umożliwia to zmniejszenie grubości pojedynczej warstewki, otrzymywanej przy jednym przejściu pistoletu wzdłuż powierzchni, a tym samym zmniejszenie nagrzania warstwy do koniecznego minimum.

Przed właściwym procesem natryskiwania cieplnego metali należy odpowiednio wyregulować pistolet metalizacyjny. Regulacja tego aparatu polega na takim dobraniu parametrów natryskiwania, aby otrzymać warstwę o najlepszych właściwościach. Dla omawianego w tym rozdziale pistoletu gazowego na drut będzie to uregulowanie płomienia i rozpylenia.

Płomień pistoletu gazowego powinien mieć charakter obojętny, bez nadmiaru acetylenu lub tlenu. Ciśnienie acetylenu ustala się na manometrze reduktora w przybliżeniu zgodnie z instrukcją obsługi, a następnie – po otwarciu zaworu pistoletu – wprowadza się poprawkę tak, aby przy otwartym zaworze ciśnienie było zgodne z instrukcją.

Ustalenie prawidłowego rozpylenia wymaga pewnej wprawy w obsłudze pistoletu metalizacyjnego, bowiem właściwe rozpylenie uzyskuje się przy optymalnym ustawieniu ciśnień: acetylenu, tlenu i powietrza oraz szybkości przesuwu drutu. Optymalną wydajność procesu natryskiwania ciepłego uzyskuje się w momencie, gdy przy prawidłowo wyregulowanym płomieniu i rozpyleniu uzyska się maksymalną szybkość przesuwu drutu w pistolecie.

## **11. Nakładanie dekoracyjnych powłok metalowych metodą ogniową**

### **11.1. Złocenie ogniowe**

Nakładanie powłok złotych metodą ogniową zaczęto stosować już w III w. n.e. Poddawane złoceniu wyroby z miedzi i jej stopów (głównie wszelkiego rodzaju brązy) pokrywano amalgamatem, uzyskanym przez zmieszanie rozdrobnionego złota z rtęcią. Przedmioty te następnie ogrzewano, na skutek czego rtęć ulegała odparowaniu, a złoto pozostawało na powierzchni przedmiotu w postaci szczelnej powłoki, dobrze przylegającej do metalu podłoża. Grubość wytworzonej w ten sposób warstewki złotej zależała od grubości nałożonej warstwy amalgamatu i na ogół nie przekraczała 1 mikrometra. W celu otrzymania grubszych warstw złota proces nanoszenia złotego amalgamatu i usuwania rtęci przez ogrzewanie powtarzano wielokrotnie.

Otrzymywane metodą ogniową powłoki złote były półbłyszczące. Dlatego, celem nadania im szlachetnego wyglądu, polerowano je kamieniami półszlachetnymi (np. agatem lub krwawnikiem) w całości lub częściowo, w zależności od efektu, jaki pragnęło się uzyskać. Polerowanie agatem było korzystne z wielu względów, przede wszystkim uszczelniało ono powłokę i utwardzało ją powierzchniowo (w wyniku powierzchniowego zgniotu kryształów złota).

Przy metodzie ogniowej należało stosować szczególne środki ostrożności. Nie zawsze o tym pamiętano. Kroniki notują, że podczas złocenia metodą ogniową renesansowej kopuły Berrecciego, wieńczącej Kaplicę Zygmuntowską katedry na Wawelu w Krakowie, dwie osoby zmarły, a dwie utraciły wzrok w trakcie podgrzewania rtęci.

Wykonywanie złocenia ogniowego składało się z następujących czynności: odtłuszczenie, trawienie, ortęciowanie, pokrycie amalgamatem, odparowanie rtęci, polerowanie.

Operacje przygotowawcze prowadzono różnymi metodami. Rozwijały się one na przestrzeni minionych lat, jeszcze na początku XX w. zalecano następujący cykl obróbczy: przedmioty z miedzi i jej stopów po dokładnym odtłuszczeniu trawiono w mieszaninie kwasów azotowego i siarkowego, po czym płukano dokładnie w zimnej wodzie. Ortęciowanie przedmiotów z brązu i mosiądzu prowadzono w kąpeli sporządzonej przez rozpuszczenie 10 części wagowych rtęci w 11 częściach wagowych stężonego kwasu azotowego i następnie przez rozcieńczenie roztworu znaczną ilością wody. Niekiedy ortęciowanie wykonywano przez energiczne pocieranie powierzchni przedmiotu szczotką mosiężną zwilżoną w przygotowanym roztworze soli rtęci.

Dawne przepisy podają, że amalgamat złoty sporządza się w sposób następujący: 3,5 grama czystego złota walcuje się na cienką blaszkę, tnie na drobne kawałki (paski), wsypuje do dobrze wytartego kredą i ogrzanego w piecu tygla oraz dodaje 30 gramów rtęci. Tygiel umieszcza się ponownie w piecu do topienia, ogrzewa i miesza dokładnie jego zawartość żelaznym prętem. Po kilku minutach (po zamalgowaniu się złota) wyjmuje się tygiel szybko z pieca i zawartość jego przelewa do zimnej wody, aby przez nagłe oziębienie zapobiec krystalizacji amalgamatu. Sporządzony w ten sposób amalgamat złota, który zawsze zawiera nadmiar rtęci, przesypuje się do woreczka sporządzonego ze skóry sarniej lub gienzowej i dobrze wyciska. Rtęć zostaje wyciśnięta, a wewnątrz worka pozostaje czysty amalgamat barwy blado-żółtej, o konsystencji masła. Amalgamat ten suszy się następnie, wyciskając chłonną bibułą.

Sporządzonym w ten sposób amalgamatem pokrywano powierzchnię przedmiotu za pomocą miedzianej szczotki i umieszczano go nad żarzącym się węglem drzewnym, ogrzewając tak długo, aż amalgamat uzyskał połysk. Wtedy złożony przedmiot przenoszono na uprzednio przygotowane sukno i za pomocą pędzla lub nóżki zajęczej rozprowadzano amalgamat równomiernie na całej powierzchni. Po tej operacji przedmiot ponownie wracał nad ognisko i pozostawał nad nim tak długo, aż rtęć całkowicie odparowała. Jeżeli przedmiot miał być grubo złocony, to pokrywanie amalgamatem i odparowywanie rtęci powtarzano wielokrotnie.



Stosowanie opisanej metody złocenia ogniowego jest obecnie ustawowo zabronione ze względu na silnie toksyczne działanie par rtęci. Zresztą i w dawniejszych czasach metoda złocenia ogniowego wymagała wysokich umiejętności rzemieślniczych i była bardzo pracochłonna. Od połowy XIX w. metodę ogniową zastąpiono z powodzeniem złoceniem galwanicznym. Dzisiaj metodą galwaniczną nakłada się powłoki złote o dowolnej grubości, zarówno wysokiej czystości chemicznej, jak i stopowe, m.in. z miedzią, srebrem, niklem, kobaltem i innymi metalami.

## 11.2. Cynowanie ogniowe

Cynowanie ogniowe stosuje się do uszlachetniania stali, żeliwa, miedzi, mosiądzu i brązu. Metale te, po oczyszczeniu ich powierzchni przez odtłuszczenie i wytrawienie oraz po zanurzeniu ich do odpowiedniego topnika, wprowadza się do jednej, względnie do dwóch lub trzech kąpielii ze stopioną cyną. W ciągu krótkiego czasu powierzchnia tych metali pokrywa się lśniąca powłoką metalicznej cyny.

Cynowanie metodą ogniową zarówno naczyń miedzianych, jak i żeliwnych naczyń kuchennych, znane było już starożytnym Rzymianom. Już wtedy zauważono, że cyna łatwo stapia się z wymienionymi metalami i ich stopami, a przedmioty wykonane z żelaza czy miedzi, po ich zanurzeniu w stopionej cynie, łatwo i szybko pokrywają się warstwą błyszczącej cyny.

Również obecnie powłoki cynowe nanoszone metodą ogniową znajdują szerokie zastosowanie przy wyrobie przedmiotów przeznaczonych do przyrządzania, przechowywania i transportu produktów spożywczych. Pod tym względem pokrycia cynowe są, jak dotąd, bezkonkurencyjne, ponieważ związki cyny są prawie nieszkodliwe dla organizmu ludzkiego.

Cyna na miedzi i mosiądzu jest powłoką anodową, natomiast na żelazie – katodową. Jednak w środowisku kwasów organicznych występujących w produktach żywnościowych potencjał cyny, która tworzy z nimi związki kompleksowe, spada poniżej wartości potencjału żelaza. W tych warunkach cyna na żelazie tworzy powłokę anodową.

Cyna jest dość odporna na działanie wpływów atmosferycznych, jednakże jako pokrycie ochronne nie jest najlepsza. Jak już zaznaczono, na stali stanowi



14. Otrzymywane metodą ogniową powłoki złote były półbłyszczące. Fot. S. Safarzyński

ona pokrycie katodowe, tj. chroni podłoże tylko w przypadku zupełnej ciągłości powłoki. Nawet najmniejsza przerwa w powłoce powoduje przyspieszenie korozji, gdyż w powstałym ogniwie stalowe podłoże staje się anodą, a więc rozpuszcza się, cyna zaś nie ulega zmianie. Jedynie w przypadku środowiska kwasów organicznych cyna staje się pokryciem anodowym i chroni podłoże przed korozją.

Cynowanie ogniowe blach żelaznych (pobielanie) zaczęto stosować w drugiej połowie XVII w. Metoda ta, po wielu modyfikacjach, jest do chwili obecnej stosowana na skalę przemysłową i rywalizuje z metodą elektrolityczną.

Według starej technologii cynowania ogniowego powierzchnie blachy żelaznej oczyszczano ręcznie „kamieniem mydlanym” (talkiem). Oczyszczone blachy żelazne przechowywano w beczkach z wodą zakwaszoną produktami fermentacji mąki żytniej. Niekiedy stosowano do tego celu piwo lub wino.

W pierwszej połowie XIX w. do przygotowania powierzchni blachy żelaznej rozpoczęto stosować kwasy mineralne, a odwadnianie (usuwanie śladowych ilości wilgoci z powierzchni blachy) przed zanurzeniem w stopioną cynę wykonywano w kąpielach tłuszczowych. Stosowano w tym celu olej oliwkowy lub smalec wieprzowy, które ogrzewano do wrzenia. Czas obróbki w tłuszczach wynosił w przybliżeniu godzinę. W czasie tej obróbki blachy ulegały całkowitemu odwodnieniu. Odwodnione arkusze blachy przenoszono do kadzi ze stopioną cyną, gdzie ustawiano je pionowo i cynowano przez półtorej godziny w celu utworzenia stopu żelaza i cyny. Następnie przenoszono arkusze do drugiej kadzi ze stopioną cyną „do oczyszczenia”. Robotnik oczyszczający chwycił kleszczami każdy arkusz blachy i za pomocą szczotki usuwał z warstwy cynowej nadmiar cyny. W końcu przenoszono arkusze do kadzi z tłuszczem i kadzi do studzenia.

W drugiej połowie XIX w. opracowano metodę cynowania ogniowego z zastosowaniem topnika, którym był chlorek cynku  $ZnCl_2$ . Chlorek cynkowy oraz olej znajdowały się na powierzchni stopionej cyny i zabezpieczały ją przed utlenianiem.

Odwodniony arkusz blachy, przechodząc przez warstwę topnika ogrzewał się do temperatury 110-120°C i następnie zanurzał w stopionej cynie, której temperatura wynosiła około 300°C. W pierwszych sekundach cyna krzepła po obu stronach arkusza, tworząc stwardniałą skórę. W następnych sekundach, podczas poruszania arkusza blachy w wannie pobielającej – gdy temperatura blachy

osiągnęła temperaturę topnienia cyny ( $231,89^{\circ}\text{C}$ ) – zakrzepła warstewka cynowa zaczynała się topić, natomiast w temperaturze około  $300^{\circ}\text{C}$  zaczynała się tworzyć warstewka związku metalicznego  $\text{FeSn}_2$ , której grubość rosła w miarę wzrostu czasu obróbki. Blacha żelazna przechodziła przez kadź ze stopionym metalem w ciągu 10-15 sekund. Przez ten czas czysta cyna na blasze przechodziła ze stanu stałego (zakrzepłego) w ciekły. W zależności od grubości warstwy cynowej grubość warstwy pośredniej wahała się od 0,25 do 0,5-1,0 mikrometra; grubość warstwy pośredniej wzrastała również w miarę podwyższania temperatury kąpeli cynowej. Po opuszczeniu kadzi ze stopioną cyną arkusz w położeniu pionowym przechodził do kadzi z olejem, w której utrzymywano temperaturę nieco wyższą od temperatury topnienia cyny.

W kadzi olejowej nadmiar cyny szybko spływał z powierzchni blachy. Po opuszczeniu kadzi z olejem, arkusze blachy studzono sprężonym powietrzem.

Współcześnie przedmioty stalowe, żeliwne, miedziane, mosiężne lub brązowe po oczyszczeniu ich powierzchni (odtłuszczeniu i wytrawieniu) oraz po zanurzeniu do odpowiedniego topnika, poddaje się cynowaniu w jednej lub więcej kąpielach ze stopionym metalem (cynowanie jedno-, dwu- lub trójstopniowe).

### 11.2.1. Cynowanie jednostopniowe

Jednostopniowa metoda cynowania ogniowego stosowana jest wtedy, gdy jakość powierzchni powłoki cynowej nie jest najistotniejszym czynnikiem. Przykładem może być przygotowanie powierzchni przed lutowaniem czy wylaniem panewek stopem łożyskowym. Przedmiot zwilża się wtedy topnikiem względnie poprzez warstwę stopionej soli (topnika) wprowadza do stopionej cyny.

Przy jednostopniowym cynowaniu płynny metal powinien mieć temperaturę w granicach od  $280$  do  $325^{\circ}\text{C}$ , w zależności od masy cynowanych przedmiotów.

Przedmioty wprowadza się do kąpeli posługując się kleszczami lub specjalnymi uchwytami; przedmioty drobne można cynować w koszach z drutu lub perforowanej blachy. Aby zapobiec rozpryskiwaniu płynnego metalu, przedmioty należy zanurzać powoli w kąpeli, następnie wolno obracać nimi w celu równomiernego pokrycia cyną i wypłukania ze szczelin pozostałości wprowadzonego topnika.

Kiedy przedmiot uzyska temperaturę płynnego metalu, wyjmuje się go z kąpieli, sprawdza, czy cała powierzchnia została pokryta cyną i ewentualnie zanurza ponownie. Po ostatecznym wyjęciu przedmiotu z kąpieli, należy nim obracać i wstrząsać w celu usunięcia nadmiaru cyny.

Powstałe krople i zgrubienia na krawędziach obtapia się w wannie z gorącym olejem palmowym. Miejsca zgrubiałe można również obtopić lampą lutowniczą lub palnikiem gazowym. Z małych przedmiotów nadmiar cyny można usunąć w wirówce.

Po wysuszeniu i stwierdzeniu, że na powierzchni przedmiotu pozostały resztki topnika, przedmiot można zanurzyć do jednoprocentowego roztworu kwasu solnego, po czym (po opłukaniu) do identycznie rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego – w celu zneutralizowania.

Suszenie, zwłaszcza po obtopieniu w oleju palmowym, dobrze jest przeprowadzić w trocinach.

### 11.2.2. Cynowanie dwustopniowe

Gdy wymagana jest wyższa jakość pokrycia cynowego, niż osiąga się to w metodzie cynowania jednostopniowego, stosuje się cynowanie dwustopniowe, kolejno w dwóch wannach ze stopioną cyną. Lustro drugiej kąpieli pokryte jest wtedy warstwą oleju palmowego lub tłuszczu zwierzęcego, np. łożu wołowego.

W drugiej wannie ze stopionym metalem znajduje się stosunkowo czysta cyna (niezanieczyszczona żelazem czy miedzią) i z tego względu powierzchnia powłoki cynowej uzyskiwana w metodzie dwustopniowej jest bardziej czysta, niż osiąga się to w procesie jednostopniowego cynowania.

Po wyjęciu z pierwszej kąpieli, gdy przedmiot jest jeszcze gorący, wprowadza się go dość szybko do drugiej wanny z roztopioną cyną i – po osiągnięciu temperatury płynnego metalu – wyjmuje z kąpieli w sposób opisany przy jednostopniowym cynowaniu przedmiotów. Resztki topnika z kąpieli pierwszej pozostają w warstwie oleju pokrywającej lustro kąpieli drugiej.

Przy cynowaniu dwustopniowym otrzymuje się pokrycie nieco grubsze i bardziej czyste (wyższej jakości) niż w metodzie jednostopniowego cynowania.

### 11.2.3. Cynowanie trójstopniowe

Po cynowaniu dwustopniowym stosuje się w niektórych przypadkach dodatkową obróbkę w kąpeli olejowej (cynowanie trójstopniowe). Pocynowane przedmioty wprowadza się do wanny napełnionej gorącym olejem palmowym albo stopionym łojem. Temperatura kąpeli powinna mieścić się w granicach 230-235°C.

Celem dodatkowej obróbki w gorącym tłuszczu jest wytworzenie powłoki cynowej o możliwie równomiernej grubości na całym pokrywanym przedmiocie.

Do kąpeli olejowej wprowadza się przedmiot bezpośrednio po cynowaniu, jeszcze z ciekłą powłoką cynową. W kąpeli tej skrapla się nadmiar cyny i następuje bardziej równomierny rozdział powłoki cynowej na całej powierzchni. Skroplona cyna opada na dno wanny.

### 11.2.4. Cynowanie metodą pocierania

Jeśli przedmiot przeznaczony do cynowania nie mieści się w wannie (względnie należy pocynować tylko fragment powierzchni), stosuje się często metodę cynowania ogniowego przez pocieranie. Przygotowanie powierzchni przed procesem cynowania polega w tym przypadku, podobnie jak przy innych metodach cynowania ogniowego, na odtłuszczeniu i wytrawieniu, a w przypadku dużych przedmiotów – na piaskowaniu (obróbce strumieniowo-ściernej) powierzchni. Również w tym przypadku na obrabianą powierzchnię nanosi się roztwór topnika (możliwie najbardziej stężony). Palnikiem gazowym podgrzewa się następnie obrabianą powierzchnię do temperatury co najmniej 275°C. Do kontroli osiągniętej temperatury stosuje się małe kawałki cyny, który położony na podgrzanej powierzchni powinien stopić się i rozpuścić. Wtedy można przystąpić do dalszych operacji, doprowadzając do podgrzanej powierzchni cynę w postaci laski, proszku lub granulek i pozwalając na stopienie się tego metalu na oczyszczonej powierzchni. Można również uprzednio roztopioną cynę wylać bezpośrednio na podgrzaną powierzchnię. Następnie przy pomocy drucianej szczotki, skrobaka, względnie kawałka korka lub pakuł, należy płynną cynę rozprowadzić równomiernie na całej pokrywanej powierzchni. W kolejnym etapie traktuje się pokrytą powierzchnię roztworem topnika,

przy czym zamiast topnika w roztworze stosować można drobno sproszkowany salmiak (chlorek amonowy), który sypie się bezpośrednio na płynną, gorącą powłokę cynową. Jednak w tym przypadku należy liczyć się z wydzielaniem gęstych dymów. Nadmiar cyny usuwa się pakułami. Po ostudzeniu przedmiotu resztki topnika z powierzchni wymywa się wodą,

W dobie obecnej do cynowania ogniowego przez pocieranie stosuje się specjalne pasty, które zawierają pył cynowy zmieszany z topnikiem.

### 11.3. Cynkowanie ogniowe

W połowie XVIII w. odkryto możliwość pokrywania stalowych i żeliwnych przedmiotów warstwą cynku poprzez ich zanurzenie w roztopionym metalu. Wannę zawierającą roztopiony cynk o temperaturze w granicach 440-470°C sporządza się na ogół ze stali niskowęglowej.

Przed zanurzeniem w płynnym cynku, przedmioty – po odtłuszczeniu, wytrawieniu i wypłukaniu – traktuje się topnikiem, przy pomocy którego usuwa się z powierzchni resztki tlenków i nierozpuszczalnych w kwasach domieszek żelaza, w postaci  $Fe_3C$ , wtrąceń szlakowych itp. Oprócz tego, podobnie jak przy omówionym procesie cynowania ogniowego, topnik zapobiega utlenieniu się powierzchni (w momencie zanurzenia przedmiotu w stopionym cynku).

Znane są różne sposoby oczyszczania powierzchni przedmiotów przed cynkowaniem ogniowym za pomocą topnika. Na ogół stosuje się dwie metody:

- wprowadzenie przedmiotu (uprzednio odtłuszczonego, wytrawionego i wypłukanego) do płynnego metalu poprzez warstwę stopionego topnika, znajdującą się (pływającą) na powierzchni stopionego metalu (metoda mokra);
- wprowadzenie przedmiotu w stanie suchym do ciekłego metalu po odpowiedniej obróbce przygotowawczej. Obróbka ta polega na tym, że odtłuszczony, wytrawiony i wypłukany przedmiot zanurza się w wodnym roztworze topnika i następnie (bez płukania) suszy w temperaturze 120-200°C (metoda sucha).

Jakość i własności powłoki cynkowej wytworzonej ogniowo zależą w dużej mierze od składu chemicznego pokrywanej stali lub żeliwa, czystości kąpieli i jej temperatury, od sposobu zanurzania i wyjmowania przedmiotów z kąpieli i wielu innych czynników.

### 11.3.1. Cynkowanie metodą mokrą

Ogniove cynkowanie metodą mokrą polega na zanurzeniu przedmiotu (uprzednio odtłuszczonego, wytrawionego i wypłukanego) w ciekłym metalu, na powierzchni którego pływa warstwa topnika. W zasadzie topnikiem stosowanym w procesie mokrym jest chlorek amonowy (salmiak), jednakże podczas dodawania salmiaku do czystego stopionego cynku następuje jego sublimacja i na powierzchni stopionego metalu nie może utworzyć się potrzebna warstwa topnika. Dlatego topnik dla świeżej kąpieli przygotowuje się przez uprzednie roztopienie chlorku cynkowego z chlorkiem amonowym. Zasadniczym więc składnikiem topnika jest chlorek cynkowy. Salmiak jest w tym przypadku środkiem obniżającym kwasowość środowiska. W praktyce najczęściej przenosi się część topnika z wyeksploatowanej wanny i następnie dodaje brakującą ilość chlorku amonowego.

Wanna do cynkowania ogniowego sposobem mokrym przedzielona jest ścianką działową – dzielącą roztopiony cynk na połowy. W pierwszej połowie na powierzchni roztopionego metalu znajduje się warstwa topnika (stopionych soli) chlorku cynkowego i chlorku amonowego. Przedmioty, uprzednio odtłuszczone, wytrawione i wypłukane, wprowadza się powoli w stanie mokrym poprzez warstwę topnika do roztopionego cynku. Podczas powolnego przechodzenia przedmiotu przez warstwę topnika odparowuje wilgoć znajdująca się na jego powierzchni. Przedmiot pozostaje w kąpieli z płynnym cynkiem do momentu osiągnięcia przez niego temperatury kąpieli. Następnie przy pomocy długich kleszczy przesuwa się przedmiot pod ścianką działową, dzielącą wannę na dwie części, do drugiej połowy kąpieli. Następnie obraca się przedmiotem w płynnym metalu w sposób zależny od jego kształtu tak, aby płynny cynk wypełnił wszystkie szczeliny pokrywanego przedmiotu. Następnie, po odsunięciu błonki tlenkowej na powierzchni kąpieli, wyjmuje się obiekt z płynnego błyszczącego metalu. Sposobem mokrym cynkuje się z reguły przedmioty o małych gabarytach.

Opisana metoda cynkowania sposobem mokrym jest tańsza, niż omówiona dalej metoda cynkowania sposobem suchym, ze względu na to, że nie wymaga ona suszenia przedmiotów w specjalnych piecach przed procesem osadzania powłoki cynkowej.



Przyczepność cynku do żelaza jest w opisaney metodzie lepsza niż w procesie suchym, jednak wykazuje gorszą odporność na przeginanie.

### 11.3.2. Cynkowanie metodą suchą

Przy cynkowaniu ogniowym sposobem suchym przedmioty (po odtłuszczeniu, wytrawieniu i wypłukaniu) poddaje się topnikowaniu, tj. zanurza się je w stężonym roztworze topnika na przeciąg 1-2 minut i następnie (bez płukania) suszy w temperaturze w granicach 120-200°C. Głównym składnikiem topnika jest chlorek cynkowy (40-50% roztwór). Roztwór topnika zawiera ponadto chlorek amonowy (salmiak) i jest lekko zakwaszony kwasem solnym. Po wysuszeniu przedmiotów można zaobserwować na ich powierzchni cienką warstwę zakrzepłej soli, która po wprowadzeniu przedmiotów do płynnego cynku ulega stopieniu i prawie całkowicie ulatnia się z kąpeli w postaci białych oparów.

Wprowadzenie mokrych przedmiotów do kąpeli cynkowej jest niedopuszczalne – powoduje pryskanie metalu, co zagraża poparzeniem obsługi, a ponadto powoduje zwiększenie zużycia metalu i pogorszenie jakości powłoki (powstają pęcherze).

Po odsunięciu warstewki tlenkowej z części powierzchni (lustra) kąpeli cynkowej, przedmioty, które osiągnęły temperaturę płynnego cynku (440-470°C), wyjmuje się z kąpeli i następnie chłodzi wodą o temperaturze 50-60°C.

Jakość wytworzonego w ten sposób pokrycia cynkowego zależy w dużym stopniu od rodzaju i domieszek zawartych w kąpeli. I tak, w wyniku reagowania metalu pokrywanego (żelaza) ze stopionym cynkiem tworzą się stopy żelaza z cynkiem, które częściowo zanieczyszczają kąpiel. Większa część stopów w postaci tzw. twardego cynku opada na dno wanny, tworząc dolną warstwę kąpeli. Warstwę tę usuwa się okresowo. Ponadto, obecność żelaza w płynnym cynku podwyższa temperaturę topnienia cynku i zwiększa kruchość pokrycia. Dlatego też zawartość żelaza w podstawowej masie płynnego metalu nie powinna przekraczać 0,05%.

W celu obniżenia rozpuszczalności żelaza w cynku i otrzymania błyszczących i równomiernych pokryć cynkowych, bardzo często wprowadza się do kąpeli ze stopionym cynkiem około 0,2% aluminium, a niekiedy 1-3% ołowiu.

Metodą ogniową nie można cynkować przedmiotów, w których pod wpływem wysokiej temperatury powstają zmiany ich właściwości mechanicznych, np. przedmiotów ze specjalnych gatunków stali. Natomiast metoda ogniowa jest – jak do tej pory – najbardziej przydatna do pokrywania cynkiem drutu, rur i okuć, a przede wszystkim blachy w arkuszach. Blacha ocynkowana jest szczególnie przydatna do wytwarzania rynien deszczowych, pokryć dachów oraz osłon urządzeń narażonych na wpływy atmosferyczne.

### 11.3.3. Cynkowanie metodą Sędzimir

Na początku lat 30. XX w. stwierdzono możliwość ogniowego cynkowania metodą ciągłą szerokich i wąskich taśm stalowych w specjalnym automacie. Podstawowa różnica pomiędzy tą metodą i metodami już omówionymi polega na tym, że w metodzie Sędzimir nie stosuje się wstępnego oczyszczania i trawienia, jak również nie używa się topników. Blachy podgrzewa się do temperatury 450°C w wilgotnej atmosferze utleniającej i w ten sposób usuwa z ich powierzchni zanieczyszczenia tłuszczowe (olejowe). Następnie, w strefie redukcyjnej automatu (podczas rozkładu amoniaku) przesuwaną się taśmą (blachą) stalowa ulega wyżarzeniu w temperaturze 980°C, po czym, schłodzona do temperatury 550°C, wprowadzana jest (bez kontaktu z powietrzem) bezpośrednio do kąpieli (o temperaturze 450°C) z płynnym cynkiem. Kąpiel ta jest podgrzewana w sposób ciągły przez przesuwaną się przez nią taśmę. Po przejściu przez płynny metal pocynkowana taśma jest chłodzona i następnie zwijana w kęgi.

Ponieważ w procesie cynkowania ogniowego metodą Sędzimir nie stosuje się topników, a także w wyniku tego, że blacha stalowa podczas wprowadzania do roztopionego cynku ma temperaturę wyższą niż płynny metal, tworzy się powłoka wysokiej czystości, bez międzywarstwy cynku twardego. Wysoka jakość pokrycia cynkowego uzyskiwana metodą Sędzimir pozwala na bezpośrednie wytwarzanie z ocynkowanej blachy wielu przedmiotów, zamiast wykonywania ich z blachy surowej i następnie cynkowania gotowych wyrobów.

#### 11.3.4. Charakterystyka powłok cynkowych

Osadzanie powłok cynkowych metodą ogniową oparte jest na zjawisku zwilżania metalu cynkowanego przedmiotu przez stopiony cynk. Jak wspomniano, osadzana powłoka cynkowa nie jest jednolita. Składa się ona z kilku warstw o różnej strukturze. Grubość całej powłoki na poszczególnych fragmentach cynkowanego przedmiotu może wahać się w dość szerokich granicach. Zależy ona od kształtu przedmiotu, czasu jego przebywania w kąpeli, temperatury tej kąpeli, a także od rodzaju obróbki wstępnej cynkowanego przedmiotu.

Sumaryczna grubość powłoki cynkowej nałożonej metodą ogniową nie przekracza na ogół 0,1 mm. Z tego wewnętrzna warstwa (stopowa) stanowi od 1/3 do 1/2 grubości całego pokrycia. Grubość warstwy cynkowej określa się wagowo i w przypadku blach wynosi ona od 200 do 300 g/m<sup>2</sup> arkusza na obu jej powierzchniach. Jednak w przypadku przedmiotów o bardziej złożonych kształtach grubość pokrycia na poszczególnych fragmentach powierzchni tego przedmiotu bywa bardziej nierównomierna, szczególnie gdy powłoka cynkowa osadzana jest w kąpeli o temperaturze poniżej 450°C; różnice w grubości powłoki w poszczególnych miejscach takiego przedmiotu dochodzić mogą wtedy do 100%.

Zbyt duża nierównomierność rozdziału grubości warstwy cynkowej może być powodowana również poprzez niewłaściwe przygotowanie powierzchni przedmiotu przed jego cynkowaniem ogniowym. Powierzchnia musi być całkowicie wolna od wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń, zwłaszcza substancjami organicznymi (np. olejami, tłuszczami, resztkami farb itp.). W wyniku następnej operacji trawienia z miejsc zatłuszczonych nie można bowiem usunąć nalotów tlenkowych, które przeszkadzają we właściwym związaniu się powłoki cynkowej z metalem podłoża. Tylko powierzchnia całkowicie czysta jest dobrze zwilżana przez płynny cynk i zapewnia prawidłowy rozdział warstwy metalu na całym pokrywającym przedmiocie. W przeciwnym przypadku następuje kropienie cynku, a ponadto powłoka może być miejscami nieciągła względnie bardzo cienka lub pofałdowana.

Nieprawidłowe przygotowanie powierzchni przedmiotów przed cynkowaniem ogniowym może powodować również złą przyczepność warstwy cynkowej do metalu podłoża. Istnieją wypróbowane, warsztatowe metody badania tej

przyczepności. Przykładowo, przy kontroli jakości pocynkowanych blach warstwa cynku nie może ulec odwarstwieniu podczas próby gięcia; kąt zgięcia podczas tej próby wynosi  $180^\circ$ . Przy konstrukcjach stalowych, odlewach żeliwnych i tym podobnych wyrobach, stosuje się tzw. próbę młotkową. Polega ona na lekkim uderzeniu młotkiem 250 g z zaokrąglonymi krawędziami; podczas tej próby cynk nie może się odwarstwić. Pocynkowane druty nawija się na trzpień o tej samej średnicy, co drut poddawany kontroli; również i w tym przypadku powłoka musi wykazywać dobrą przyczepność.

Osobnym zagrożeniem jest utrzymanie dobrej jakości powierzchni powłoki cynkowej po procesie cynkowania ogniowego, choćby tylko na czas magazynowania pocynkowanych przedmiotów. Wiadomo bowiem, że z biegiem czasu przedmioty te tracą swój metaliczny połysk, na skutek oddziaływania na cynk wilgotnego powietrza i zawartego w nim dwutlenku węgla. Tworzy się wtedy na powierzchni ochronna warstewka węglanów. W atmosferze przemysłowej tworzyć się mogą również zasadowe siarczany, a w atmosferze morskiej – zasadowe chlorki cynkowe. Przy dużej wilgotności podczas składowania i transportu obserwuje się przyspieszenie tego procesu; tworzą się wówczas białe produkty korozji, nazywane często „białą rdzą”. Celem utrzymania połysku, choćby tylko na czas przejściowy, pocynkowane przedmioty zanurza się na krótko w roztworze mydła lub szkła wodnego i następnie suszy. Bardzo często przedmioty te poddaje się procesowi chromianowania. Po tej operacji powierzchnia przyjmuje lekko żółte zabarwienie. Stosować można również inne metody barwienia chemicznego cynku.

## **12. Nakładanie dekoracyjnych powłok metalowych metodą płatkową**

Dekoracyjne ozdabianie złotem i srebrem przedmiotów metalowych znane jest od najdawniejszych czasów. Złocenie broni, biżuterii i przedmiotów codziennego użytku z miedzi, brązu czy srebra było już znane w starożytności.

Złocenie stanowiło najbardziej rozpowszechniony sposób ozdabiania przedmiotów. Złoto bowiem było jednym z pierwszych znanych człowiekowi metali.



15. Płatki złota transferowego nałożone na elementy dekoracyjne bramy wykonanej z żelaza. Fot. S. Safarzyński

Charakteryzowało się piękną, ciepłą barwą, nie traciło połysku w normalnych warunkach użytkowania, dlatego też przewyższało wszystkie inne metale i idealnie nadawało się jako tworzywo do wykonywania i ozdabiania wyrobów, zwłaszcza tych służących ozdobie.

Złoto zaczęto stosować w dość dużych ilościach w IX i X w. i to nie tylko do ozdabiania powierzchni wyrobów jubilerskich i codziennego użytku, ale również do fragmentów architektonicznych. Złocenia wykonywano głównie poprzez naklejanie na przedmiotach płatków złota czy srebra.

Płatki złota występują w różnych barwach (są czerwone, czerwonożółte, żółte, zielone, niebieskie, szare i białe). Im mniejsza liczba karatów, tym bardziej złoto przybiera odcień zielonkawy. Płatki złota o wymiarach 8x8 cm można kupić w tzw. książeczkach po 25 szt. Rozróżniamy złoto płatkowe transferowe lub wiatrowe. Różnica pomiędzy wymienionymi rodzajami złota jest taka, że złoto transferowe przylega do bibułki, co ułatwia pracę nawet na wolnym powietrzu.

### 12.1. Złocenie płatkowe

Pokrywanie płatkami złota ozdobnych przedmiotów wykonanych z innego tworzywa znane i stosowane było już w III w. p.n.e. Metoda ta polega na naklejanii za pomocą specjalnego lakieru cienkich płatków złota na blachy i inne przedmioty, które uprzednio pokryto kilkoma warstwami podkładu miniowego i cienkimi warstwami lakieru kopalowego. Grubość wytworzonych w ten sposób powłok złotych zależy od grubości użytych płatków złotych i może wahać się w granicach od 0,1 do 0,3 mikrometra.

Złocenie płatkowe stosuje się do dnia dzisiejszego, przy czym w przypadku nakładania płatków tego metalu na przedmioty metalowe narażone na zmiany atmosferyczne (wierzchołki wież kościelnych, kopuły cerkiewne, kule, kraty, wskaźniki kierunku wiatru itp.) stosuje się technikę tzw. złocenia olejnego. Polega ona na kilkukrotnym nałożeniu na przedmiot metalowy cienkiej warstwy mini, przy czym nałożenie warstwy następnej powinno nastąpić zawsze po dokładnym wyschnięciu warstwy poprzedniej. Wysuszoną powłokę miniową pokrywa się z kolei szlakiem (roztworem alkoholowym) tak długo, aż powierzchnia będzie miała równomierny półpołysk. Na powierzchnię szlakową nakłada się następnie tzw. mikstion, rozcieńczony nieco terpentyną, który stanowi właściwy podkład pod złocenie olejne. Mikstion przed użyciem, dla lepszego rozprowadzenia, należy podgrzać. Równomierne rozprowadzenie tej substancji przy malowaniu jest bardzo ważne, ponieważ złoto nie będzie przylegało w miejscach niepokrytych olejem. Ewentualny nadmiar mikstionu należy usunąć papierem jedwabistym, aby uniknąć plam przy złoceniu. Czas schnięcia oleju bywa różny, może trwać od 6 do 12 godzin, a nawet więcej. Warstwa mikstionu powinna być prawie sucha, ale wykazywać jeszcze ślady lepkości (tzw. „odlip”, tj. zdolność

do silnego wiązania płatków złota nanoszonych na powierzchnię mikstionu). Złoto położone na niedosuszonym mikstionie może zatonać przy nakładaniu; jeśli mikstion jest za suchy, złoto nie będzie miało przyczepności.

Przy złoceniu olejnym obiektów poddawanych działaniu czynników atmosferycznych należy ze względów antykorozyjnych używać jedynie złota wysokiej czystości. Najbardziej odpowiednie jest podwójne złoto dukatowe. Jeśli używa się folii złota stopowego, trzeba po jego nałożeniu pokryć złocenie szelakiem, aby nie nastąpiło ściemnienie powłoki.

Złoceniu można poddawać przedmioty również niezagruntowane. Maluje się je wtedy tylko roztworem alkoholowym szelaku, po wyschnięciu pokrywa mikstionem i złoci. Tę skróconą metodę można stosować w przypadku obiektów o odpowiedniej gładkości, ponieważ złocenia olejnego nie można polerować, co jest wadą omawianej metody.

Technika płatkowa, mimo szerokiego rozpowszechnienia, nie gwarantuje nałożenia szczelnych powłok złotych, a więc całkowicie odpornych na niszczące działanie korozyjne czynników atmosferycznych. Złoto, będące z reguły metalem bardziej szlachetnym od metalu podłoża, na które zostało naniesione, może zabezpieczać to podłoże tylko w sposób mechaniczny, nigdy elektrochemiczny. Biorąc pod uwagę również dużą porowatość płatków złota (przy stosowanej grubości 0,1-0,3 mikrometra), ochrona przed korozją metalu podłoża opiera się całkowicie na szczelności organicznej powłoki lakierowej.

W przypadku powstania nieciągłości tej powłoki (pęknięcia, skręcenia, pory itp.) złoto w tym układzie będzie tylko przyspieszało proces korozji metalu podłoża. Przy odsłonięciu metalu podłoża w obecności skondensowanej pary wodnej, zawierającej dwutlenek siarki, sadzę, pyły itp., powstaje ogniwo korozyjne, w którym złoto stanowić będzie katodę, a metal podłoża anodę. W wyniku reakcji elektrochemicznej metal podłoża będzie ulegał rozpuszczaniu pod powłoką złotą i pokryty złotem przedmiot będzie niszczał. Takie działanie występuje naturalnie tylko wtedy, gdy podłożem warstwy złotej będzie tworzywo metalowe, na przykład miedź lub jej stopy (brązy, mosiądze).

Działanie takich ogniw galwanicznych można zaobserwować jeszcze dzisiaj. Na przykład pokryta złotem metodą płatkową kula miedziana (proces złocenia płatkowego elementów zewnętrznego wystroju architektonicznego stosuje

się do dnia dzisiejszego) już po dość krótkim czasie pokrywa się brązowym lub zielonym nalotem; oczyszczona z nalotów korozji powierzchnia kuli odzyskuje wprawdzie swój szlachetny wygląd, jednak nie na długo. Postępująca korozja podłoża doprowadza w końcu do tego, że płatki złota, niezwiązane już z powierzchnią kuli, odrywają się od niej, odsłaniając jej skorodowaną postać.

Renowacja takich przedmiotów niewiele pomaga, a niekiedy może nawet pogłębić proces niszczenia. Przykładowo, nakładane w miejscach nieciągłości następne płatki złota mogą zamknąć wilgoć w porach, przyczyniając się do utworzenia dalszych ognisk korozji. Również lakierowanie powłoki złotej nie zdaje z tego względu egzaminu. Poza tym powłoka złota pokryta lakierem traci w pewnym sensie swój szlachetny wygląd, nie udaje się też na ogół położyć idealnie szczelnej warstwy tworzywa, odcinającej złożony przedmiot od gazowych czynników korozyjnych atmosfery.

Stosowanie metody płatkowej do pokrywania warstwą złota drewna, gipsu czy nawet metalu jest naturalnie w pełni uzasadnione przy wytwarzaniu, konserwacji i renowacji przedmiotów o charakterze artystycznym i zabytkowym, przechowywanych we wnętrzach zabytkowych budowli, muzeach, kościołach, cerkwiach i innych zamkniętych pomieszczeniach. Wnętrza te są na ogół klimatyzowane, niebezpieczeństwo wystąpienia korozji jest zatem znikome, powłoka złota jest w tym przypadku powłoką typowo dekoracyjną.

Złocenie przedmiotów niemetalowych było bez wątplenia jedną z pierwszych metod ozdabiania płatkami złotymi przedmiotów wykonanych z drewna czy gipsu. W Muzeum Egipskim w Kairze znajduje się krzesło tronowe pochodzące z grobowca Tut-Anch-Amona (XIV w. p.n.e.), wykonane z hebanowego drewna pokrytego płatkami złota. Również w innych grobowcach egipskich odkryto przedmioty z pozłotą, która zachowała się doskonale i pod wieloma względami odpowiada dzisiejszemu pozłacaniu „na pulment”.

Złocenie na pulmencie to technika, która mimo prostych założeń jest bardzo trudna, wymaga dużej wiedzy o stosowanych materiałach, a przede wszystkim biegłości rzemieślniczej i dokładności wykonania.

Płatki złote położone na pulmencie można polerować (np. obłym kawałkiem agatu lub krwawnika). Pozłoczone przedmioty stwarzają wtedy złudzenie, że pokryty płatkami przedmiot wykonany został z litego złota i dokładnie wypolerowany.



Pulment sporządza się na bazie różnych gliniek, zwanych bolusami, z których najbardziej ceni się bolus armeński. W skład pulmentu wchodzi dodatkowo tłuszcze, mydła i woski.

Przygotowując pulment, przemywa się przede wszystkim glinę, aby usunąć z niej całkowicie piasek. Następnie poddaje się ją „kwaszeniu”, w wyniku którego usuwa się z niej składniki organiczne. Do spreparowanej w ten sposób glinki dodaje się wysokojakościowe mydło, naskrobane uprzednio na małe płatki i rozpuszczone w wodzie. Na końcu do sporządzonej mieszaniny dodaje się tłuszcz wieprzowy (sadło) oraz wosk.

Stosowanie pulmentu sporządzanego z czerwonej, specjalnie spreparowanej glinki ma na celu – oprócz innych względów – uniknięcie wpływu koloru gruntu na barwę powłoki złotej. Płatki złote są bowiem bardzo cienkie (0,1-0,3 mikrometra) i dość znacznie porowate.

Złocenie na pulmencie jest bardziej złożone, niż opisane uprzednio złocenie olejne. Przykładowo, złocenie drewna składa się z pięciu zasadniczych operacji: impregnowania, gruntowania, szlifowania, pulmentowania i nakładania płatków złota.

Impregnowanie drewna wykonuje się wodnym roztworem kleju skórniego. Zabieg ten ma na celu stworzenie bariery zaporowej przed chłonięciem przez drewno kleju, będącego składnikiem zaprawy gruntowej. Umożliwia on ponadto trwałe połączenie gruntu z podłożem drewnianym.

Do sporządzania roztworu do nasycania drewna stosuje się różne proporcje kleju i wody. Na ogół używa się roztworów klejowych w granicach do 20%, przy czym do drewna miękkiego stosuje się 12-14% roztwór kleju skórniego, natomiast do drewna twardego – roztwór o połowę mniej stężony. Nadmiar kleju nie tylko nie pomaga, ale może w przyszłości stać się przyczyną odpadania gruntu kredowego czy gipsowego od podłoża drewnianego.

Jeżeli przedmiot drewniany jest sklejan z kawałków, to dobrze jest kawałki te zanurzyć na kilkadziesiąt sekund w gorącej wodzie klejowej i dopiero po ich zaimpregnowaniu poddawać sklejanemu. Podczas sklejan styki poszczególnych kawałków należy zabezpieczyć paskami cienkiego płótna nasyczonego klejem. Zapobiega to pękaniu zaprawy nakładanej w następnym etapie przygotowania przedmiotu do złocenia płatkowego.

Zasada łączenia poszczególnych kawałków drewna przez cienkie paski płótna znana jest od wieków. Cenną jej zaletą jest niwelowanie (w pewnym stopniu) wpływu pracy drewna (pęcznienie, paczenie, wyginanie, kurczenie) na warstwę gruntu.

Po zabiegach nasączenia klejem przedmiot drewniany musi schnąć przez co najmniej dwie doby.

Gruntowanie drewna przeprowadza się gruntem klejowym z wypełniaczem kredowym, gipsowym lub bolusowym. Dobrze przygotowany grunt spływa z pędzla równomiernym strumieniem, nie kroplami. Powinien być on na tyle gęsty, aby postawiony w nim pędzel nie przewracał się.

Grunt przed użyciem powinien „odstać się”, aby wszystkie pęcherzyki powietrza wypłynęły na powierzchnię. Od tego momentu można go podgrzewać w zasadzie jedynie do temperatury nie przekraczającej 40°C, wolno i spokojnie mieszając.

Prawidłowo przeprowadzona operacja gruntowania ma decydujące znaczenie w złoceniu pulmentowym.

Do gruntowania nadaje się tylko drewno doskonale wysuszone, odleżałe, mające wilgotność bezwzględną nie większą niż 15%. Najbardziej odpowiednie jest drewno miękkie (lipa, wierzba, topola). Należy unikać drewna żywicznego, chociaż jego zaletą jest większa odporność na owady. Twarde gatunki drewna, jak dąb, grab i buk, są trudne do obróbki i sprawiają często kłopoty podczas gruntowania.

Szlifowanie gruntu prowadzi się dla nadania wysokiej gładkości powierzchni przeznaczonej pod złocenie pulmentowe. Wstępnie proces ten realizuje się na mokro, na ogół stosując do tego celu pumeks. Szlifowanie gruntu na sucho stosuje się do wykończenia powierzchni opracowanej uprzednio na mokro. Używa się w tym celu papieru ściernego, a na końcu kawałka sukna. Przy wykonywaniu szlifowania na sucho obrabiana powierzchnia gruntu powinna być lekko wilgotna. Dobrze jest w tym celu przetrzeć ją mokrą gąbką i po odczekaniu krótkiego czasu przystąpić do szlifowania. Pamiętać przy tym należy, że po zakończeniu czynności nie wolno powierzchni gruntu dotykać zathuszczonymi palcami.

Pulmentowanie stanowi ostatnią operację przed nałożeniem płatków złota. Ma ono na celu umożliwienie wypolerowania powierzchni płatków złota.

Nakładanie płatków złota odbywa się po zwilżeniu powierzchni pulmentu roztworem alkoholu etylowego (25%). Płatki przenosi się specjalnym nożem z książeczki na skórzaną poduszkę, na której wykrawa się z nich fragmenty o żądanym wymiarze. Przeniesienie wykrojonego płatka złotego z poduszki na pokrywana złotem powierzchnię jest bardzo trudne i wymaga dużych umiejętności.

Po wyschnięciu pozłoconej powierzchni, co może trwać nawet do 3 godzin od momentu nałożenia płatków złota, można przystąpić do polerowania tej powierzchni. Do polerowania stosuje się gładzidła agatowe, przy czym wysoki połysk powłoki złotej uzyska się tylko wtedy, gdy stosowano dobrej jakości materiały podkładowe, przestrzegano technologii tak gruntowania, jak i pulmentowania oraz czystości przy prowadzeniu tych procesów.

## 12.2. Srebrzenie płatkowe

Uszlachetnianie powierzchni przedmiotów płatkami ze srebra było dość rzadko stosowane, ze względu na to, że srebro pod działaniem związków siarki zawartych w powietrzu pokrywało się nalotem barwy od żółtej, poprzez brązową, aż do brunatno-czarnej.

To samorzutne pokrywanie przebiega w normalnych warunkach użytkowania nierównomiernie i wygląd przedmiotów, szczególnie w początkowych okresach tworzenia się na nich tego nalotu, jest zdecydowanie nieestetyczny.

W minionych wiekach radzono sobie z tym problemem poprzez pokrywanie powierzchni srebra lakierem. Istniały wówczas jednak ograniczone w tym względzie możliwości. Praktycznie wszystkie stosowane środki zabarwiały folię srebrną – najczęściej na kolor zbliżony do złotego. Z tego względu płatki srebrne stosowane były najczęściej jako imitacja złota; pokryte złocistym lakierem płatki srebrne zabezpieczane były jednocześnie przed ciemnieniem od związków siarki.

Począwszy od XVIII w. przepisy na lakiery złociste oparte były na spirytusie i rozpuszczalnych w nim żywicach. Niektóre z nich służyły do imitowania pozłoty na srebrze lub do dobarwiania złota. Przykładem może być lakier, którego receptura zbliżona jest do współcześnie stosowanych kompozycji:

spirytus	55 g
szelak	30 g
octan etylu	10 g
octan amylu	5 g

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że jedynie lakiery spirytusowe nie wywierają ujemnego wpływu na jakość położonych na pulmencie płatków srebra; lakiery te mogły być nakładane wielokrotnie na powierzchnię srebra.

Niekiedy ze względów estetycznych, na przykład dla nadania przedmiotom wyglądu starego srebra, stosowano (i stosuje się go dzisiaj) specjalną chemiczną obróbkę barwienia srebra. Proces ten zwany jest powszechnie oksydowaniem, chociaż nazwa ta jest niewłaściwa, bowiem w wyniku patynowania tworzy się na powierzchni srebra warstewka siarczków tego metalu.

Patynowanie srebra prowadzi się na ogół na przedmiotach mających silnie profilowaną (rozwinętą) powierzchnię. Z wypukłych części powierzchni ściera się ciemną warstewkę, co sprawia, że ciemne zagłębienia podkreślają w wyniku gry światła plastykę wyrobu i nadają mu atrakcyjne walory zdobnicze.

Do patynowania stosować można roztwór wodny zawierający około 10 g/l wątroby siarczanej, przykładowo roztwór o składzie:

wątroba siarczana	5-25 g/dm <sup>3</sup>
węgiel amonu	10 g/dm <sup>3</sup>

lub roztwór zawierający tylko 25-50 g/l siarczku amonu.

Początkowo na patynowanych przedmiotach srebrnych pojawiają się barwy nalotowe, a na końcu tworzy się dobrze przyczepna warstewka koloru niebieskoszarego. Po dokładnym opłukaniu i wysuszeniu powierzchni można rzeźbę przedmiotu odpowiednio wycieniować. W tym celu pociera się delikatnie wierzchołki rzeźby powierzchni droбноziarnistym pumeksem, jednak znacznie lepsze efekty uzyskuje się stosując do tego celu papkę kredową. Papką tą (zawieszoną kredy w wodzie o konsystencji śmietany) traktuje się popatynowane przedmioty

srebrne, pocierając je suchą irchą z odrobiną sporządzonej papki. Przy pewnej wprawie można uzyskać bardzo subtelne wycieniowanie rzeźby powierzchni. Ta ostatnia metoda jest dość pracochłonna i polecana szczególnie przy wytwarzaniu jednostkowym. Można wtedy subtelnie przeprowadzić ten zabieg i miejsca jaśniejsze będą harmonijnie zlewały się z miejscami ciemnymi. Na końcu przedmioty przeciera się delikatnie gałgankiem wełnianym z proszkiem do polerowania, w celu nadania im większego lub mniejszego połysku.

Ze zrozumiałych względów nie można pod srebrzenia płatkowe stosować tego samego pulmentu, co pod złocenia (pulmentu czerwonego). Płatki srebrne powinno się nakładać na pulmenty robione z szarej glinki lub glinki białej z domieszką grafitu. Tylko wtedy, gdy na srebrze miały być nakładane warstwy lakieru złocistego (werniksu), mogły być podkładane bolusowe pulmenty czerwone.

### **13. Uszlachetnianie powierzchni artystycznych wyrobów z miedzi i jej stopów**

W warunkach naturalnych, w atmosferze wolnej od zanieczyszczeń gazami przemysłowymi, produktami spalania węgla kamiennego i ropy naftowej, na powierzchni miedzi i jej stopów tworzy się zawsze warstewka powierzchniowa, składająca się głównie z tlenku miedzi(II). Warstewka ta, pogrubiająca się z upływem czasu, barwy od jasnobrazowej do ciemnobrazowej wpadającej w czerń, jest w dużej mierze powłoką ochronno-dekoracyjną, bowiem oprócz zapewnienia efektu dekoracyjnego poprawia ona w wyraźnym stopniu własności antykorozyjne przedmiotów z tych metali.

Na działanie wilgotnej, agresywnej atmosfery przemysłowej, miedź nie jest jednak odporna, ponieważ wytwarzająca się z biegiem czasu na jej powierzchni warstewka zasadowych siarczanów(VI) miedzi(II), koloru od jasno- do ciemnozielonego, nie zabezpiecza tego metalu przed dalszą korozją.

Dekoracyjne i ochronno-dekoracyjne warstewki na miedzi i jej stopach wytwarzać można również sztucznie, chemicznie lub elektrochemicznie, przy czym w zależności od stosowanej metody otrzymać można warstewki o różnym zabarwieniu.

Swoim wyglądem i charakterem zbliżone są one do warstewek powierzchniowych, tworzących się w naturalnych warunkach atmosferycznych. Ta właściwość miedzi jest tak atrakcyjna, że często inne metale, a niekiedy również i inne tworzywa, pokrywa się warstwą miedzi tylko w tym celu, by przez następną obróbkę chemiczną nadać pokrytym przedmiotom odpowiednie zabarwienie.

Wytwarzane na powierzchni miedzi tlenki tego metalu zabarwić mogą miedź na kolory: żółty, pomarańczowy, czerwony, fioletowy, brązowy do czarnego. Związki siarki barwią powierzchnię miedzi na kolory jasnobrązowy do kasztanowobrązowego, a nawet popielatoszary do niebieskiego. Zasadowe sole miedzi nadają powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów zabarwienie o różnych odcieniach.

Barwne warstewki tlenkowe, siarczkowe czy składające się z zasadowych soli – węglanów, chlorków czy siarczanów(VI) – wytworzone w sposób naturalny lub sztuczny na powierzchni miedzi i jej stopów, powstają w wyniku chemicznej lub elektrochemicznej reakcji tych metali z otaczającym je środowiskiem. Z teoretycznego punktu widzenia, każda warstewka powierzchniowa na metalu, o ile wytworzona została w wyniku chemicznej reakcji tego metalu z otaczającym go środowiskiem, jest produktem korozyjnym. Jeśli wytworzona została na miedzi i jej stopach, nosi nazwę warstewki patynowej (patyny). Gdy warstewka ta (niekoniecznie barwy zielonej) jest zwarta, równomierna, nie zniekształca, ale przeciwnie – podkreśla połyskiem rysunek obiektu i jego plastykę, można mówić wtedy o szlachetnej warstewce patynowej albo o patynie szlachetnej.

Już w dawnych czasach uszlachetniano wyroby artystyczne z brązu poprzez wytwarzanie na ich powierzchni ochronno-dekoracyjnej warstewki koloru od jasno- do ciemnobrązowego. Przedmioty te, zwłaszcza monumentalne obiekty (pomniki, rzeźby eksponowane w warunkach naturalnych), a także drobne przedmioty przechowywane w nieodpowiednich warunkach, pokrywały się z biegiem czasu zielonymi nawarstwieniami, będącymi – jak wiadomo – zasadowymi solami miedzi(II). Nadawały one przedmiotom specyficzny wygląd „starych brązów”.

W XIX w., gdy powstała moda kolekcjonowania starych brązów, rozwinęły się metody nadawania świeżo odlanym brązom wyglądu antycznych przedmiotów. Starano się wówczas uzyskiwać zielone (na ogół) zabarwienie wytworzonej



16. Monumentalne obiekty (pomniki, rzeźby eksponowane w naturalnych warunkach), a także drobne przedmioty przechowywane w nieodpowiednich warunkach, pokrywały się z biegiem czasu zielonymi narwarstwieniami. Fragment pomnika Adama Mickiewicza w Krakowie. Fot. S. Safarzyński

warstewki, zbliżonej w swym wyglądzie do szlachetnej patyny antycznej (*verde antico nobilis*).

Wytworzenie dobrej jakościowo warstewki patynowej, zwłaszcza na dużych obiektach, wymaga znacznego doświadczenia, zależy ono nie tylko od wyboru najwłaściwszej metody patynowania (składu roztworu oraz sposobu przeprowadzenia obróbki), ale również od znajomości chemicznego składu brązu, jego struktury oraz metody odlewania. Jakość warstewki patynowej zależy też od rodzaju i dokładności przeprowadzenia obróbki mechanicznej.

Piękną i trwałą warstewkę patynową wytworzyć można na brązach bogatych w miedź, z nieznaczną ilością cyny i innych składników (do 10%). Otrzymanie pięknej patyny zależy także od techniki odlewania. Najpiękniejszą warstewkę patynową wytworzyć można na brązach odlewanych „na воск tracony”, co potwierdzają liczne antyczne brązy zachowane do dnia dzisiejszego.

Stan powierzchni metalu ma duży wpływ na jakość tworzącej się na miedzi i jej stopach powierzchniowej warstewki patynowej. Powierzchnie mające pory i spękania powodują tworzenie się warstewki o niejednorodnej strukturze, podatnej na korozyjne oddziaływanie otaczającego środowiska. Doświadczenie wykazało, że odpowiednia obróbka mechaniczna w znacznym stopniu hamuje – poprzez usunięcie defektów powierzchniowych – tego rodzaju korozję. Wpływ przygotowania powierzchni na trwałość warstewek powierzchniowych na stopach miedzi znany był prawdopodobnie już w wiekach dawnych, o czym świadczą liczne zabytki Grecji i Rzymu, charakteryzujące się wysoką gładkością powierzchni przedmiotów brązowych.

Niedokładna obróbka mechaniczna, zwłaszcza powierzchni obiektów z brązu przeznaczonych do ekspozycji zewnętrznej (pomniki, elementy wystroju architektonicznego), może być przyczyną ich przedwczesnej korozji. Stwierdzono doświadczalnie, że porowatość oraz wszelkiego rodzaju niedokładności obróbki powierzchniowej metalu powodują powstawanie porowatej warstewki powierzchniowej, słabo przyczepnej do metalu podłoża. Na narożach, krawędziach i w porach metalu warstewka wykazuje znaczne naprężenia wewnętrzne. W tych miejscach pojawiają się pierwsze ślady korozji w postaci zielonych, gruboziarnistych nalotów korozyjnych.

Wytworzona w sposób prawidłowy warstewka patynowa na wszelkiego rodzaju pomnikach nie tylko zabezpiecza ich powierzchnię przed destrukcyjnym



oddziaływaniem otaczającej atmosfery, ale także podkreśla plastykę dzieła rzeźbiarskiego.

Barwa powierzchniowej warstewki patynowej zależy w dużej mierze od składu roztworu patynującego, jednak jej odcień zależy głównie od chemicznego składu brązu oraz od jego struktury.

**Tabl. 13.1**

Mikrotwardość miedzi, brązu i mosiądzu oraz powierzchniowych warstewek naturalnych i sztucznych wytworzonych na tych metalach

Rodzaj materiału	Mikrotwardość, HV Kg/mm <sup>2</sup>
miedź	30-50
brąz zawierający 10% cyny	min. 70
mosiądz zawierający 30% cynku	min. 110
czarna warstewka naturalna	91
zielona warstewka naturalna	46-115
tlenek miedzi(I)	120-235
siarczek miedzi(II)	29-30

### 13.1. Warstewki patynowe na miedzi i jej stopach typu tlenkowego o barwie brązowej

Spośród barwnych warstewek patynowych koloru brązowego, wytwarzanych na powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów, największe znaczenie mają (ze względów antykorozyjnych) warstewki tlenkowe. Swoim charakterem podobne są one do warstewek powierzchniowych, tworzących się w naturalnych warunkach atmosferycznych.

Warstewki tlenkowe na miedzi i jej stopach wytwarza się sztucznie, chemicznie i elektrochemicznie, w szerokim wachlarzu odcieni, od jasno- do ciemnobrązowego wpadającego w czerń.

Warstewki tlenkowe na miedzi i jej stopach są warstewkami ochronnymi; badania korozyjne wykazały niezwykle wysoką odporność powłok tlenkowych tych metali w naturalnych warunkach atmosferycznych.

Prawidłowo wytworzona warstewka tlenkowa ma lepsze własności mechaniczne niż sam metal. Zasadniczym warunkiem dobrych własności nałożonej warstewki tlenkowej jest jej dobre związanie się z metalem podłoża (przyczepność). Powłoka słabo związana z podłożem może spowodować, że naprężenia własne takiej warstewki, powstające na przykład pod wpływem nagłych zmian temperaturowych w atmosferze, spowodują mechaniczne przerwanie powłoki i dostęp agresywnych czynników atmosferycznych do podłoża metalu chronionego.

Czynnikiem decydującym o zachowaniu przyczepności warstewki tlenkowej do metalu podłoża jest podobieństwo struktury krystalicznej tlenku i metalu. Bardzo dobrą przyczepność warstewki tlenkowej do miedzi i jej stopów bogatych w ten metal zapewnia fakt, że w pierwszej fazie formowania się warstewki tlenkowej na tych metalach powstaje tlenek miedzi(I) o identycznej sieci przestrzennej, co miedź i jej stopy bogate w ten metal.

Cenną własnością tlenkowych warstewek powierzchniowych wytworzonych na miedzi i jej stopach jest ich wysoka twardość, a tym samym w pewnym stopniu odporność na ścieranie, ważna ze względu na oddziaływanie otaczającej atmosfery (kurz, drobiny sadzy). W tabl. 13.1. przedstawiono twardości (mikrotwardości w skali Vickersa) typowych związków wchodzących w skład powierzchniowych warstewek na miedzi. Jak widać, najwyższą twardością (145-235 HV) charakteryzują się warstewki zbudowane z tlenków miedzi.

### 13.1.1. Chemiczne wytwarzanie tlenkowych warstewek patynowych

Tlenkowe warstewki patynowe na miedzi i jej stopach wytwarza się w roztworach wodorotlenkowych z dodatkiem czynników utleniających. Praktycznie do wytwarzania tych warstewek konwersyjnych stosuje się roztwór wodorotlenku sodu z dodatkiem nadsiarczanu – peroksosiarczanu(VI) potasu ( $K_2S_2O_8$ ) – jako czynnika utleniającego.

Konkurencyjnym do tworzenia się warstewki tlenkowej w omawianej kąpeli jest proces rozpuszczania miedzi. Tylko wtedy, gdy szybkość formowania



17. Warstewki o odcieniu zielonym wytworzone na miedzi i jej stopach tradycyjnie nazywane są powłokami patynowymi (patyną). W warunkach naturalnych, w atmosferze dość czystej, pozbawionej zanieczyszczeń gazami przemysłowymi, warstewka wytworzona na elementach architektonicznych (na przykład na miedzianych dachach) i obiektach wolno stojących (monumentach, pomnikach, posągach, rzeźbach itp.) składa się przede wszystkim z malachitu, tj. zasadowego węglanu miedzi(II); w atmosferze przemysłowo-miejskiej – głównie z zasadowego siarczanu(VI) miedzi(II). Patyna na dachu kościoła św. Anny w Warszawie. Fot. S. Safarzyński

się warstewki tlenkowej przewyższa w znacznym stopniu szybkość rozpuszczania się miedzi, proces formowania się warstewki tlenkowej przebiegać będzie prawidłowo.

Proces formowania warstewki tlenkowej na powierzchni przedmiotu z miedzi i jej stopów prowadzić można w kąpeli o następującym składzie:

wodorotlenek sodu, NaOH	50 g/dm <sup>3</sup>
nadsiarczan (peroksosiarczan(VI)) potasu, K <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5-10 g/dm <sup>3</sup>

Należy zwrócić uwagę na fakt, że wprawdzie z podwyższeniem temperatury roztworu silnie wzrasta szybkość powstawania warstewki tlenkowej, lecz jednocześnie zwiększa się ilość metalu przechodzącego do roztworu i szybkość rozkładu utleniacza (nadsiarczanu potasu). Z tego powodu temperaturę roztworu utrzymuje się nie wyższą niż 60-65°C, co pozwala na uzyskanie warstewki o żądanej grubości w ciągu około 5 minut. W niskich temperaturach pogarsza się jakość warstewki i proces przedłuża się znacznie. W czasie przerw w pracy zaleca się obniżenie temperatury do temperatury otoczenia, aby szybkość rozkładu utleniacza sprowadzić do minimum.

Proces utleniania miedzi i jej stopów prowadzi się w naczyniu szklanym, porcelanowym lub emaliowanym. Podczas utleniania należy przedmiotami delikatnie poruszać w roztworze.

Podobnie jak przy wytwarzaniu warstewek dekoracyjnych na innych metalach, również wytwarzanie tlenkowych warstewek dekoracyjnych na miedzi i jej stopach wymaga dokładnego przygotowania powierzchni tych metali. Muszą być one dokładnie odtłuszczone i zaktywowane. Bez dokładnego przeprowadzenia tych operacji wytworzona warstewka może mieć plamy i smugi, obniżające nie tylko własności dekoracyjne, ale również antykorozyjne wytworzonych powłok.

Odtłuszczenie, zarówno chemiczne, jak i elektrochemiczne, przeprowadza się w powszechnie stosowanych kąpielach opartych na węglanie-, fosforanie(V)- i wodorotlenku sodu. Natomiast do trawienia (aktywowania) stosować można 10% roztwór kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem 10 g/dm<sup>3</sup> nadsiarczanu sodu.

W przypadku wytwarzania warstewek tlenkowych na mosiądzach uboższych w miedź (o zawartości 30–40% cynku) charakterystyczne jest to, że po utworzeniu się na tym metalu powłoki tlenkowej o określonej grubości (około 0,5 mikrometra), na powierzchni przedmiotu zaczyna wydzielać się tlen gazowy.

Metoda wytwarzania warstewek tlenkowych na miedzi i jej stopach w wodnym roztworze wodorotlenku sodu z dodatkiem związków utleniających znalazła powszechne zastosowanie do barwienia przedmiotów o stosunkowo niewielkich rozmiarach, które można poddawać procesowi utlenienia przez zanurzenie ich w kąpeli. Nadaje się ona również do wytwarzania powłok tlenkowych na obiektach monumentalnych, np. pomnikach eksponowanych zewnątrz, poprzez zwilżanie gorącym roztworem patynującym powierzchni tych obiektów. Po zwilżeniu powierzchni metalu, wytworzoną warstwę należy pozostawić do wyschnięcia i proces nawilżania powtórzyć kilkakrotnie. W wyniku tej operacji na powierzchni obiektu (pomnika) tworzy się jednolita warstewka koloru jasnobrązowego z odcieniem zgniłej zieleni. Warstewka ta, z zainkludowanymi w niej produktami rozpuszczania miedzi (powstającymi w czasie tworzenia się warstewki tlenkowej), jest bardzo dobrze przyczepna do metalu podłoża, nie ma jednak jeszcze charakteru dekoracyjnego (nie stanowi „czystego” koloru). Dodatkowa operacja traktowania tej warstewki odpowiednim roztworem do barwienia miedzi, poprzez szczotkowanie tym roztworem za pośrednictwem miękkiej szczotki, umożliwi wyekstrahowanie zielonych produktów z warstewki, nadając jej jednocześnie charakter dekoracyjny. Kolor wytworzonej w ten sposób warstewki zmieniać można w zależności od liczby stosowanych cykli w szerokich granicach: od jasnobrązowej do ciemnobrązowej o odcieniu czarnym.

Do barwienia warstewki tlenkowej stosować można lekko alkaliczny roztwór o składzie:

wielosiarczek sodu	0,6 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek sodu	0,3 g/dm <sup>3</sup>

Po dokładnym przemyciu, wytworzona warstewka składa się już tylko z nierozpuszczalnych w wodzie produktów; stanowić powinna zatem powłokę

o dobrych właściwościach izolacyjnych, zapewniających ochronę przed penetracją do metalu podłoża agresywnych czynników korozyjnych.

Można przypuszczać, że wytworzona w ten sposób tlenkowa warstewka powierzchniowa ma charakter nie tylko dekoracyjny, ale również ochronny, bowiem sposób, w jaki została wytworzona jest podobny do procesu tworzenia się warstewek powierzchniowych na miedzi i jej stopach w naturalnych warunkach atmosferycznych. W tych warunkach bowiem tworzy się najpierw na powierzchni miedzi warstewka tlenkowa (produkt utlenienia miedzi gazowym tlenem znajdującym się w powietrzu), na powierzchni której (zewnętrznie) formuje się warstewka produktów reakcji miedzi z poszczególnymi gazami znajdującymi się w powietrzu (dwutlenek węgla, dwutlenek siarki itp.)

### 13.1.2. Elektrochemiczne wytwarzanie tlenkowych warstewek patynowych

Pewnym utrudnieniem przy chemicznej metodzie wytwarzania na miedzi i jej stopach powierzchniowych warstewek tlenkowych, opisaney w poprzednim podrozdziale, jest mała trwałość roztworów do utleniania oraz konieczność częstej kontroli i uzupełnianie kąpeli podstawowymi składnikami, zwłaszcza nadsiarczanem potasu.

Miedź i jej stopy można jednak utleniać również metodą elektrolityczną, stosując anodową obróbkę przedmiotów z tych metali. Przy obróbce elektrolitycznej stosuje się roztwory wodorotlenków, a czynnikiem utleniającym jest aktywny tlen, wywiązujący się w anodowym procesie elektrodowym.

Jakość formowanych warstewek tlenkowych na miedzi i jej stopach w procesie elektrolitycznym utleniania tych metali zależy głównie od:

- stężenia wodorotlenku sodu w elektrolicie,
- gęstości prądu wytwarzania warstewki,
- temperatury kąpeli do utleniania.

Stężenie wodorotlenku sodu ma znaczący wpływ na przebieg elektrolitycznego wytwarzania warstewek tlenkowych. Wzrost stężenia wodorotlenku w kąpeli powoduje zwiększanie się grubości warstewki w sposób wykładniczy. Jednakże przy wysokich stężeniach wodorotlenku sodu w roztworze tworzą się – w procesie utleniania – warstewki bardzo porowate i słabo przyczepne do metalu podłoża



18. Patyna na dachu kościoła NMP w Krakowie. Fot. S. Safarzyński

(roztwór zbyt agresywny). Przy obniżaniu stężenia wodorotlenku w elektrolicie grubość tworzącej się warstewki szybko się obniża (po jej utworzeniu na powierzchni wydziela się głównie tlen gazowy), a także zawęża się optymalny zakres anodowych gęstości prądu formowania się prawidłowych warstewek tlenkowych; w wyniku procesu utleniania otrzymuje się wtedy powierzchnie niejednorodne: jedno miejsce pokryte są warstewką o dostatecznej grubości (gdzie jest optymalna gęstość prądu), w innych zaś miejscach uzyskuje się cienką powłokę o barwie szarej (w których gęstość prądu była za wysoka), a jeszcze w innych, zwłaszcza w zagłębieniach, może nastąpić nawet nadtrawienie powierzchni (gdzie gęstość prądu była zbyt niska).

Do elektrolitycznego utleniania miedzi i jej stopów można stosować roztwór wodorotlenku sodu w dość szerokich granicach: od 100 do 250 g/dm<sup>3</sup>, jednak optymalne jego stężenie wynosi 150 g/dm<sup>3</sup>.

Anodowa gęstość prądu musi być ustalana w zależności od wielkości dwóch pozostałych czynników wpływających na jakość wytwarzanych warstewek tlenkowych. Ze wzrostem anodowej gęstości prądu – przy ustalonych dwóch pozostałych czynnikach, tj. stężeniu wodorotlenku sodu w stężeniu 150 g/dm<sup>3</sup> i temperatury 60°C – zmniejsza się grubość warstewek tlenkowych, a także ilość metalu przechodzącego do roztworu. Skracą się również czas, po którym na powierzchni utlenionego przedmiotu zaczyna wydzielać się tlen. Przy bardzo wysokich gęstościach prądu otrzymuje się warstewki bardzo cienkie – są one niewidoczne nieuzbrojonym okiem. Ogólnie można stwierdzić, że optymalny zakres gęstości prądu przesuwają się w kierunku tym wyższych wartości, im wyższa jest temperatura roztworu. I tak, w temperaturze 60°C optymalny zakres gęstości prądu wynosi od 1 do 2 A/dm<sup>2</sup> (uzyskuje się w nim warstewki koloru ciemnobrązowego, wpadającego w czerń). W temperaturze 100°C zakres ten znajduje się znacznie wyżej i wynosi 6-8 A/dm<sup>2</sup>.

Po przekroczeniu optymalnych wartości gęstości prądu, tworzące się warstewki są coraz cieńsze, początkowo ciemne o szarym odcieniu, później – bardzo cienkie i niewidoczne nieuzbrojonym okiem. Wydziela się wówczas obficie tlen.

Temperatura ma, jak już zaznaczono, również duży wpływ na jakość wytwarzanych warstewek tlenkowych. W temperaturach niższych (55-60°C) jednocześnie z tlenkiem miedzi(II) wydziela się wodorotlenek miedzi(II), nadający



wytwarzanej warstewce zabarwienie zielonkawe. W wyższych temperaturach wzrasta wprawdzie grubość wytwarzanych powłok, zwiększa się jednak również ilość metalu przechodzącego do roztworu i przedłuża się czas trwania procesu. Zaletą wysokich temperatur jest możliwość otrzymywania warstewek dobrej jakości w dość dużym zakresie gęstości prądu.

Przy elektrolitycznym utlenianiu miedzi najlepsze rezultaty uzyskuje się w temperaturze 80-90°C, przy wyrobach z mosiądzu i brązu – 60-70°C. Czas obróbki wynosi wtedy 20-30 minut i może być skrócony do 10 minut, jeśli przez pierwsze 5 minut proces poprowadzi się przy gęstości prądu 2-5 A/dm<sup>2</sup>, a następnie podniesie ją do 5-10 A/dm<sup>2</sup> na dalsze 5 minut.

### **13.1.3. Warstewki patynowe na miedzi i jej stopach typu siarczkowego o barwie brązowej**

Warstewki siarczkowe koloru brązowego są, obok warstewek tlenkowych, najczęściej wytwarzanymi powłokami nie tylko na przedmiotach o charakterze artystycznym, ale również na wyrobach powszechnego użytku (okucia meblowe, guziki metalowe itp.), wykonywanych z miedzi i jej stopów względnie wyrobach z innych metali lub tworzyw niemetalowych pokrytych galwanicznie powłoką miedzianą.

Powłoki miedziane przeznaczone do barwienia nakładać można metodą galwaniczną zarówno w kąpielach kwaśnych (siarczanowych), jak i alkalicznych (cyjankowych). W zależności od rodzaju obróbki galwanicznej uzyskuje się podczas barwienia powłok miedzianych różne wyniki. Można powiedzieć, że najlepsze rezultaty podczas barwienia miedzi związkami siarki uzyskuje się na powierzchni powłok osadzonych w kąpielach cyjankowych (powłoka drobnokrystaliczna).

Stopy miedzi z reguły barwią się trudniej niż czysta miedź. Przykładowo, dość trudno barwią się brązy zawierające większą zawartość cyny. Jeszcze gorzej barwią się mosiądze, a zwłaszcza mosiądze zawierające nikiel.

Mosiądze jednofazowe (z niewielką zawartością cynku) dobrze poddają się barwieniu, jednak większa ilość cynku w stopie (dwufazowym) z miedzią utrudnia proces barwienia – tworząca się na przedmiotach wykonanych z tych stopów warstewka powierzchniowa przyjmuje nieestetyczny, szary odcień.



19. Figura z brązu z nałożoną warstwą typu tlenkowego o barwie brązowej. Fot. S. Safarzyński

Jak wiadomo, związki siarczkowe łatwo reagują nie tylko ze srebrem, ale łatwiej jeszcze z miedzią i jej stopami. Właściwość tę wykorzystuje się w kontrolowanym procesie barwienia miedzi i jej stopów – rzeźb wykonanych z tych metali, niekiedy również monumentalnych obiektów, np. pomników z brązu.

Do barwienia miedzi i jej stopów (tj. wytwarzania na powierzchni przedmiotów z tych metali warstewek siarczkowych koloru brązowego) stosuje się roztwory siarczku amonu, węgorku siarczanego, a także roztwory wielosiarczku.

W celu otrzymania ciemnych, brązowych, a nawet czarnych z odcieniem niebieskawym pokryć, stosuje się najczęściej roztwory siarczku amonu. Jaśniejsze odcienie brązu otrzymuje się przy stosowaniu tego roztworu w wyniku międzyoperacyjnego szcztokowania warstewki szcztoką mosiężną. Przyjmuje ona wtedy kolor kasztanowobrązowy. Roztwór węgorku siarczanego stosuje się głównie do uszlachetniania powierzchni przedmiotów odlanych z brązu cynowego (rzeźb, pomników), a także z mosiądzu o niewielkiej zawartości cynku. Również pomiedzowane lub pomosiądzowane przedmioty dobrze barwią się w roztworze węgorku siarczanego.

Do roztworu węgorku siarczanego wprowadza się często związki selenu(IV), przez co uzyskuje się bardziej równomierne i szczelne warstewki.

Na miedzi, brązie i mosiądzu bogatym w miedź (od 80%) węgorka siarczana tworzy warstewki siarczkowe barwy czerwonej z licznymi odcieniami. Mosiądże bogatsze w cynk barwią się na kolor brązowy z odcieniem zielonkawym.

W zależności od czasu przebywania mosiądzu w roztworze węgorku siarczanego, otrzymać można bardziej jasne lub bardziej ciemne odcienie brązu.

Wyroby niewielkich rozmiarów, o charakterze przedmiotów artystycznych (posążki, rzeźby), można po odpowiednim przygotowaniu powierzchni barwić poprzez zanurzenie ich w roztworze węgorku siarczanego. Stosuje się wtedy na ogół 2% roztwór tego związku ( $20 \text{ g/dm}^3$ ).

Duże obiekty (pomniki) z brązu poddaje się patynowaniu węgorką siarczaną przez zwilżenie ich powierzchni tamponem nasyconym roztworem patynującym, względnie nanoszenie roztworu patynującego na powierzchnię obiektu szcztoką nylonową (z włókna poliamidowego). Przedmioty te można również polewać roztworem patynującym.

Po dokładnym oczyszczeniu (odtłuszczeniu), przedmioty z miedzi i jej stopów, a zwłaszcza mosiądze, poddaje się wstępnej obróbce w roztworze o następującym składzie:

dwuchromian (dichromian(VI)) potasu	70 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI)	40 g/dm <sup>3</sup>

Następnie, po opłukaniu w zimnej wodzie bieżącej, poddaje się je dekapowaniu w 5% roztworze kwasu siarkowego(VI).

Po operacji dekapowania i starannym opłukaniu w zimnej wodzie bieżącej, brązowe zabarwienie powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów nadać można stosując jeden z następujących roztworów:

Nr roztworu	Skład	Stężenie, g/dm <sup>3</sup>
1	wątroba siarczana	20-25
2	siarczek potasu	6
	amoniak	20
3	siarczek potasu	20
	chlerek amonu	4

Naniesiony cienką i równomierną warstwą roztwór patynujący pozostawia się na powierzchni przedmiotu (rzeźby) na 0,5-1 godz. do wyschnięcia, po czym szczotkuje się (kracuje) powierzchnię szczotką z cienkich drutów mosiężnych.

Proces patynowania powtarza się wielokrotnie, aż do uzyskania równomiernej warstewki o żądanym odcieniu brązowego koloru. Do patynowania większych przedmiotów, których nie można barwić przez zanurzenie ich w roztworze patynującym (np. pomników), stosuje się często roztwór pięciosiarczku antymonu – pentasiarczku diantymonu(V)  $Sb_2S_5$ . Roztwór ten umożliwi uzyskanie na powierzchni przedmiotów z miedzi warstewki powierzchniowej koloru czekoladowego. Na brązie i mosiądzu uzyskuje się przy pomocy tego roztworu bardziej jasne kolory brązu. Roztwór patynujący nanosi się na powierzchnię pomnika

przy pomocy tamponu lub szczotki (pędzla) z włosiem nylonowym. Stosowanie pięciosiarczku antymonu jest wygodne, ponieważ roztwór tego związku nie ma tak nieprzyjemnego zapachu, jaki wydziela na przykład roztwór wątroby siarczanej czy siarczku amonu (siarkowodór). Ponadto roztwór ten nie wymaga podgrzewania przed jego stosowaniem.

W patynowaniu pomników i innych dużych obiektów znalazła również zastosowanie metoda pokrywania ich papką zawierającą pięciosiarczek antymonu. Mieszanka ta ma skład następujący:

pięciosiarczek antymonu	30 g
tlenek żelaza(III)	10 g
amoniak (25% roztwór)	100 g

Po naniesieniu papki na barwiony posąg, obiekt pozostawia się na 15-20 godzin do zupełnego wyschnięcia nałożonej warstwy i po tym czasie szczotkuje się go do uzyskania właściwej faktury powierzchniowej.

Opisanym sposobem patynować można również mniejsze przedmioty, jak żyrandole, apliki przyścienne itp., i to zarówno z litego brązu, jak i przedmioty pomosiadzowane czy pokryte galwanicznie brązem.

Przy wytwarzaniu jednostkowym, np. przedmiotów o cechach dzieła sztuki, stosuje się nieraz roztwory do patynowania jednorazowego użytku. Stosuje się wtedy rozcieńczone, alkaliczne roztwory wielosiarczku sodu, np. roztwór o składzie:

wielosiarczek sodu	0,6 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek sodu	0,3 g/dm <sup>3</sup>

Cykl operacyjny wytwarzania w tym roztworze warstewki powierzchniowej koloru jasnobrązowego może być wówczas następujący:

- wyblyszczanie powierzchni przedmiotu na mokro szczotką drucianą,
- zanurzanie na przemian, na przeciąg 3-5 sekund, w roztworze wielosiarczku sodu oraz w kwaśnym roztworze o składzie:

5-hydrat siarczanu(VI) miedzi(II)	5 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI) (d = 1,84)	0,5 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

i międzyoperacyjnym płukaniem w zimnej wodzie bieżącej;

- wyblyszczanie powierzchni przedmiotów na sucho szczotką drucianą,
- polerowanie na tarczy sukiennej wybranych fragmentów powierzchni, celem nadania im wysokiego połysku. Do polerowania stosuje się wtedy miękkie pasty polerskie, oparte na łupku polerskim jako ścierniwie z dodatkiem barytu (siarczanu(VI) baru).

Celem uzyskania ciemniejszego zabarwienia wytwarzanej warstewki, cykl zanurzania w roztworach – alkalicznym, wielosiarczku sodu i siarczanu(VI) miedzi(II) – powtarza się trzy- lub czterokrotnie.

W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie barwnymi warstewkami wytwarzanymi na stopach miedzi, w związku z zastosowaniem tych metali w budownictwie, i to zarówno na zewnątrz (ramy okienne), jak i we wnętrzach wyposażonych w elementy metalowe w typie antycznego brązu. Na ogół proces wytwarzania dekoracyjnych warstewek koloru brązowego na tych elementach nie odbiega od metod już omówionych. Po dokładnym przygotowaniu elementów metalowych, niekiedy polerowanych mechanicznie w specjalnych automatach, poddaje się je obróbce chemicznej barwienia: albo przez zanurzenie w odpowiednich roztworach (co już omówiono), albo przez zwilżanie miękkim materiałem nasyconym roztworem siarczkowym. W celu uzyskania odcieni brązu od jasnego do ciemnobrunatnego stosuje się kilka cykli obróbki w roztworach wielosiarczku sodu i wodorosiarczanu(VI) miedzi(II).

Metalowe elementy wyposażenia wnętrz, pokryte barwnymi warstewkami dekoracyjnymi, są z reguły lakierowane, natomiast elementy budowlane – nasycone olejem (często do tego celu stosuje się olejek cytrynowy) lub woskiem.

### 13.2. Wytwarzanie warstewek konwersyjnych koloru zielonego

Warstewki dekoracyjne o odcieniu zielonym wytworzone na miedzi i jej stopach tradycyjnie nazywane są powłokami patynowymi (patyna). W warunkach naturalnych, w atmosferze dość czystej, pozbawionej zanieczyszczeń

gazami przemysłowymi, warstewka wytworzona na elementach architektonicznych (na przykład na miedzianych dachach) i obiektach wolno stojących (monumentach, pomnikach, posągach, rzeźbach itp.) składa się przede wszystkim z malachitu, tj. zasadowego węglanu miedzi(II). W atmosferze morskiej warstewka ta składać się może z zasadowego chlorku miedzi(II), natomiast w atmosferze przemysłowo-miejskiej – głównie z zasadowego siarczanu(VI) miedzi(II).

Wytwarzane na drodze chemicznej dekoracyjne warstewki koloru zielonego stanowią na ogół zasadowe związki miedzi(II), jak zasadowe azotany(V), chlorki, octany, siarczany(VI), węglany lub mieszaniny tych związków. W literaturze fachowej opisano wiele metod wytwarzania tych warstewek. Wytwarza się je zarówno w roztworach alkalicznych, jak i słabo kwaśnych.

### **13.2.1. Chemiczne wytwarzanie warstewek składających się z zasadowych soli miedzi(II)**

#### ***Warstewki azotanowe***

Najprostszą metodą wytworzenia azotanowej zielonej warstewki dekoracyjnej jest zwilżanie patynowanego przedmiotu tamponem z waty, pędzlem lub szczotką zmoconą w roztworze azotanu(V) miedzi(II) o dość dużym stężeniu (1000 g/dm<sup>3</sup>). Po każdym zwilżeniu roztwór należy pozostawić do wyschnięcia i proces powtórzyć aż do uzyskaniażądanego efektu. Przy wysychaniu roztworu na powierzchni przedmiotu tworzy się niebieskozielona warstewka powierzchniowa.

Inne przepisy podają, że przedmiot po zwilżeniu roztworem azotanu(V) miedzi(II) należy podgrzewać tak długo, aż zielona warstewka stanie się czarna. Następnie przedmiot poddaje się szczotkowaniu miękką szczotką do momentu uzyskania błyszczącej powierzchni, wolnej od luźnego osadu. Po ponownym zwilżeniu (niekiedy wielokrotnym) roztworem patynującym, przedmiot już tylko lekko się podgrzewa, aby warstewka nie straciła koloru zielonego i nie szcerniała. Stwierdzono, że przy lekkim podgrzaniu warstewka przybiera odcień niebieskozielony, natomiast przy intensywniejszym – żółtozielony do brązowozielonego.

Pewną modyfikacją omówionej metody jest sposób międzyoperacyjnego zwilżania powierzchni przedmiotu roztworem nadtlenku wodoru. Początkowo

warstewka powierzchniowa po tych zabiegach brunatnieje, jednak przy dalszym zwilżaniu powierzchni rozcieńczonym roztworem azotanu(V) miedzi(II) uzyskuje się ponownie zieloną barwę, poprzez którą przebija odcień brązowy, co upodabnia wytworzoną warstewkę do patyny naturalnej. Międzyoperacyjne traktowanie powierzchni wodą utlenioną ma również i tę zaletę, że umacnia wewnętrzną strukturę wytworzonej warstewki. Jest ona wtedy bardziej drobnokrystaliczna, bardzo dobrze przyczepna do podłoża, a barwa jej zmieniać się może od niebiesko- do brąwozielonej.

Do roztworu patynującego opartego na azotanie(V) miedzi(II) można wprowadzić również inne aniony, wywierające wpływ nie tylko na barwę, ale również na strukturę wytwarzanych warstewek. Dodaje się w tym celu głównie chlorki i siarczany(VI), a niekiedy również octany i winiany. Zwłaszcza chlorki polecane są jako dodatek do roztworu patynującego opartego na azotanie(V) miedzi(II) przy wytwarzaniu zielonych warstewek na brązach cynowych. W przypadku czystszej miedzi i innych rodzajów stopów tego metalu dodatek chlorków umożliwia uzyskanie prawidłowo ukształtowanych warstewek koloru zielonego, bez potrzeby podgrzewania przedmiotów. Stosuje się wtedy bardziej rozcieńczony roztwór, np. 200-300 g/dm<sup>3</sup> azotanu(V) miedzi(II) i 200-300 g/dm<sup>3</sup> chlorku amonu, sodu lub cynku.

Przedmiotom wykonanym z brązu cynowego można nadać pozory antyków poprzez wytworzenie na ich powierzchni zielonej patyny przechodzącej w kolor szary, np. w roztworze o składzie:

azotan(V) wapnia	20 g/dm <sup>3</sup>
chlorek rtęci(II)	30 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) cynku (jednowodny)	30 g/dm <sup>3</sup>

Do patynowania na kolor zielony brązów niezawierających w swym składzie cynku polecany jest roztwór o składzie:



## KONSERWACJA PROFILAKTYCZNA...

azotan(V) miedzi(II) (trójwodny)	10 g/dm <sup>3</sup>
chlorek miedzi(II) (dwuwodny)	10 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) cynku (jednowodny)	30 g/dm <sup>3</sup>
chlorek rtęci(II)	15 g/dm <sup>3</sup>
chlora(V) potasu	25 g/dm <sup>3</sup>

Do wytwarzania zielonych warstewek dekoracyjnych na mosiądżach można z powodzeniem stosować kąpiel o składzie:

azotan(V) miedzi(II) (trójwodny)	20 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) cynku (jednowodny)	30 g/dm <sup>3</sup>
chlorek rtęci(II)	30 g/dm <sup>3</sup>

W celu otrzymania ciemniejszych warstewek barwy zielonej można stosować roztwór:

azotan(V) miedzi(II) (trójwodny)	100 g/dm <sup>3</sup>
chlorek amonu	100 g/dm <sup>3</sup>
amoniak (25% roztwór wodny)	około 400 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>
kwas octowy (6% roztwór wodny)	400 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

Roztworem tym zwilża się przedmioty w temperaturze otoczenia lub lekko podgrzane. Przedmioty można również zanurzać w takiej kąpeli i następnie pozwolić na ocieknięcie roztworu. Powstająca wówczas warstewka powierzchniowa – koloru zielonego z odcieniem czarnym – nazywana jest często zielenią pompejańską.

Do wytwarzania zielonych warstewek dekoracyjnych na miedzi i jej stopach godna polecenia jest również kąpiel o następującym składzie:

azotan(V) miedzi(II) (trójwodny)	200 g/dm <sup>3</sup>
chlorek sodu	160 g/dm <sup>3</sup>
chlorek amonu	40 g/dm <sup>3</sup>
winian potasu (półwodny)	120 g/dm <sup>3</sup>

### **Warstewki chlorkowe**

Przy wytwarzaniu jednostkowym, gdy czas operacji nie gra zasadniczej roli i może trwać do kilku dni, piękny zielony kolor patyny chlorkowej można uzyskać w roztworze o składzie:

chlorek amonu	250 g/dm <sup>3</sup>
węglan amonu	250 g/dm <sup>3</sup>

W wyniku chemicznego działania tego roztworu na miedź i jej stopy tworzy się zawsze na powierzchni tych metali warstewka chlorkowa. Sole węglanowe wytwarzają bowiem patynę stosunkowo wolno – w naturalnych warunkach atmosferycznych, w atmosferze wolnej od zanieczyszczeń gazami przemysłowymi, wytworzenie patyny węglanowej trwa niekiedy dziesiątki lat – natomiast sole mocnych kwasów, m.in. chlorki, działają na miedź o wiele szybciej. Sposób postępowania przy wytwarzaniu zielonej warstewki chlorkowej jest następujący: podawaną patynowaniu powierzchnię przedmiotu należy dokładnie odtłuścić, nie usuwając z niej powłok tlenkowych w przypadku, gdy pokrywają one powierzchnię przedmiotu równomierną warstewką, ponieważ powłoki te sprzyjają trwałości przyleganiu (adhezji) patyny do metalu podłoża. Przedmioty poddawane patynowaniu często zabarwia się uprzednio roztworem zawierającym czynnik utleniający, np. nadtlenek wodoru (perhydrol, woda utleniona). Dzięki tego rodzaju wstępnemu zabarwieniu powierzchni przedmiotu można nadać jej zabarwienie, które przypomina patynę naturalną.

Roztwór patynujący należy nanosić na powierzchnię za pomocą gąbki lub miękkiej szczotki. Po wyschnięciu pierwszej warstwy, przedmiot przeciera się miękką szczotką i powierzchnię ponownie zwilża roztworem. Im wolniej

powstaje patyna, tym ściślejsze i trwalsze uzyskuje się pokrycie. Po wielokrotnym powtórzeniu opisanych operacji, patynowanie uważa się za zakończone, gdy powierzchnia uzyska równomiernie położoną warstewkę koloru zielonego. Przedmiot przeciera się wtedy preparatem woskowym.

Do roztworu patynującego można zamiast węglanu amonu wprowadzić octan miedzi(II). Typowy roztwór będzie miał wtedy skład następujący:

chlerek amonu	20 g/dm <sup>3</sup>
octan miedzi(II)	20 g/dm <sup>3</sup>
kwasy octowy, lodowaty	20 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

### ***Warstewki siarczanowe***

Zieloną patynę na miedzi i jej stopach, będącą warstewką zasadowego siarczanu(VI) miedzi(II), można wytworzyć w wodnym roztworze siarczanu(VI) amonu (50-100 g/dm<sup>3</sup>) w temperaturze otoczenia.

Sposób postępowania w tym przypadku jest następujący: metal odtłuszcza się dokładnie, opłukuje gorącą wodą, trawi w kwaśnym roztworze celem usunięcia plam i nalotów tlenkowych z powierzchni, płucze w zimnej wodzie bieżącej i poddaje działaniu roztworu patynującego. Po wyjęciu z tego roztworu, przedmioty wystawia się na działanie wilgotnego powietrza, pod wpływem którego tworzy się barwna powłoka zielona.

W roztworach siarczanu(VI) amonu tworzy się warstewka powierzchniowa, podobna pod względem składu chemicznego do powłok powstających w wyniku działania naturalnej atmosfery przemysłowej (zasadowy siarczan(VI) miedzi(II)), jednak struktura jej nie jest tak grubokrystaliczna i wytworzona warstewka może mieć charakter dekoracyjny.

Ważny jest sposób przygotowania roztworu do patynowania opartego na siarczanie(VI) amonu. Po sporządzeniu kąpeli należy oziębic ją do temperatury około 15°C i – mieszając powietrzem – zanurzyć w niej arkusz blachy miedzianej. Gdy wartość pH roztworu, w wyniku jego chemicznego oddziaływania na miedź, osiągnie 5,5-5,7, na ściankach wanny zaczyna krystalizować zasadowy siarczan(VI) miedzi(II). Wtedy, po doprowadzeniu temperatury kąpeli do wartości

robotycznej 20-25°C, można uznać, że jest ona gotowa do użycia. Na ogół proces barwienia w tym roztworze trwa kilka sekund, po czym przedmioty poddaje się działaniu wilgotnego powietrza (o wilgotności względnej nie niższej niż 80%), na przeciąg 10-20 minut i proces powtarza się wielokrotnie (5-6 razy).

Opisaną metodą wytwarza się z powodzeniem zieloną patynę na wielu obiektach i przedmiotach o charakterze artystycznym, odlewanych i odkuwanych. Nie nadaje się ona jednak do wytwarzania warstewek patynowych na blachach miedzianych, które przeznaczone są do mocowania na przykład na dachach reprezentacyjnych budowli. Warstewki te bowiem nie wytrzymują próby zginania, nie są również odporne na działanie podwyższonych temperatur (np. podczas lutowania). W tym ostatnim przypadku zieloną warstewkę dekoracyjną najlepiej wytworzyć metodą natryskową, już po zmontowaniu dachu miedzianego. Do natrysku można stosować na przykład roztwór o składzie:

siarczan(VI) amonu	50 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	3 g/dm <sup>3</sup>
amoniak (25% roztwór wodny)	2 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

Proces patynowania natryskowego należy prowadzić tylko wtedy, gdy wilgotność względna powietrza nie będzie niższa niż 75%. Proces natryskiwania trzeba powtarzać wielokrotnie (5-6 razy) w 10-15-minutowych odstępach czasu.

Dekoracyjne warstewki siarczanowe wytwarzane metodą zanurzeniową formuje się z reguły w wodnych roztworach alkalicznych, które oprócz siarczanu(VI) miedzi(II) zawierają na ogół tylko chlorki, np. chlorek amonu, względnie chlorki i amoniak:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	80 g/dm <sup>3</sup>
chlorek amonu	20 g/dm <sup>3</sup>

albo:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	3 g/dm <sup>3</sup>
chlerek sodu	3 g/dm <sup>3</sup>
amoniak (25% roztwór wodny)	50 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

### ***Warstewki węglanowe***

Na przedmiotach z brązu, a także z mosiądzu, można uzyskać piękny, naturalny kolor zielonej patyny, będącej zasadowym węglanem miedzi(II), w roztworze o składzie:

węglan miedzi(II), zasadowy	200 g
amoniak (25% roztwór wodny)	1 dm <sup>3</sup>

Sposób wytwarzania dekoracyjnych warstewek węglanowych jest w tym przypadku następujący: przedmioty gotuje się w roztworze o podanym składzie przez kilka minut, po czym suszy, nie opłukując w wodzie. W zależności odżądanego odcienia patyny, suszenie przeprowadza się w powietrzu o różnej wilgotności (na przykład na wolnym, wilgotnym powietrzu lub w miejscu ogrzanym). Dopiero po tym zabiegu można z powierzchni przedmiotu wypłukać resztki chemikaliów. Należy czynić to ostrożnie, by nie uszkodzić powłoki. Warstewki wystawione na działanie wilgotnego powietrza są bardziej zielone od powłok uformowanych w stosunkowo suchym powietrzu.

Naturalnie, chcąc uzyskać zawsze ten sam kolor i odcień zielonych warstewek węglanowych, proces suszenia należy prowadzić w powietrzu z regulowaną wilgotnością.

### ***Warstewki typu mieszanego***

Do sztucznego patynowania dużych powierzchni, np. dachów miedzianych, opracowano w Japonii szereg kąpeli, między innymi kąpiel o składzie:

kwas chlorowodorowy ( $d = 1,19$ )	$66 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$
octan miedzi(II)	$80 \text{ g}/\text{dm}^3$
zasadowy węglan miedzi(II)	$26 \text{ g}/\text{dm}^3$
trójtlenek arsenu(III)	$3 \text{ g}/\text{dm}^3$
chlorek amonu	$80 \text{ g}/\text{dm}^3$
azotan miedzi(II) (trójwodny)	$20 \text{ g}/\text{dm}^3$
chlora(V) rtęci(II)	$2,5 \text{ g}/\text{dm}^3$

W wyniku natrysku lub zwilżania tym roztworem blachy miedzianej, uprzednio dokładnie odtłuszczonej i zaktywowanej, na jej powierzchni tworzy się w krótkim czasie piękna, zielona warstwa patynowa.

### 13.2.2. Elektrochemiczne wytwarzanie warstewek składających się z zasadowych soli miedzi(II)

Pierwsze wzmianki o możliwości wytwarzania metodą elektrochemiczną zielonych warstewek dekoracyjnych (patynowych) na miedzi pojawiły się w literaturze fachowej na przełomie lat 20. i 30. XIX w. Opracowano wówczas szereg kąpeli do wytwarzania warstewek siarczanowych, węglanowych i typu mieszanego.

#### *Warstewki siarczanowe*

Warstewki siarczanowe wytwarzać można elektrolitycznie w kąpeli o składzie:

siarczan(VI) magnezu	$100 \text{ g}/\text{dm}^3$
wodorotlenek magnezu	$20 \text{ g}/\text{dm}^3$
bromek potasu	$20 \text{ g}/\text{dm}^3$

i parametrach procesu:

## KONSERWACJA PROFILAKTYCZNA...

temperatura	95°C
anodowa gęstość prądu	4,5 A/dm <sup>2</sup>

W ciągu 15 minut można otrzymać warstewkę dekoracyjną, składającą się z zasadowego siarczanu(VI) miedzi(II), dość odporną na rozciąganie.

Innym elektrolitem, pracującym przy dość niskiej gęstości prądu anodowego, jest cyjankowy roztwór o składzie:

siarczan(VI) sodu	20 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek sodu	4 g/dm <sup>3</sup>
cyjanek sodu	1 g/dm <sup>3</sup>

i parametrach procesu:

temperatura	85°C
anodowa gęstość prądu	0,003 A/dm <sup>2</sup>

W kąpeli tej, przy podanych parametrach procesu, przedmioty przetrzymuje się do momentu wytworzenia warstewki o wystarczającej grubości. Po tej operacji przedmioty należy dodatkowo zanurzyć na przeciąg pół godziny do roztworu zawierającego 50 g/dm<sup>3</sup> siarczanu(VI) miedzi(II). Temperatura tego roztworu wynosi 95°C.

### ***Warstewki węglanowe***

W latach 30. XX w. opracowano prostą kąpiel do wytwarzania na drodze elektrolitycznej warstewek węglanowych, składającą się tylko z wodorowęglanu sodu o stężeniu od 45 do 75 g/dm<sup>3</sup>. Kąpiel ta działa w temperaturze otoczenia. Przy anodowej gęstości prądu 8-9 A/dm<sup>2</sup> otrzymuje się w niej warstewkę patynową koloru żywej zieleni.

W przeciwieństwie do zielonej patyny otrzymanej na drodze chemicznej, warstewki patynowe wytworzone na drodze elektrolitycznej są bardziej odporne na ścieranie i nie łuszczą się przy zginaniu.

Dobre właściwości powłok patynowych wytwarzanych metodą elektrolityczną inspirowały do poszukiwania metody wytwarzania warstewek dekoracyjnych koloru zielonego na arkuszach blach miedzianych przeznaczonych do pokrywania dachów budowli monumentalnych (wież zabytkowych kościołów itp.). Opracowano m.in. metodę, zgodnie z którą pomiędzy arkusz blachy miedzianej i metalowy walec owinięty materiałem nasyconym wodorowęglanem sodu przykładła się napięcie około 40 V i walec powoli toczy się po poddawanej patynowaniu blasze miedzianej. W układzie tym walec jest katodą, natomiast barwiona blacha stanowi anodę. Średnia efektywna gęstość prądu na blasze wynosi około 15 A/dm<sup>2</sup>. Przy prowadzeniu tego procesu należy zwracać uwagę na to, by w wyniku zbyt wysokich gęstości prądu nie następowało przegrzanie strefy formowania warstewki.

Wytworzona opisaną metodą warstewka patynowa charakteryzuje się dobrą przyczepnością do metalu podłoża; odporna jest również na zmiany temperatury w granicach od 5 do 60°C.

Wytworzona metodą elektrolityczną zielona patyna o odcieniu niebieskawym (składająca się z zasadowego węglanu miedzi(II) – malachitu) na dachach budowli zmienia pod wpływem działania czynników atmosferycznych (atmosfery przemysłowo-miejskiej) i z biegiem czasu swoją strukturę, przechodząc stopniowo w zasadowy siarczan(VI) miedzi(II) – brochantyt.

### ***Warstewki typu mieszanego***

Zieloną warstewkę patynową siarczanowo-chlorkową można otrzymać metodą elektrolityczną w kąpeli:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	50 g/dm <sup>3</sup>
chlerek amonu	28 g/dm <sup>3</sup>
chlerek sodu	14 g/dm <sup>3</sup>
chlerek cynku	6 g/dm <sup>3</sup>
gliceryna	6 g/dm <sup>3</sup>



Patynowany przedmiot jest w tym układzie katodą, anodę stanowi blacha miedziana. Stosuje się katodową gęstość prądu w zakresie 0,3-0,5 A/dm<sup>2</sup> oraz czas obróbki 5-10 minut.

Podczas elektrolizy tworzy się na przedmiotach z brązu biały osad zasadowych soli miedzi, który przy wysychaniu przechodzi w barwę zieloną. Po upływie pewnego czasu, gdy powierzchnia przedmiotu (rzeźby) będzie całkowicie sucha, a warstewka patynowa przybierze kolor zielony, przedmiot płucze się w zimnej wodzie bieżącej i ponownie suszy. Po kilku dniach przebywania na powietrzu, gdy patyna ściemnieje, przedmiot pokrywa się bezbarwnym lakierem.

Obecnie istnieje cały szereg elektrolitów do wytwarzania warstewek dekoracyjnych koloru zielonego, o różnych odcieniach tej barwy. Na przykład zielono-czarną warstewkę patynową można otrzymać w kąpeli:

siarczan(VI) magnezu	50g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek magnezu	30 g/dm <sup>3</sup>
bromek potasu	15 g/dm <sup>3</sup>

Zielona patyna w tej kąpeli tworzy się na przedmiotach z brązu w procesie anodowym, przy gęstości prądu około 4 A/dm<sup>2</sup> i napięciu 6 V, czasie obróbki do 15 minut, katodzie z grafitu.

Jaśniejsze odcienie zielonej patyny, np. barwy żółtozielonej, otrzymać można w elektrolicie o składzie:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	25 g/dm <sup>3</sup>
dichromian(VI) potasu	90 g/dm <sup>3</sup>

w procesie katodowym przy napięciu około 6 V.

### 13.3. Technologiczne problemy przy wytwarzaniu dekoracyjnych warstewek patynowych na miedzi i jej stopach

Szereg zagadnień technologicznych, specyficznych dla poszczególnych procesów, omówionych zostało przy rozpatrywaniu metod wytwarzania poszczególnych kolorowych warstewek dekoracyjnych.

Istnieją jednak uwarunkowania typu ogólnego, nieprzestrzeganie których prowadzi z reguły do wytworzenia wadliwych warstewek, zarówno pod względem składu chemicznego i struktury, jak i odporności mechanicznej.

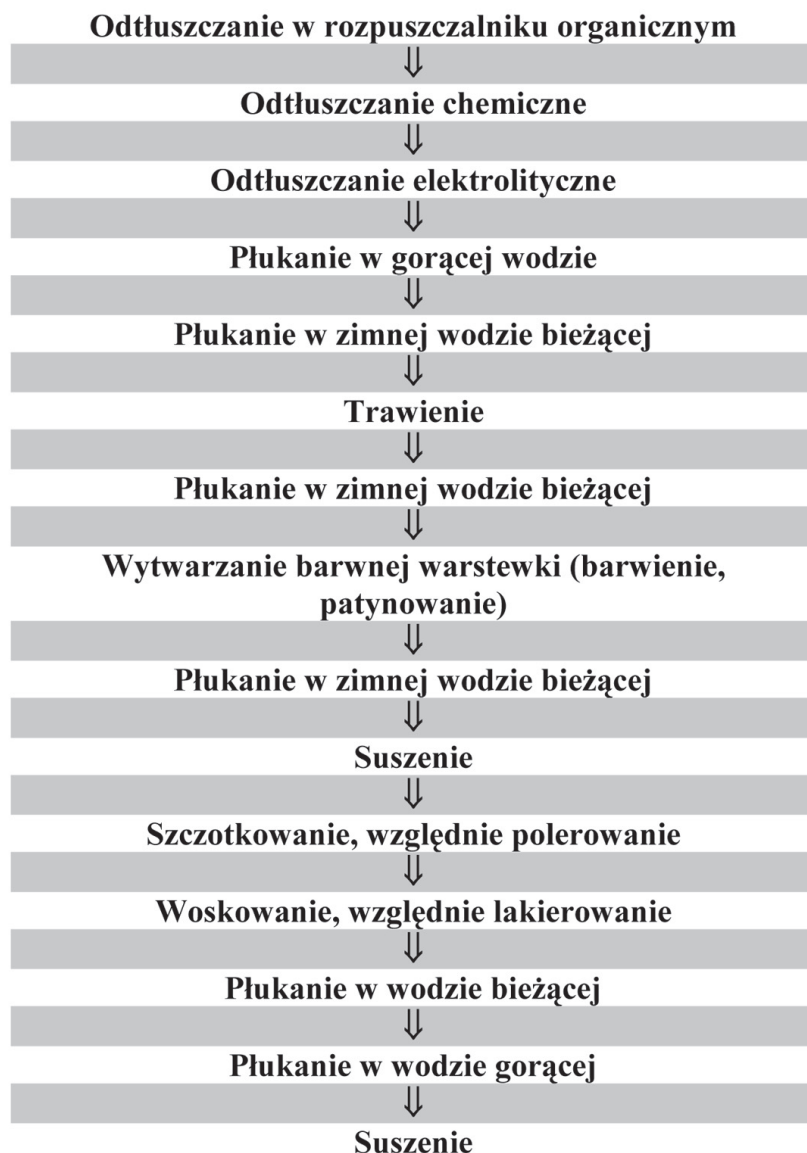
Technologia (sposób) wytwarzania dekoracyjnych warstewek patynowych na powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów rozwijała się wraz z udoskonalaniem kąpeli do ich wytwarzania. Początkowo technologia ta składała się zasadniczo z czterech operacji: odtłuszczenia, trawienia, wytwarzania warstewek (barwienia) i obróbki końcowej (wykończeniowej), przy czym odtłuszczano na ogół zawiesiną wapna wiedeńskiego, a trawienie prowadzono w prostych roztworach kwasów mineralnych. Do wytwarzania dekoracyjnych warstewek stosowano kąpiele zapewniające uzyskanie żądanej barwy warstewki. Obróbka wykończeniowa polegała na ewentualnym przeszcotkowaniu, względnie przepolerowaniu mechanicznym przedmiotu w celu uzyskania określonych efektów dekoracyjnych oraz woskowaniu lub pokrywaniu lakierem bezbarwnym. Ta ostatnia operacja, oprócz podwyższenia walorów dekoracyjnych przedmiotu, zabezpieczała przed ewentualnym tworzeniem się plam i nalotów na jego powierzchni.

Opisane operacje były zapewne wystarczające przy wytwarzaniu jednostkowym przedmiotów w warsztatach twórczych, wykonujących wyroby o charakterze artystycznym, gdzie czas obróbki nie odgrywał większej roli. W przemyśle jednak, przy masowej produkcji drobnych przedmiotów, gdzie czas poszczególnych operacji ma nieraz decydujące znaczenie, należy stosować nowoczesne operacje przygotowawcze i obróbki wykończeniowej. W większości przypadków postępuje się wtedy zgodnie ze schematem 13.1.

Metody odtłuszczenia w rozpuszczalnikach organicznych, odtłuszczenia chemicznego i elektrochemicznego oraz trawienia miedzi i jej stopów, omówione zostały w rozdziale 4. Niekiedy jednak, w celu uzyskania określonych efektów

**Schemat 13.1.**

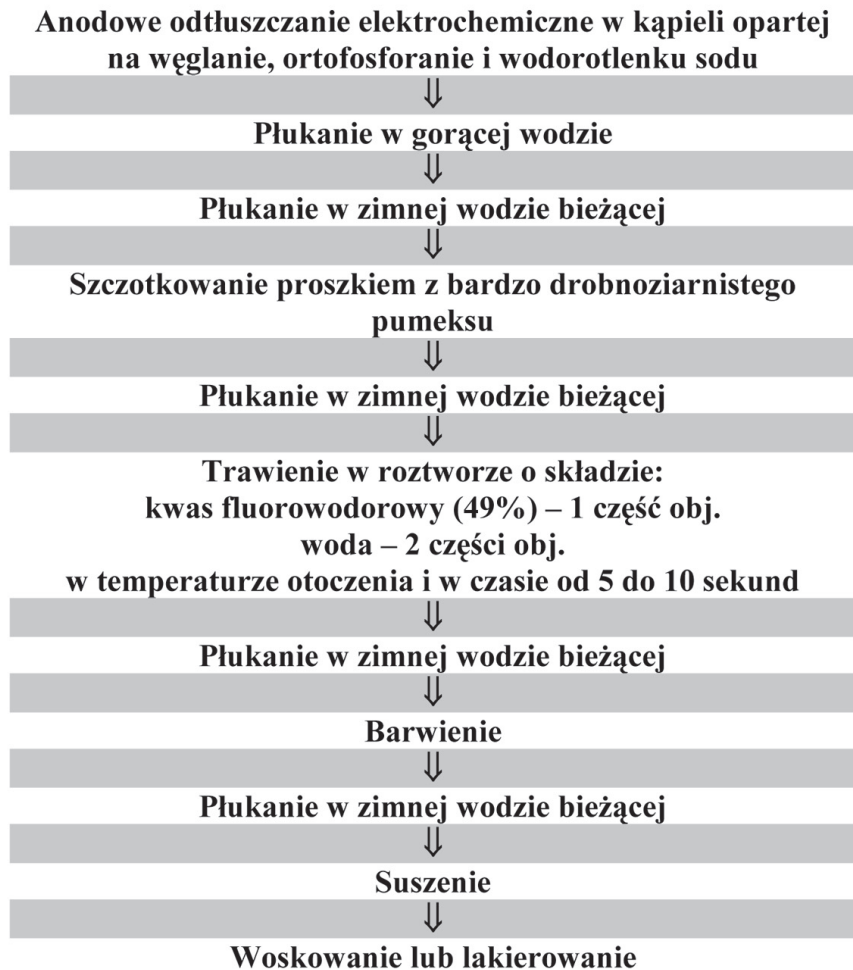
Proces przygotowania i obróbki wykończeniowej metali



dekoracyjnych, stosuje się specjalny rodzaj obróbki przygotowawczej. I tak, piękne, satynowe wykończenie powierzchni przedmiotów z brązu uzyskać można stosując cykl obróbki przygotowawczej według schematu 13.2.

### **Schemat 13.2.**

Cykl obróbki przygotowawczej do satynowego wykończenia powierzchni przedmiotów z brązu



Rozważyć należy również przeciwstawny przypadek – łagodnego trawienia powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów, które w wyniku polerowania mechanicznego uzyskały bardzo wysoki połysk i połysk ten należy utrzymać również na powierzchni barwionej. Do trawienia w tym przypadku stosuje się na ogół wodny roztwór kwasu amidosulfonowego o stężeniu około 30 g/l. Kwas ten działa stosunkowo łagodnie na miedź i jej stopy.

Procesy płukania stanowią istotny element ciągu technologicznego barwienia miedzi i jej stopów. Po trawieniu przedmioty muszą być bardzo starannie wypłukane w zimnej bieżącej wodzie. W przypadku braku bieżącej wody można stosować podwójne płukanie, przy czym wodę w płuczkach należy bardzo często zmieniać.

W przypadku produkcji jednostkowej do suszenia stosować można beżowicze trociny z drewna klonowego lub topolowego, ponieważ są one wolne od kwasów; nie należy używać natomiast trocin dębowych, świerkowych i jodłowych. Trociny należy ogrzewać w celu usunięcia z nich wilgoci. W warunkach przemysłowych jednak, przy produkcji seryjnej, metoda suszenia w trocinach nie zdaje na ogół egzaminu. Stosuje się wtedy specjalne suszarnie z wymuszonym obiegiem powietrza albo suszenie w podczerwieni.

Przy wytwarzaniu dekoracyjnych warstewek na miedzi i jej stopach metodą elektrolityczną, technologiczne problemy są w zasadzie podobne do tych, jakie występują przy wytwarzaniu tych warstewek metodą chemiczną. Dodatkowym parametrem, odgrywającym jednak niepoślednią rolę przy wytwarzaniu warstewek dekoracyjnych na drodze elektrolitycznej, jest gęstość prądu i jej rozdział na powierzchni przedmiotu poddawanego obróbce barwienia. Przy barwieniu elektrolitycznym, zarówno w procesie anodowym jak i katodowym, dążyć należy do możliwie małych odchyłeń gęstości prądu na poszczególnych fragmentach barwionego przedmiotu od wartości średniej, istotna zatem będzie w tym przypadku odległość barwionego przedmiotu od elektrod przeciwnego znaku. Im będzie ona większa, tym rozdział linii pola elektrycznego w kąpeli będzie bardziej wyrównany i tym mniejsze będzie odchylenie od wartości średniej gęstości prądu na poszczególnych fragmentach wyrobu.

Ze względów ekonomicznych barwienie elektrolityczne można polecać tylko w przypadkach produkcji masowej i to tylko przedmiotów o dość prostych



20. Przykład wadliwie wytworzonej warstewki konwersyjnej na tablicy wykonanej z brązu.  
Fot. S. Safarzyński

kształtach. Barwienie elektrolityczne związane jest zawsze ze stosowaniem większych objętości kąpeli, kosztowniejszego oprzyrządowania (źródła prądu, szyny prądoносne, dodatkowe elektrody itp.). Barwienie elektrolityczne wymaga ponadto wyższych kwalifikacji obsługi. Bezsporną jednak zaletą metody elektrolitycznej jest wyższa trwałość kąpeli i stabilność procesu, co w warunkach przemysłowych ma podstawowe znaczenie.

#### **13.4. Wady warstewek patynowych, przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania**

Prawidłowe wytworzenie każdej warstewki powierzchniowej (warstewki patynowej) określonego koloru, rodzaju i struktury, wymaga przestrzegania szeregu warunków określonych przez technologię.

W praktyce przemysłowej zaistnieć mogą jednak różne przyczyny, zarówno techniczne jak i technologiczne, w wyniku których wytwarzane warstewki dekoracyjne nie będą odpowiadać stawianym im wymogom. W dalszym ciągu omówione zostaną wady warstewek patynowych, jakie mogą powstawać przy ich wytwarzaniu, przypuszczalne przyczyny ich powstawania oraz możliwości usuwania tych przyczyn.

Ze przyczyn technicznych (np. w przypadku barwienia odlewów z brązu w gorących roztworach) poszczególne fragmenty tych odlewów, mające różne grubości ścianek, w wyniku ich niejednakowego nagrzewania w kąpeli mogą barwić się niejednorodnie; warstewka na tych przedmiotach będzie miała wtedy różne odcienie żądanego koloru. Przeciwdziałać temu można poprzez wyrównanie temperatury na całym odlewie – poprzez wstępne nagrzanie przedmiotu w czystej, gorącej wodzie. Po tej czynności przedmioty pokrywają się z reguły równą, jednorodną warstewką dekoracyjną.

Na większe trudności napotyka się wtedy, gdy barwieniu trzeba poddać przedmioty powstałe w wyniku połączenia (na przykład przez lutowanie) różnych elementów przedmiotu, wykonanych z różnych stopów miedzi. Zdarzyć się wówczas może, że w żadnym przypadku nie uzyska się jednolitego zabarwienia warstewki na całym obiekcie. Jedynym wyjściem będzie pomiedziowanie, względnie pokrycie mosiądzem lub brązem całego przedmiotu metodą galwaniczną (patrz: rozdział 7).

Również z przyczyn technicznych mogą powstawać wady dekoracyjnych warstewek patynowych, ujawnione niekiedy dopiero w dłuższym czasie po ich wytworzeniu. Dotyczy to zwłaszcza odlewów, z natury porowatych, o niejednorodnej strukturze warstwy wierzchniej. W porach pozostawać mogą resztki kąpeli do barwienia, których obecność ujawnić się może w postaci plam i nalotów powierzchniowych dopiero po dłuższym czasie użytkowania. Po zaschnięciu w porach, resztki soli z tych kąpeli reagują w stanie wilgotnym z metalem podłoża (sole te z reguły są higroskopijne), tworząc rozmaitego typu wykwity. Wywierają one nacisk na zewnętrzną powłokę lakierową, prowadząc do jej spęczenia, a w skrajnym przypadku nawet do przerwania i odprysków. Metodą zaradczą jest w tym przypadku bardzo staranne płukanie, a niekiedy również stosowanie neutralizacji, gdy roztworami do barwienia są kąpiele silnie alkaliczne

względnie silnie kwaśne. Przy neutralizacji postępować należy jednak bardzo ostrożnie. Na ogół bowiem warstewki wytwarzane w alkalicznych roztworach nie są odporne na działanie kwaśnego środowiska. Dlatego też do neutralizacji resztek kąpeli alkalicznych należy stosować wyłącznie bardzo rozcieńczone roztwory kwasów, głównie organicznych, np. kwasu cytrynowego czy winowego. Neutralizację kąpeli kwaśnych natomiast przeprowadzić można na przykład w rozcieńczonym roztworze węglanu sodowego czy potasowego.

Przyczyny technologiczne powstawania wad dekoracyjnych warstewek patynowych to przede wszystkim brak przestrzegania podstawowych parametrów technologicznych – zbyt wysoka czy za niska temperatura kąpeli do barwienia, źle dobrany czas obróbki, nadmierne zużycie roztworów, zarówno do obróbki przygotowawczej, jak i procesu zasadniczego, zwłaszcza opartego na kąpeli zawierającej w swym składzie amoniak. Przede wszystkim jednak wady warstewek dekoracyjnych związane są ze złym przygotowaniem powierzchni przedmiotów, niedostatecznym odtłuszczeniem, złym lub niewystarczającym wytrawieniem lub aktywowaniem tych powierzchni.

W kąpielach opartych na związkach siarczkowych należy przestrzegać, aby poszczególne składniki roztworów nie były przeterminowane. Jeśli na przykład w kąpielach opartych na roztworze wątroby siarczanej, z których powinno się otrzymać powłoki brązowe, tworzą się warstewki o odcieniu szarym, świadczy to, że siarczek uległ częściowemu utlenieniu do tiosiarczanu i siarczanu. Niekiedy udaje się poprawić pracę kąpeli poprzez dodanie do niej niewielkiej ilości kwasu solnego, jednak najbardziej poprawnym postępowaniem w tym przypadku będzie wymiana kąpeli na nową, sporządzoną z aktywnego roztworu wątroby siarczanej.

### **13.5. Warstewki patynowe na miedzi i jej stopach, wytwarzane w stopionych solach barwy czerwonej**

W stopionych solach metali alkalicznych – azotanie potasowym, względnie azotynie sodowym lub ich mieszaninie – można wytwarzać dekoracyjne warstewki koloru czerwonego.

Bardzo żywy czerwony kolor warstewki dekoracyjnej na przedmiotach miedzianych można uzyskać w wyniku ich zanurzenia w stopionym azotanie



potasowym. Czas zanurzenia wynosi około 20 sekund. Po tej operacji przedmioty chłodzi się w wodzie i suszy. Uzyskaną warstewkę dekoracyjną można dodatkowo polerować na tarczy skórzanej.

Warstewkę dekoracyjną koloru wiśniowoczerwonego, przechodzącego w odcień brunatny, można otrzymać również w azotynie sodowym. Czas operacji jest jednak wtedy dłuższy i wynosi od 10 do 15 minut.

Przy wytwarzaniu warstewek dekoracyjnych na miedzi w stopionych solach trzeba przestrzegać szeregu warunków. Przede wszystkim przedmioty należy wprowadzać do cieczy stanowiącej stopioną sól w stanie idealnie suchym. W związku z tym, po starannym odtłuszczeniu i aktywacji, przedmioty należy dokładnie wypłukać i wysuszyć.

Zasadniczy proces wytwarzania warstewek prowadzi się na ogół w naczyniach żeliwnych lub stalowych, do których wysypuje się odpowiednią sól i podgrzewa do jej rozpuszczenia. W tablicy 13.2. podano temperatury topnienia azotanu(III) sodu i azotanu(V) potasu oraz mieszaniny tych soli. Robocza temperatura kąpieli to około 30°C powyżej temperatury topnienia soli, wtedy bowiem kąpiel jest zupełnie płynna i nadaje się do użytku.

Przy prowadzeniu procesu w stopionych solach należy zachować odpowiednie środki ostrożności, ponieważ temperatura kąpieli może wynosić ponad 300°C. Przedmioty przeznaczone do barwienia wprowadza się do kąpieli zawieszane na drutach miedzianych. Przedmioty miedziane, podczas obróbki w stopionych solach, przybierają początkowo barwę ciemnoszarą do czarnej. Po ostudzeniu jednak, w zależności od czasu trwania procesu, stają się jaskrawoczerwone do fioletowopurpurowych.

Prawidłowe prowadzenie barwienia miedzi w stopionych solach wymaga dość dużej wprawy i dokładnej znajomości procesu. Stopiony azotan(III) sodu jest czynnikiem silnie utleniającym i z tego względu nie może stykać się bezpośrednio z substancjami organicznymi. Zarówno drewno, jak i inne palne materiały, zapalają się po zetknięciu ze stopionym azotynem.

Wytwarzanie warstewek dekoracyjnych w stopionych solach jest dość kłopotliwe, jednak właściwości wytworzonych powłok są tak dobre, że proces ten znalazł praktyczne zastosowanie obok innych technologii barwienia miedzi. Przede wszystkim wytworzona powłoka jest idealnie przyczepna do metalu podłoża,

ciągliwa i odporna na ścieranie. Również barwa powłoki jest trwała i odporna na światło.

**Tabl. 13.2.**

Temperatury topnienia azotanu(III) sodu i azotanu(V) potasu oraz mieszaniny tych soli

Azotan(III) sodu, NaNO <sub>2</sub> , %	100	80	60	50	45	40	20	0
Azotan(V) potasu, KNO <sub>3</sub> , %	0	20	40	50	55	60	80	100
Temperatura topnienia, °C	270	230	172	145	137	145	225	335

### 13.6. Galwaniczne powłoki z czarnego niklu

Galwaniczne powłoki koloru czarnego, tzw. powłoki czarnego niklu, są – obok powłok czarnego chromu, srebra i złota – najczęściej stosowanymi pokryciami metalowymi nakładanymi na powierzchnie wyrobów z miedzi i jej stopów w celach dekoracyjnych i ochronno-dekoracyjnych.

Czarne powłoki niklowe osadza się w kąpeli do niklowania, zawierającej w swym składzie pewne ilości związków cynkowych. Cynk, występujący w zasadzie w kąpielach do niklowania jako zanieczyszczenie, powoduje przy stężeniach powyżej 1 g/dm<sup>3</sup> osadzanie się czarnych powłok. Ze wzrostem stężenia cynku w kąpeli wzrasta równocześnie twardość otrzymywanej powłoki. Przy wyższych stężeniach cynku uzyskuje się dekoracyjne, półbłyszczące warstwy o strukturze warstwowej. Powierzchnia powłoki jest zazwyczaj gładza od powierzchni metalu podłoża.

Czarny nikiel zawiera w swym składzie nikiel, cynk oraz siarkę, przy czym ta ostatnia tworzy najprawdopodobniej z niklem związek międzymetaliczny o wzorze Ni<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Pokrycia czarnego niklu stosuje się z reguły do elementów brązowych lub mosiężnych uprzednio pomiedziowanych lub poniklowanych w celu otrzymania równomiernej i dobrze przylegającej powłoki. W przypadku

zastosowania błyszczącej powłoki miedzi lub niklu uzyskuje się szczególnie efektowne wyniki.

Do osadzania czarnych powłok niklowych stosuje się kąpiele oparte zarówno na siarczanowych, jak i chlorkowych związkach nikłowych. Na przykład, w roztworach zawierających siarczany – nikławy i cynkowy – oraz rodanek sodowy otrzymać można przy gęstości prądu 0,5-1,0 A/dm<sup>2</sup> czarne, zwarte i dość plastyczne powłoki dekoracyjne. Kąpiel do osadzania tych powłok ma skład następujący:

siarczan(VI) niklu(II) (sześciowodny)	75 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) amonowo-nikławy(II) (sześciowodny)	45 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) cynku(II) (sześciowodny)	38 g/dm <sup>3</sup>
rodanek sodowy	15 g/dm <sup>3</sup>

i pracuje przy następujących parametrach:

temperatura kąpeli	50-55°C
pH kąpeli	5,6-5,8

Kąpiel chlorkowa natomiast, pracująca w temperaturze otoczenia (20-25°C), może mieć skład następujący:

chlorek niklu(II) (sześciowodny)	75 g/dm <sup>3</sup>
chlorek cynku(II)	30 g/dm <sup>3</sup>
chlorek amonowy	30 g/dm <sup>3</sup>
rodanek sodowy	15 g/dm <sup>3</sup>

i wartość pH w szerokich granicach od 2,5 do 5,5.

Do otrzymywania powłok z czarnego niklu z kąpeli niezawierającej rodanów stosować można np. elektrolit o składzie:

siarczan(VI) niklu(II) (sześciowodny)	140 g/dm <sup>3</sup>
molibdenian amonowy	30 g/dm <sup>3</sup>
kwasy borowy	20 g/dm <sup>3</sup>

i parametrach procesu:

temperatura kąpeli	55-75°C
pH kąpeli	4,3-4,7
gęstość prądu	0,2-0,5 A/dm <sup>2</sup>

pracujący przy zastosowaniu anod grafitowych.

Otrzymywane z tego elektrolitu powłoki czarnego niklu składają się z niklu metalicznego oraz tlenków molibdenu.

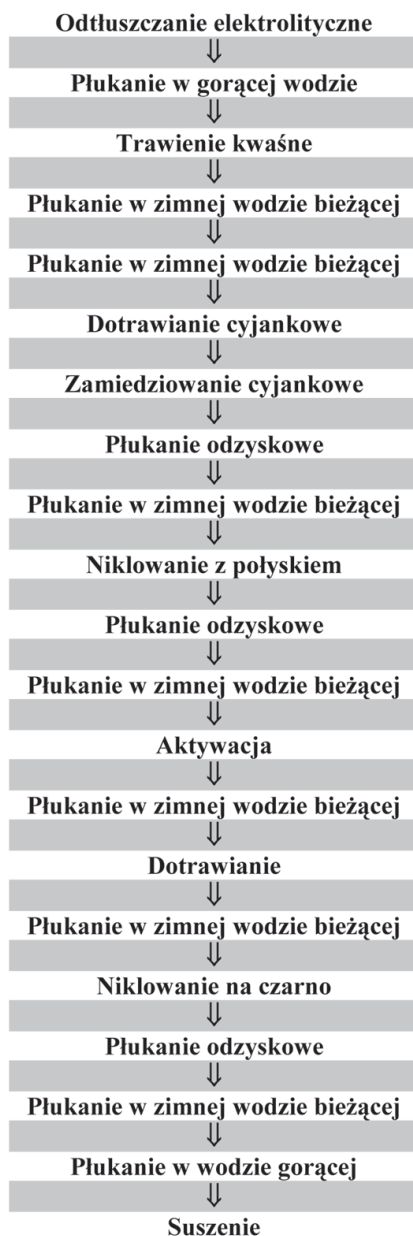
Na ogół wszystkie kąpiele do niklowania na czarno pracują z anodami rozpuszczalnymi – nikłowymi. Drugi składnik powłoki (zazwyczaj cynk) wprowadza się do kąpeli zawsze w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli tego metalu. Próbowano wprowadzić zawieszając w kąpeli anody cynkowe obok nikłowych, jednak ze względu na to, że cynk w kąpeli rozpuszczał się bardzo szybko (niewspółmiernie szybciej niż nikiel), szybko wzrastało jego stężenie w elektrolicie i kąpiel ta po pewnym czasie nie nadawała się do eksploatacji.

Jak wspomniano, pokrycia z czarnego niklu najczęściej stosuje się do uszlachetniania przedmiotów mosiężnych lub brązowych, przy czym bardzo dobrą przyczepność tych powłok do mosiądzu i brązu uzyskuje się wtedy, gdy przedmioty z tych metali zostaną uprzednio pomiedziowane lub poniklowane, względnie pomiedziowane i poniklowane. Proces wytwarzania powłok z czarnego niklu na podwarstwie miedzi i błyszczącego niklu przebiegać wtedy może zgodnie ze schematem 13.3.

Odtłuszczenie elektrolityczne miedzi i jej stopów prowadzi się katodowo, a niekiedy katodowo i następnie anodowo (w osobnej wannie) w kąpielach opisanych w rozdziale 4. W przypadku wystąpienia po odtłuszczeniu katodowym

**Schemat 13.3.**

Proces wytwarzania powłok z czarnego niklu na podwarstwie miedzi i błyszczącego niklu



nalotu na powierzchni przedmiotu, nalot ten usunąć można w rozcieńczonym roztworze kwasu lub cyjanku.

Trawienie kwaśne z wyblyszczaniem powierzchni miedzi i mosiądzu prowadzi się dwustopniowo w roztworach, których receptury podano w rozdziale 4. Gdy celem procesu trawienia jest usunięcie z powierzchni mosiądzu tylko nalotów tlenkowych, stosuje się 50% obj. roztwór kwasu solnego, a gdy naloty te usunąć trzeba z powierzchni brązu cynowego – 10-20% obj. roztwór kwasu fluor oborowego.

Dotrawianie cyjankowe prowadzi się w alkalicznym roztworze zawierającym 15-45 g/dm<sup>3</sup> cyjanku sodowego. Jeśli osadzanie powłoki miedzianej odbywa się następnie w kąpeli cyjankowej, to przedmioty wprowadza się do tej kąpeli bez międzyoperacyjnego płukania, bezpośrednio po aktywacji w roztworze cyjanku. Wprowadzany na przedmiocie cyjanek wyrównuje częściowo ubytek tego związku w kąpeli do miedziowania.

Niklowanie z połyskiem omówiono w rozdziale 7. Po niklowaniu, przed nałożeniem powłoki czarnego niklu, niezbędne jest aktywowanie powierzchni powłoki niklowej.

### 13.7. Galwaniczne powłoki z czarnego chromu

Konkurencyjnym procesem w stosunku do metody nakładania dekoracyjnych powłok z czarnego niklu jest proces nazywany czarnym chromowaniem. Grubość dekoracyjnych powłok z czarnego chromu wahać się może od 0,2 do 25 mikrometrów.

Powłoki chromowe koloru czarnego w zależności od ich grubości stanowią nie tylko pokrycia dekoracyjne, ale – w grubszych warstwach – również powłoki ochronno-dekoracyjne. W zależności od sposobu przygotowania powierzchni, składu kąpeli oraz parametrów prowadzenia procesu, powłoki te mogą być błyszczące, matowe lub satynowe.

W przeciwieństwie do elektrolitycznych, metalicznych powłok chromowych koloru srebrzystego z niebieskawym odcieniem, osadzających się w postaci kryształicznej, powłoki czarnego chromu są bezpostaciowe (amorficzne). Składają się one z mieszaniny około 55% chromu metalicznego oraz około 44% mieszaniny tlenków chromu.

Proces chromowania na kolor czarny prowadzi się w wodnym roztworze kwasu chromowego(VI) z dodatkiem odpowiedniego katalizatora procesu chromowania. W charakterze takiego katalizatora stosowano początkowo niektóre kwasy karboksylowe, np. kwas octowy, później zaczęto stosować do tego celu również związki nieorganiczne.

Przykładem może być kąpiel o następującym składzie:

tlenek chromu	250 g/dm <sup>3</sup>
kwas fluorokrzemowy	0,25 g/dm <sup>3</sup>

i parametrach procesu:

temperatura	52°C
katodowa gęstość prądu	40 A/dm <sup>2</sup>
czas chromowania	30 minut

Szybkość osadzania powłoki czarnego chromu w tej kąpeli wynosi około 4 mikrometry na godzinę.

Proces technologiczny chromowania miedzi na czarno przebiega według schematu 13.4.

W przypadku chromowania na kolor czarny miedzi wypolerowanej do wysokiego połysku stosuje się następujące kąpiele do obróbki wstępnej:

#### **do odtłuszczenia elektrolitycznego**

kąpiel o składzie:

węglan sodu	30 g/dm <sup>3</sup>
ortofosforan(V) sodu	30 g/dm <sup>3</sup>

i parametrach procesu:

temperatura	70-80°C
gęstość prądu	3-10 A/dm <sup>2</sup>
czas operacji	3-4 minuty

### do trawienia chemicznego

kąpiel o składzie:

kwasy szczawiowy	10 g/dm <sup>3</sup>
kwasy siarkowy(VI) (d = 1,84)	50 ml/dm <sup>3</sup>

i parametrach procesu:

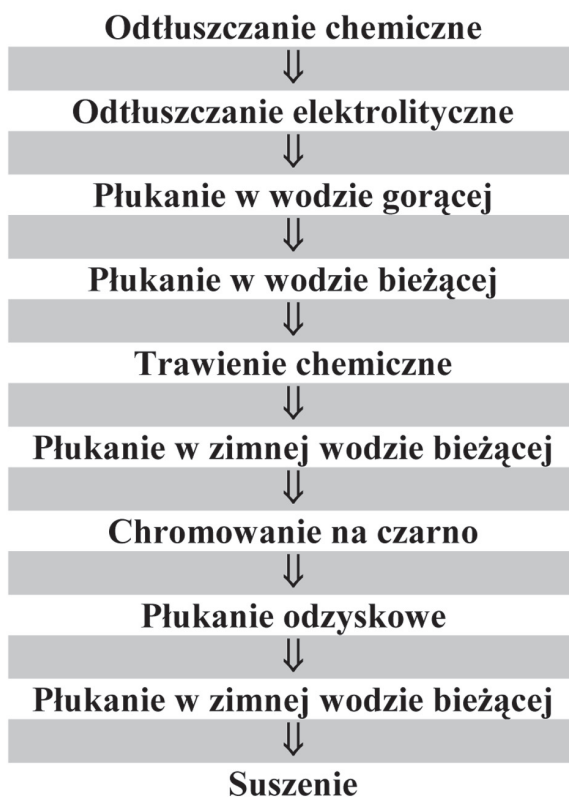
temperatura	otoczenia
czas operacji	1 minuta

W przypadku chromowania na kolor czarny wszelkiego rodzaju brązów i mosiądźców wskazane jest pokrycie przedmiotów z tych metali powłoką miedzią (np. zgodnie ze schematem technologicznym podanym w poprzednim punkcie tego rozdziału) i dopiero wtedy chromowanie na kolor czarny. W tym ostatnim przypadku stosować można również dwuwarstwowe pokrycie: nikiel błyszczący – czarny chrom. Proces technologiczny wytworzenia takiej dwuwarstwowej powłoki będzie przebiegał wówczas zgodnie z pełnym schematem podanym przy wytwarzaniu dwuwarstwowej powłoki nikiel błyszczący – czarny nikiel, z tym że zamiast niklowania na kolor czarny prowadzi się operacje czarnego chromowania.



**Schemat 13.4.**

Proces technologiczny chromowania na czarno miedzi

**13.8. Galwaniczne powłoki srebrne na miedzi i jej stopach**

Nie można bezpośrednio osadzać galwanicznie srebra ze stężonych roztworów na powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów. Ze względu bowiem na wysoki potencjał normalny srebra przebiegać może (w większości kąpieli do srebrzenia) proces chemicznego wydzielania tego metalu na pokrywanych wyrobach. Osadzone galwanicznie powłoki srebrne są wtedy słabo przyczepne do metalu podłoża.

Przy osadzaniu srebra na przedmiotach z mosiądzu i brązu wskazane jest stosowanie wstępnego miedziowania i wstępnego srebrzenia albo też niklowania i wstępnego srebrzenia. W uzasadnionych przypadkach stosuje się ortęciowanie i wstępne srebrzenie.

Po nałożeniu podwarstwy miedzianej lub niklowej, względnie miedzianej i niklowej, zasadniczy proces nałożenia powłoki srebrnej przebiegać może zgodnie ze schematem 13.5.

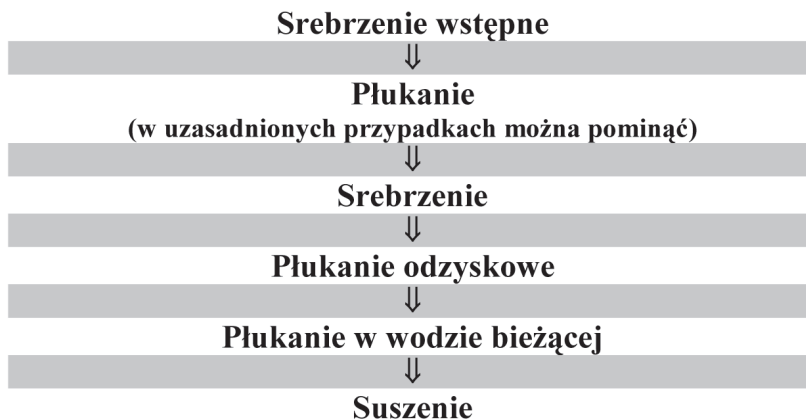
W przypadku gdy powłoka srebrna podlegać będzie pasywowaniu (chromianowaniu) w roztworze chromianu względnie dwuchromianu sodowego lub potasowego, przedmioty neutralizuje się w 1% roztworze wodorowinianu potasowego (kwaśnego winianu potasowego) i następnie, po opłukaniu w zimnej wodzie bieżącej, poddaje chromianowaniu.

Do wstępnego srebrzenia stosuje się kąpiele o dużym stężeniu wolnego cyjanku i małym stężeniu soli srebrowej.

Proces wstępnego srebrzenia należy prowadzić w czasie od 5 do 30 sekund. Ponieważ katodowa wydajność prądowa jest w tym procesie bardzo niska (wynosi od 10 do 20%), pożądane jest poruszanie srebrzonym przedmiotem w kąpiele

### Schemat 13.5.

Proces nałożenia powłoki srebrnej



(na przykład szyną katodową) w celu ułatwienia odrywania się pęcherzyków gazowego wodoru z powierzchni tego przedmiotu.

Krótki czas wstępnego srebrzenia konieczny jest również z innego powodu: grubsze warstwy nałożone w tym procesie działają niekorzystnie na wzrost i strukturę srebra osadzanego następnie w zasadniczym procesie galwanicznym.

W przeciwieństwie do katodowej wydajności prądowej, anodowa wydajność prądowa, ze względu na duże stężenie wolnego cyjanku w kąpeli, jest wysoka. Rozpuszczalność anod srebrnych jest dodatkowo potęgowana chemicznym oddziaływaniem kąpeli galwanicznej na anody srebrne (rozpuszczanie srebra na drodze chemicznej). Z tego powodu stosuje się anody nierozpuszczalne.

W celu uzyskania dobrej przyczepności powłok srebrnych na przedmiotach z mosiądzu czy brązu stosuje się również przed wstępnym srebrzeniem proces ortęciowania. Proces ten polega na zanurzeniu przedmiotów wykonanych ze stopów miedzi w roztworze soli rtęci. Na powierzchni wyrobów powstaje wtedy (jako rezultat reakcji wymiany) cienka warstewka metalicznej rtęci. W wyniku tego potencjał metalu podłoża staje się bardziej elektrododatni i umożliwia osadzenie w następnym etapie powłoki srebrnej, dobrze związanej z podłożem.

Przy ortęciowaniu należy przestrzegać dwóch podstawowych warunków:

- proces ortęciowania musi trwać krótko, nie powinien przekraczać kilku sekund; nie wolno dopuścić do osadzenia grubszej warstwy rtęci; nadmierna grubość tego metalu na powierzchni wyrobu prowadzi do utworzenia amalgamatu z warstwą osadzonego następnie srebra (rtęć tworzy łatwo amalgamat ze srebrem, miedzią i cynkiem, natomiast ze składnikami mosiądzu – trudniej); następstwem tego są szare plamy na powłoce srebrnej oraz kruchość tego pokrycia;
- po procesie ortęciowania należy przedmioty bardzo dokładnie i starannie wypłukać.

Roztwór soli rtęci, zamknięty w porach i szczelinach podłoża, może być przyczyną pojawienia się w przyszłości międzykrystalicznej korozji naprężeniowej (dotyczy to niektórych gatunków mosiądzu).

Do ortęciowania stosuje się kwaśne i alkaliczne (cyjankowe) roztwory soli rtęci.

### 13.9. Galwaniczne powłoki złote na miedzi i jej stopach

Z zasady nie powinno się osadzać galwanicznie powłok złotych bezpośrednio na powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów. Przede wszystkim dlatego, że miedź z podłoża dyfunduje z biegiem czasu (nawet w temperaturze otoczenia) do powłoki złotej, a gdy powłoka ta jest dodatkowo bardzo cienka, traci szybko swój dekoracyjny wygląd (ciemnieje, pokrywa się plamami, smugami itp.).

Podwarstwa niklu nałożona na powierzchni miedzi i jej stopów, już przy grubości kilku mikrometrów, stanowi dość skuteczną barierę zaporową przeciw przenikaniu (dyfuzji) miedzi do złota.

Podwarstwa niklu, zwłaszcza gdy wydzielona jest z wysokim połyskiem, nadaje osadzonym następnie powłokom złotym szczególne walory dekoracyjne.

Podwarstwa niklu zabezpiecza także metal podłoża przed agresywnym oddziaływaniem otaczającej atmosfery, bowiem cienkie, dekoracyjne warstewki złote są na ogół dość porowate i nie stanowią skutecznej bariery przed penetracją do metalu podłoża gazowych składników powietrza.

Niekiedy jednak, zwłaszcza przy rekonstrukcji zabytków, osadza się galwanicznie grube powłoki złote bezpośrednio (bez podwarstwy niklu) na przedmioty z miedzi lub brązu, spełniając w ten sposób wymogi teorii konserwacji zabytków. Galwaniczna powłoka złota zastępuje w tym przypadku powłokę złotą, nakładaną w dawnych czasach metodą ogniową. W ten sposób na przykład złociono wszystkie ozdobne elementy zewnętrznego wystroju Zamku Królewskiego w Warszawie, pokrywając je w latach 70. XX w. powłoką złotą o grubości 23-30 mikrometrów.

Wymogi konserwatorów zabytków sięgają czasami znacznie dalej. Przy rekonstrukcji czy konserwacji wnętrza budowli zabytkowych wymaga się od galwanicznego pokrycia nie tylko własności dekoracyjnych i ochronnych, ale również barwy złota odpowiadającej stylowi danej epoki. Nakłada się wtedy trójwarstwowe powłoki złote, stosując kolejno: złocenie wstępne, złocenie zasadnicze, złocenie barwne. Taki sposób złocenia zastosowano na przykład przy dekoracyjnym ozdabianiu przedmiotów będących wyposażeniem reprezentacyjnych sal Zamku Królewskiego w Warszawie (apliki przyścienne, klamki, szyldy, okucia drzwiowe i okienne, fragmenty balustrad itp.).

## 14. Uszlachetnianie powierzchni artystycznych wyrobów z cynku i jego stopów

W XIX w. modne było wykonywanie rzeźb i innych przedmiotów o charakterze dekoracyjnym poprzez ich odlewanie w cynku. Wykonywano w ten sposób miniaturowe rzeźby, ale także rzeźby parkowe. Nierzadko z cynku odlewano również rzeźby fasadowe, czego przykładem może być rzeźba fasadowa leningradzkiego Ermitażu.

W blasze cynkowej repusowano (wyłaczano) płaskorzeźby. Używano do tego celu również blachy stalowej (żelaznej), którą następnie cynkowano ogniowo, a od połowy XIX w. stosowano w tym celu również cynkowanie galwaniczne.

Obecnie nie stosuje się już czystego cynku na odlewy. Przy masowej produkcji przedmiotów codziennego użytku, np. okuć meblowych, klamek samochodowych i innych wyrobów, także tych służących ozdobie, stosuje się stopy cynku (zarówno odlewnicze, jak i do przeróbki plastycznej).

Odlewnicze stopy cynku dzielą się na odlewane w formach piaskowych i kokilach oraz odlewane pod ciśnieniem. Z uwagi na stosowane dodatki stopowe stopy cynku podzielić można na powszechnie znane stopy Zn-Al i Zn-Al-Cu (zwane znalami) oraz mało znane stopy potrójne Zn-Mn-Cu, stanowiące grupę pośrednią między mosiądzami i stopami Zn-Al.

Najlepiej lejnym znalem, praktycznie bez zmian wymiarowych, jest stop o składzie chemicznym: aluminium 3,4-6,2%, miedź 1,2-1,7%, resztę stanowi cynk. Produkowane w kraju stopy cynku i aluminium są znormalizowane (Polska Norma PN/H-87101), np. omawiany stop lejny ma symbol ZnAl6Cu1. Do produkcji znali stosuje się najczystszy cynk; podobnie dodatki stopowe – aluminium i miedź. Stopy te, zanieczyszczone nawet w minimalnym stopniu takimi metalami, jak ołów, cyna czy kadm, wykazują nadmierną skłonność do samorzutnego starzenia, połączonego ze zmianami objętościowymi. Stają się wtedy kruche i charakteryzują się obniżonymi właściwościami mechanicznymi.

Aluminium w stopach cynku zwiększa wytrzymałość i twardość stopu. Miedź natomiast podnosi również właściwości mechaniczne, poprawia jednak ponadto

lejność znali. Większość stopów Zn-Al ma poza tym dodatek niewielkich ilości magnezu (0,02-0,05% Mg), który zabezpiecza je przed korozją międzykrystaliczną.

### 14.1. Chemiczne barwienie cynku i jego stopów

Na powierzchni cynku i jego stopów bogatych w cynk tworzy się w naturalnych warunkach atmosferycznych warstewka węglanów, stanowiąca w pewnym stopniu warstewkę ochronną. Nie ma ona charakteru dekoracyjnego. Utworzona na powierzchni błyszczącej przyczynia się nawet do lekkiego jej zmatowienia. Przy dużej wilgotności powietrza obserwuje się natomiast na powierzchni cynku tworzenie warstwy białych produktów korozji, nazywanych często „białą rdzą”. Warstwa ta, stanowiąca osad tlenku cynkowego, barwy białej lub szarobiałej, w przeciwieństwie do tlenków innych metali (na przykład tlenków miedzi), nie ma charakteru ani ochronnego ani dekoracyjnego. Jest ona ponadto mało odporna na ścieranie.

Cynk i jego stopy wykazują mniejszą niż inne metale zdolność do tworzenia barwnych, ochronno-dekoracyjnych warstewek konwersyjnych na swej powierzchni. Mniejsza jest z tego względu możliwość chemicznego barwienia tego metalu i jego stopów. W praktyce cynk i jego stopy barwi się w celach dekoracyjnych na kolor czarny oraz odcienie czarnego: szaro-czarny i niebiesko-czarny.

#### *Kolor czarny*

Istnieje szereg metod wytwarzania na powierzchni cynku i jego stopów czarnej warstewki dekoracyjnej. Stosuje się do tego celu wodne roztwory soli miedzi, niklu lub molibdenu.

Bardzo piękną czarną barwę warstewki powierzchniowej, dobrze przyczepną do podłoża cynkowego, wytworzyć można w roztworze składającym się z mieszaniny siarczanu miedziowego i nadmanganianu potasowego. Kąpiel ma skład następujący:

siarczan(VI) miedzi(II)	12 g
manganian(VII) potasu	15 g
woda	1 litr

Po zanurzeniu cynku do tego roztworu, pokrywa się on w krótkim czasie czarną, dekoracyjną warstewką powierzchniową.

Do barwienia cynku i jego stopów na kolor czarny stosować można również roztwór polecany uprzednio do barwienia miedzi i jej stopów na kolor brązowy. Kąpiel ma skład następujący:

siarczan(VI) miedzi(II)	125-200 g
chlorań potasu	60-100 g
woda	1 dm <sup>3</sup>

Roztwór ten sporządza się rozpuszczając obie sole w gorącej wodzie i następnie filtrując do uzyskania klarownej cieczy. Przedmioty cynkowe zanurza się na bardzo krótko w tym roztworze i natychmiast wyjmuje. Zabarwienie powierzchni uzyskuje się pod wpływem działania powietrza. W przypadku nieosiągnięcia za pierwszym razem żadanego efektu, proces barwienia należy powtórzyć. Dopiero gdy przedmiot uzyska głęboką czerń, opłukuje się go i suszy.

### ***Kolor niebieskoczarńy***

Bardzo trwale niebiesko-czarńe zabarwienie powierzchni cynku i jego stopów uzyskać można w roztworze:

siarczan(VI) niklu(II)-amonu	60 g
chlerek amonu (salmiak)	60 g
woda	1 l dm <sup>3</sup>

Kąpiel pracuje w temperaturze otoczenia. Przedmioty zanurza się w niej na czas od 30 minut do 1 godziny. Pokrywają się one kolejno barwami: żółtą, brązową, fioletową, niebieską do czarnoniebieskiej. Po procesie przedmioty należy wysuszyć oraz przepolerować do uzyskania żadanego efektu.

***Kolory tęczy***

Kolory tęczy warstewki powierzchniowej na cynku i jego stopach uzyskać można w wyniku procesu chromianowania. Pod pojęciem chromianowania, zgodnie z Polską Normą PN/H-01015, rozumie się obróbkę chemiczną lub elektrochemiczną metali i powłok metalowych w roztworach zawierających jako składniki podstawowe: kwas chromowy, chromiany oraz dwuchromiany. W wyniku tej obróbki wytwarza się na powierzchni metalu ochronna powłoka konwersyjna, w skład której wchodzi związek chromu trój- i sześciowartościowego.

Procesowi chromianowania poddawać można zarówno przedmioty wykonane ze stopów cynku, jak i powłoki cynkowe wykonane tak metodą elektrolityczną (galwaniczną), oraz poprzez zanurzenie – metodą ogniową.

Do chromianowania cynku polecić można kąpiel o następującym składzie:

dichromian(VI) sodu	200 g
kwas siarkowy(VI) ( $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$ )	6 $\text{cm}^3$
woda	1 $\text{dm}^3$

Czas zanurzenia w kąpeli o temperaturze 15-25°C wynosi około 10 sekund.

Metody chromianowania cynku są szczegółowo opisane w literaturze fachowej, zwłaszcza operacje przygotowawcze przed zasadniczym procesem (chromianowania). W przypadku powłok galwanicznych operację chromianowania wykonuje się bezpośrednio po ostatnim płukaniu, po pokryciu przedmiotów powłoką cynkową w kąpeli galwanicznej.

Powłoki chromianowe dobrze chronią cynk przed korozją, tj. przed tworzeniem się na jego powierzchni tzw. „białej rdzy”. Z tego względu wszystkie przedmioty pokrywane obecnie galwanicznie powłokami cynkowymi w celach ochronnych powinny być chronione dodatkowo powłoką chromianową.

Warstewki koloru tęczowego rzadko wytwarza się na cynku w celach dekoracyjnych. Przy rzeźbach odlewanych ze stopów cynku mogą one nawet zciemniać plastykę tych przedmiotów. Na przedmiotach płaskich warstewka powierzchniowa, charakteryzująca się barwami tęczowymi, może w pewnych przypadkach



oddziaływać dekoracyjnie. Nie zawsze jednak do jej wytworzenia konieczne jest stosowanie roztworów zawierających kwas chromowy lub jego sole. Warstewkę koloru barw tęczy wytworzyć można na cynku również w roztworze:

siarczan(VI) miedzi(II)	36 g
kwas winowy	30 g
wodorotlenek sodu	150 g
woda	1 dm <sup>3</sup>

Roztwór ten stosuje się w temperaturze otoczenia. Przedmioty cynkowe można zanurzyć w tym roztworze, względnie tylko nim przecierać. Pokrywają się wtedy natychmiast różnego koloru barwnymi nalotami, głównie zielonymi, czerwonymi, fioletowymi i brązowymi. Barwy te zmieniają się na powietrzu, z tego względu konieczne jest dla ich zachowania pokrycie przedmiotów bezbarwnym lakierem.

## 14.2. Galwaniczne miedziowanie stopów cynku

Na ogół wszystkie sole cynku są barwy białej, białoszarej lub szarej i z tego względu można chemicznie wytworzyć barwną konwersyjną warstewkę powierzchniową na cynku i jego stopach tylko wtedy, gdy w jej tworzeniu współdziała metal obcy (miedź, nikiel), którego jony znajdują się w roztworze do chemicznego barwienia. Stopy cynku można jednak pokryć galwanicznie metalem, który w wyniku następnej obróbki chemicznej nada pokrytym przedmiotom odpowiednie zabarwienie. Wytworzona tą ostatnią metodą barwna warstewka konwersyjną jest wówczas niewspółmiernie bardziej trwała niż wytworzona bezpośrednio na stopach cynku.

Z pokryć galwanicznych osadzanych na stopach cynku (zalach) stosuje się w tym celu przede wszystkim powłoki miedziane. Wiadomo bowiem, że miedź można zabarwić na kolory: żółty, pomarańczowy, czerwony, fioletowy do brązowego, a nawet czarnego, poprzez wytworzenie na jej powierzchni warstewki tlenkowej. Warstewka siarczku miedziowego nadaje powierzchni miedzi zabarwienie

od popielatoszarego do niebieskoczarnego, a warstewka zasadowych soli miedzi – zabarwienie zielonkawe o różnym odcieniu.

Istnieje kilka przyczyn stosowania wyrobów znalowych pokrywanych miedzią i poddawanych następnie chemicznemu barwieniu. Przede wszystkim wyroby te są znacznie tańsze od wykonanych z miedzi, mosiądzu czy brązu. Stosowanie znali, oprócz względów ekonomicznych, może być podyktowane względami technologicznymi, na przykład niską temperaturą odlewania.

Do obróbki galwanicznej nadają się tylko odlewy znalowe bez porów, spękań i plam. Wszystkie wyroby znalowe po obróbce szlifiersko-polarskiej czy czelerskiej powinny być poddawane kontroli. Przedmioty porowate nie nadają się bowiem do obróbki galwanicznej, gdyż wszystkie wady podłoża są reprodukowane przez powłokę galwaniczną, a poza tym w przypadku porowatości obniżona zostaje odporność korozyjna wyrobów i zmniejszona przyczepność powłok do metalu podłoża. Poza tym powierzchnie wyrobów ze znalu, przeznaczone do pokrycia powłokami galwanicznymi, powinny być polerowane. Należy przy tym pamiętać, że usuwanie wadliwych powłok z wyrobów znalowych jest w warunkach przemysłowych niemożliwe.

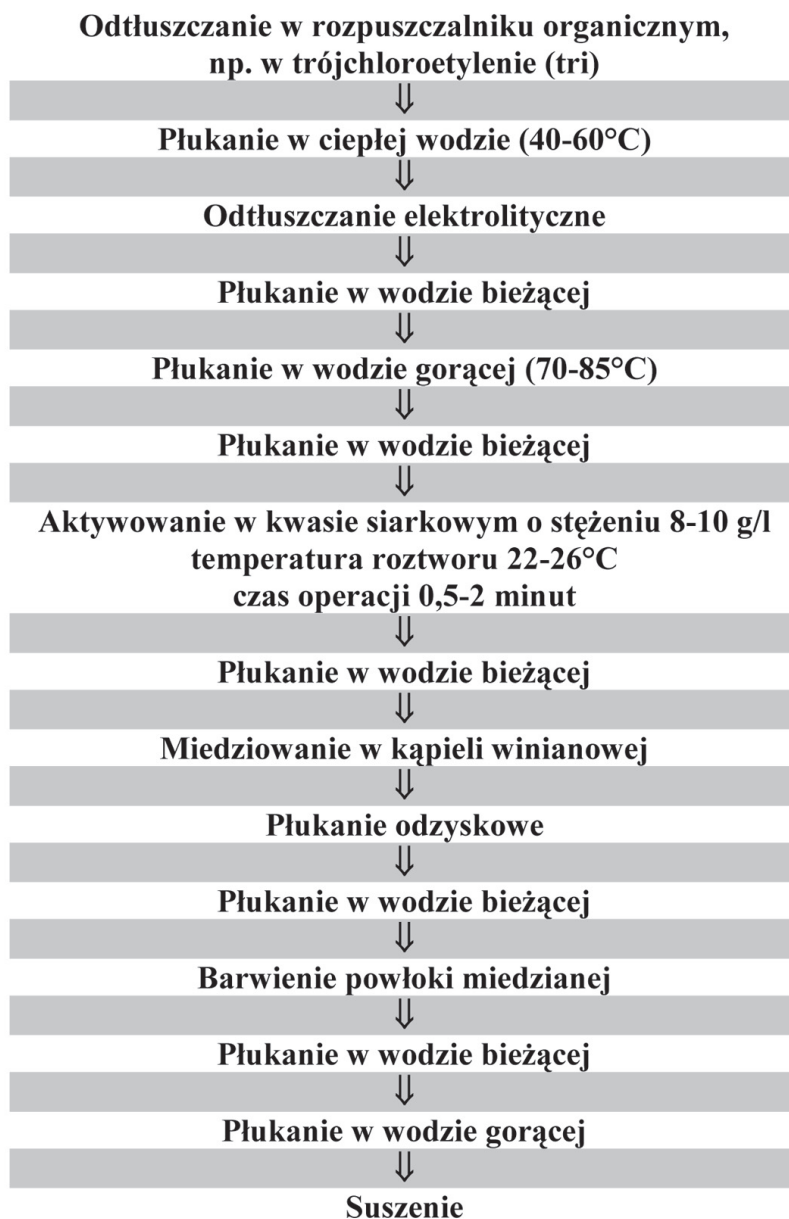
Przeznaczone do pokrywania miedzią odlewy znalowe mają na ogół złożone kształty, niekiedy również bardzo rozwiniętą rzeźbę powierzchni (wyroby o charakterze artystycznym), z tego też względu nie należy ich miedziować w typowej kąpeli cyjankowej, ale w mniej agresywnej kąpeli winianowej. Z tej ostatniej kąpeli uzyskuje się ponadto bardziej równomierny rozdział grubości powłoki miedzianej na całej powierzchni przedmiotu, niż to ma miejsce przy zastosowaniu kombinacji: kąpiel cyjankowa – kąpiel kwaśna. W tym ostatnim przypadku istnieje ponadto niebezpieczeństwo, że nawet przy minimalnych nieszczelnościach powłoki miedzianej, osadzonej na odlewach znalowych w kąpeli cyjankowej, nastąpi nadtrawienie metalu podłoża w kwaśnej kąpeli do miedziowania i zostanie poważnie osłabiona przyczepność miedzi do przedmiotu ze stopu Zn-Al-Cu.

Przebieg operacji miedziowania wyrobów znalowych przebiega zgodnie ze schematem 14.1.

Specyfika przygotowania wyrobów znalowych przed procesem miedziowania wymaga zastosowania przy odtłuszczeniu elektrolitycznym innych parametrów procesu niż powszechnie stosowane. I tak, w kąpeli (identycznej jak

**Schemat 14.1.**

Przebieg operacji miedziowania wyrobów znalowych



do odtłuszczenia elektrolitycznego miedzi i jej stopów) o składzie:

węglan sodu	20-30 g
ortofosforan(V) sodu	20-30 g
wodorotlenek sodu	5 g
woda	1 dm <sup>3</sup>

proceedzi się proces oczyszczania znali (naprzemian katodowo i anodowo) przy następujących parametrach procesu:

temperatura	55-65°C
gęstość prądu	5-6 A/dm <sup>2</sup>
czas cyklu katodowego	20 sekund
czas cyklu anodowego	10 sekund
czas odtłuszczenia	5-10 minut

Proces miedziowania znali prowadzi się w kąpeli winianowej. Kąpiel ta ma wyższe stężenia składników podstawowych, tj. cyjanku miedziawego i cyjanku oraz węglanu sodowego lub potasowego, niż klasyczna kąpiel cyjankowa do miedziowania. W skład kąpeli winianowej wchodzi ponadto winiany oraz wodorotlenki. Przykładem takiej kąpeli może być elektrolit o składzie:

cyjank miedzi(I)	28 g/dm <sup>3</sup>
cyjank potasu	50 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodu	20-30 g/dm <sup>3</sup>
winian sodowo-potasowy	40-60 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek potasu	do uzyskania pH kąpeli w granicach 11,5-12,5

Parametry pracy:

temperatura	50-55°C
gęstość prądu	0,7-1,0 A/dm <sup>2</sup>
mieszanie kąpeli	sprężonym powietrzem

W kąpeli tej (przy podanych parametrach pracy) osadzić można powłoki miedziane z szybkością 0,2-0,3 mikrometra na minutę. Kąpiel wymaga ciągłej filtracji podczas pracy.

Kąpiel winianowa służy głównie do osadzania powłok miedzianych stosunkowo grubych (do kilkudziesięciu mikrometrów). Wydzielane z niej powłoki nie mają wprawdzie wysokiego połysku, są jednak gładkie i drobnoziarniste. Przy grubszych pokryciach można, przed wytworzeniem na ich powierzchni barwnej warstewki dekoracyjnej, poddawać je obróbce mechanicznej (polerowania, cyzelowania), celem na przykład bardziej plastycznego wykształcenia rzeźby powierzchni. Po obróbce mechanicznej należy jednak cały cykl przygotowawczy powtórzyć i wytwarzać barwną warstewkę dekoracyjną tylko na chemicznie czystej powierzchni miedzi. Proces przygotowawczy powłok miedzianych przed wytworzeniem na ich powierzchni barwnych warstewek dekoracyjnych jest identyczny z procesem przygotowawczym obiektów z miedzi i jej stopów przed wytwarzaniem tych warstewek.

### 14.3. Galwaniczne niklowanie, srebrzenie i złocenie stopów cynku

Przedmioty ze stopów cynku, pokryte szczelną powłoką miedzi, traktować można podobnie jak przedmioty wykonane z litej miedzi. Nałożenie na powierzchnię takiego przedmiotu warstwy galwanicznego niklu, tzw. czarnego niklu, srebra czy złota, nie powinno zatem nastroczać większych trudności.

## 15. Uszlachetnianie powierzchni artystycznych wyrobów ze stopów żelaza

Jednym z ważniejszych metali, stosowanych powszechnie nieomal we wszystkich dziedzinach naszego życia, jest żelazo. Metal ten ma zasadniczą wadę – nie jest odporny na chemiczne oddziaływanie otaczającej nas atmosfery; już w powietrzu żelazo pokrywa się warstewką tlenków (rdzy), która – niestety – nie stanowi bariery ochronnej przed dalszą penetracją gazowych składników powietrza, głównie tlenu. Naturalna warstewka rdzy na żelazie nie stanowi zatem warstewki ochronnej, jaką na przykład jest omówiona w poprzednich rozdziałach warstewka patynowa na miedzi i jej stopach czy warstewka tlenkowa na aluminium i stopach glinu. Warstwa rdzy, nawet stosunkowo gruba, nie hamuje postępu korozji metalu podłoża.

Żelazo w czystej postaci nie ma praktycznego zastosowania (jest ponadto trudne do otrzymania). W powszechnym użyciu są natomiast stopy żelaza w najpospolitszym wykonaniu, tj. stopy żelaza z węglem, czyli stale węglowe.

Stalą nazywa się każdy stop żelaza, który jest kujny bez dalszej przeróbki, przy czym granica kujności leży przy około 2% węgla w stopie żelaza (stal o zawartości węgla poniżej 2% jest obrabialna plastycznie na zimno i na gorąco).

Jeśli zawartość węgla w stopie żelaza wynosi powyżej 2%, stop taki nie jest obrabialny plastycznie ani na zimno, ani na gorąco i nosi nazwę żeliwa. Rozróżnić należy:

- żeliwo białe (surówka biała), w której węgiel związany jest w większości pod postacią węglika  $Fe_3C$ ; żeliwo to jest twarde i kruche;
- żeliwo szare (surówka szara), w której węgiel w większości nie jest związany.

Występuje on pod postacią grafitu. Żeliwo to jest bardziej miękkie i nieco mniej kruche od żeliwa białego.

Żelazo tworzy stopy metalurgiczne nie tylko z węglem, ale także – między innymi – z niklem i chromem oraz z obu tymi metalami łącznie. Tworzy ono cały szereg stali szlachetnych – nierdzewnych i kwasoodpornych. Stale te nie tracą pięknego, metalicznego połysku w czasie ich użytkowania. Tłumaczy się to faktem tworzenia się na ich powierzchni cienkiej, niewidocznej okiem nieuzbrojonym warstewki tlenkowej. Ma ona zdolność do regeneracji (ciągłego odnawiania) w czasie użytkowania przedmiotów wykonanych z tego typu stali.



21. Żelazo ma zasadniczą wadę – nie jest odporne na chemiczne oddziaływanie otaczającej atmosfery; już w zwykłym powietrzu pokrywa się warstwą tlenków (rdzy), która nie stanowi bariery ochronnej przed dalszą penetracją gazowych składników powietrza, głównie tlenu. Fot. S. Safarzyński

Artystyczne ozdabianie wyrobów ze stali stanowiło najwyższy etap w rozwoju rzemiosła artystycznego w minionych wiekach. Obróbka stali wymagała bowiem wielu umiejętności, nie tylko stosowania odpowiedniej obróbki cieplnej i plastycznej dla nadania odlewowi czy przedmiotowi z blachy odpowiedniej formy, ale również stosowania rozmaitych metod zabezpieczenia wytworzonych przedmiotów przed korozją.

Wyroby ze stali i żeliwa pokrywa się dekoracyjnymi warstewkami nie tylko w celu ochrony powierzchni tych wyrobów przed korozją, ale również dla nadania im szlachetnego wyglądu. Również dzisiaj, jak w dawnych czasach, najprostszą metodą uszlachetniania wyrobów stalowych jest wytwarzania na ich powierzchni (różnymi sposobami) warstewek tlenkowych o różnym zabarwieniu: od jasnoszarych do pokryć charakteryzujących się głęboką czernią.

Powierzchnie stalowych przedmiotów chronione są bardzo często powłokami z innych, szlachetniejszych metali, nie tylko w celu ochrony przed korozją, ale również dla nadania tym powierzchniom szlachetniejszego wyglądu. Przedmioty stalowe pokrywa się miedzią po to, by w następnym etapie obróbki wytworzyć na powierzchni miedzi barwną warstewkę patynową. Pokrycie przedmiotu stalowego powłoką czarnego niklu czy chromu nadaje artystycznym wyrobom stalowym barwę czarną (podobnie jak oksydowanie stali). Wytworzona powłoka czarnego niklu czy chromu, zwłaszcza gdy położona jest na podwarstwie niklu metalicznego, niewspółmiernie lepiej chroni metal podłoża przed korozją, niż zabezpieczenie przedmiotów stalowych powłokami konwersyjnymi.

Również dzisiaj ozdabia się przedmioty stalowe srebrem i złotem. Metale te nanosi się obecnie na powierzchnie przedmiotów stalowych nie metodą ogniową, jak bywało to dawniej, ale galwanicznie, niekiedy bezpośrednio na stal, zwłaszcza nierdzewną lub kwasoodporną.

### **15.1. Barwy nalotowe na stali**

Barwy nalotowe na powierzchni wyrobów stalowych powstają po ogrzaniu tych wyrobów do temperatury w zakresie od 220 do 330°C, w atmosferze utleniającej, na przykład powietrza.



**Tabela 15.1.**

Barwy nalotowe powstające na czystej powierzchni stalowej, nagrzanej do temperatury od 220 do 330°C

Temperatura nagrzewania (°C)	Barwa nalotowa
220	jasnożółta
240	żółta
250	brunatnożółta
260	czerwonobrunatna
280	fioletowa
290	ciemnoniebieska
310	błękitna
330	popielato-zielona

Ponieważ barwa nalotowa zależy od grubości warstewki tlenkowej utworzonej na stali, różne zabarwienia warstewki powierzchniowej zależą nie tylko od temperatury, ale również od czasu nagrzewania przedmiotu. Na przykład tę samą barwę nalotową można otrzymać przetrzymując tę samą stal w temperaturze niższej, lecz dłużej, lub w temperaturze wyższej – krócej.

Barwienie stali przez wytwarzanie barw nalotowych nie ma praktycznie żadnego znaczenia ochronnego, ma jednak charakter dekoracyjny i z tego względu bywa dość często stosowane, nawet w produkcji przemysłowej.

Barwienie przedmiotów stalowych przez wytwarzanie barw nalotowych na ich powierzchni jest dość łatwe do wykonania. Sprowadza się ono do równomiernego ogrzania przedmiotów w atmosferze powietrza. Ich powierzchnie przed barwieniem powinny mieć jednak metaliczny połysk i być całkowicie wolne od zanieczyszczeń, a także dokładnie odtłuszczone.

Małe przedmioty można opisaną metodą barwić nad płomieniem gazowym lub spirytusowym. Przedmioty można również ułożyć na żelaznej płycie pieca węglowego. Celem równomiernego nagrzewania dobrze jest proces ten prowadzić

na łaźni piaskowej, pamiętając jednak o dostępie powietrza do wszystkich fragmentów powierzchni podlegających barwieniu.

Trwałość barwy nalotowej rośnie ze wzrostem temperatury obróbki, przy czym najtrwalszą barwą jest kolor niebieski.

Przy seryjnej produkcji, celem uzyskania jednolitej barwy wytwarzanej warstewki, najlepiej jest stosować piec muflowy z regulacją temperatury albo kąpiel zawierającą mieszaninę stopionych metali – ołowiu i cyny – charakteryzującą się stałą, określoną temperaturą topnienia.

**Tabela 15.2.**

Temperatury topnienia stopów ołowiu z cyną, stosowane do wytwarzania barw nalotowych na stali

Barwa nalotowa	Skład kąpeli		Temperatura topnienia (°C)
	ołów	cyna	
żółta	2 części	1 część	228
brązowa	3,5 cz.	1 cz.	254
purpurowoczerwona	5 cz.	1 cz.	265
jasnoniebieska	12 cz.	1 cz.	284
ciemnoniebieska	25 cz.	1 cz.	293

## 15.2. Czernienie stali w stopionych solach

Czernienie w stopionych solach ma tę przewagę nad poprzednio opisaną metodą, że wytworzona czarna warstewka tlenkowa charakteryzuje się już wartością ochronną. Proces czernienia w stopionych solach może być jednak stosowany tylko do przedmiotów stalowych nieobrabianych cieplnie (niehartownych). Proces ten odbywa się bowiem w zakresie temperatur od 450 do 600°C, a zatem w temperaturze, w której może nastąpić częściowe, a nawet całkowite odpuszczenie stali.

Czernienie można przeprowadzić zanurzając stalowe przedmioty, oczyszczone i odtłuszczone oraz dokładnie wysuszone, w stopie o składzie:

wodorotlenek sodu	80%
azotan(V) sodu	10%
azotan(III) sodu	10%

Temperatura: 400-600°C

Czas zanurzenia: około 15 minut

Po upływie tego czasu przedmioty wyjmujemy, czeka aż ostygną i wypłukujemy w wodzie resztki stopionych soli. Po wysuszeniu szczotkuje się je w celu usunięcia tlenków niezwiązanych z podłożem. Gdyby po tym zabiegu okazało się, że nie wszystkie miejsca są zacernione, wymienione czynności należy powtórzyć. Na koniec przedmioty natłuszcza się olejem (wolnym od kwasów), woskuje albo pokrywa bezbarwnym lakierem.

### 15.3. Oksydowanie stali w stężonych roztworach alkaliów

Oksydowanie (utlenianie) jest, wraz z fosforanowaniem, najczęściej stosowaną operacją wytwarzania warstewki konwersyjnej na powierzchni stalowych przedmiotów. Proces ten w większości przypadków prowadzi się we wrzących, stężonych roztworach alkaliów, zawierających czynniki utleniające.

Temperatura wrzenia kąpeli do oksydowania stali zależy od stężenia wodorotlenku sodowego, stosowanego powszechnie do sporządzania tych kąpeli. Temperatura wrzenia rośnie od 120°C, gdy stężenie wodorotlenku sodowego w kąpeli wynosi około 600 g rozpuszczonego NaOH w 1 dm<sup>3</sup> wody, do 200°C, gdy stężenie to wzrasta do około 3,5 kg w tej samej objętości wody.

W kąpeli składającej się tylko z roztworu wodorotlenku sodowego nie można w prawidłowy sposób prowadzić procesu czernienia stali. Konieczny jest do tego dodatek czynnika utleniającego, który – oddając tlen – powoduje jednocześnie tworzenie się warstewki tlenkowej na powierzchni stali.

Istnieją ogólne zasady eksploatacji kąpeli do oksydowania stali. I tak, im wyższe jest stężenie wodorotlenku sodowego, tym niższe stężenie czynnika utleniającego można stosować. Gdy stężenie wodorotlenku sodowego jest za niskie, wówczas nawet przy dużej ilości czynnika utleniającego w kąpeli nie można

prować prawidłowego formowania czarnej warstewki tlenkowej. Z praktyki wiadomo, że dolna granica stężenia wodorotlenku sodowego wynosi około  $600 \text{ g/dm}^3$  NaOH, co odpowiada temperaturze wrzenia roztworu około  $125^\circ\text{C}$ . Wiadomo również, że czarne względnie niebieskoczarne warstewki tlenkowe można osiągnąć tylko w kąpeli, której temperatura nie przekracza  $180^\circ\text{C}$ . Jeżeli kąpiel jest na tyle stężona, że osiąga temperaturę wrzenia powyżej  $180^\circ\text{C}$ , to barwa oksydowanej w niej stali przybierze odcień brązowy.

Podczas utleniania stali środek utleniający ulega stopniowemu rozkładowi, wolniej lub szybciej, w zależności od jego rodzaju. Czynniki utleniające, które dość szybko oddają tlen i tym samym znacznie przyspieszają czas działania roztworu utleniającego, nie są polecane – ze względu na krótką żywotność kąpeli i konieczność częstej jej regeneracji. Wypróbowanym środkiem utleniającym stosowanym w kąpielach do chemicznego oksydowania stali jest azotan sodowy, który dodawany jest do kąpeli w dość szerokich granicach, w ilości od 20 do  $250 \text{ g/dm}^3$ .

Oksydowanie stali prowadzić można wg schematu 15.1.

Przedmioty niezbyt zatłuszczone i bez produktów korozji na powierzchni można bezpośrednio oksydować w stężonych roztworach alkalicznych.

### 15.3.1. Odtłuszczenie

Prawidłowo prowadzony proces oksydowania wymaga jednak stosowania obróbki wstępnej, zgodnie z podanym schematem technologicznym. Przede wszystkim dokładne odtłuszczenie zapewnia wytworzenie równomiernie czarnej warstewki tlenkowej. Po oczyszczeniu przedmiotów stalowych w rozpuszczalniku organicznym, np. w czterochlorku węgla, czterochloroetylenie lub – w ostateczności – w benzynie (głównie celem usunięcia resztek past polerskich), przedmioty należy odtłuścić chemicznie. Stosować można do tego celu kąpiele opisane w rozdziale 3 lub roztwór zawierający szkło wodne (w charakterze emulgatora), mające doskonałą zdolność sflukiwania. Kąpiel ta ma skład następujący:

**Schemat 15.1.**

Oksydowanie stali



wodorotlenek sodowy	50-80 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodowy	20-30 g/dm <sup>3</sup>
szkło wodne	10-30 g/dm <sup>3</sup>

Temperatura roztworu: 90-95°C

Czas odtłuszczenia: 40-50 minut

Przedmioty z powierzchnią wypolerowaną mechanicznie do wysokiego połysku wystarczy – zamiast odtłuszczać chemicznie w stężonych roztworach alkalicznych – dokładnie przetrzeć zawiesiną wapna wiedeńskiego, a następnie dokładnie opłukać zimną wodą bieżącą.

### 15.3.2. Trawienie

Po odtłuszczeniu chemicznym i dokładnym opłukaniu przedmiotów w gorącej, a następnie w zimnej wodzie bieżącej, należy aktywować ich powierzchnie w jednym z następujących roztworów:

<b>przedmioty stalowe</b>	
kwas siarkowy(VI)	50-80 g/dm <sup>3</sup>
kwas chlorowodorowy	20-30 g/dm <sup>3</sup>
<b>przedmioty żeliwne</b>	
kwas siarkowy(VI)	50-80 g/dm <sup>3</sup>
chlorek sodu	10-20 g/dm <sup>3</sup>

Temperatura otoczenia

Czas zanurzenia: do 1 minuty

### 15.3.3. Oksydowanie chemiczne

Po aktywowaniu powierzchni i dokładnym opłukaniu w zimnej wodzie bieżącej stalowych przedmiotów, ich czernienie można przeprowadzić w stężonym

roztworze wodorotlenku sodowego, zawierającym dodatek azotanu lub azotynu sodowego albo też obydwu dodatki razem. Przykładem mogą być roztwory o składzie:

wodorotlenek sodu	1000-1100 g
azotan(V) sodu	130-140 g
woda	1 dm <sup>3</sup>
warunki prowadzenia procesu	
temperatura	145-156°C
czas zanurzenia	60-90 minut

lub

wodorotlenek sodu	700-800 g
azotan(V) sodu	200-250 g
azotan(III) sodu	50-70 g
woda	1 dm <sup>3</sup>
warunki prowadzenia procesu	
temperatura	138-146°C
czas zanurzenia	20-120 minut

W miarę wzrostu temperatury roztworów do czernienia (oksydowania), ze względu na fakt znajdowania się tych roztworów w stanie wrzenia, należy uzupełniać je ostrożnie wodą – tak aby proces przebiegał w wyznaczonych granicach temperaturowych. Dobrze jest uzupełniać kąpiel do czernienia wodą używaną do pierwszego płukania po procesie zasadniczym. Unika się w ten sposób nadmiernych strat kąpeli alkalicznych.

W wyniku procesu oksydowania tworzą się na powierzchni stalowych przedmiotów warstewki tlenkowe barwy czarnej do niebieskoczarnej. Zbudowane są one z tlenku żelazowo-żelazowego Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, który może występować w postaci częściowo uwodnionej. Struktura, wygląd zewnętrzny i własności ochronne tych powłok zmieniają się w zależności od ich grubości. Bardzo cienkie warstewki

(0,2-0,4 mikrona) nie zmieniają wyglądu zewnętrznego powierzchni przedmiotów, ale również nie chronią ich przed działaniem czynników korozyjnych. Warstewki grube (powyżej 2 mikronów) są matowe, zabarwione na czarno lub szarawoczarne i mają małą odporność na działanie mechaniczne. Najbardziej odpowiednie warstewki mają grubość 0,6-0,8 mikrona.

Celem otrzymania większej grubości warstewki tlenkowej, dobrej jakości i szczelności, stosuje się proces podwójnego oksydowania, w dwóch różnych roztworach. Unika się w ten sposób również czerwonych nalotów na powierzchni oksydowanych przedmiotów, często występujących w jednoetapowym procesie. W dalszym ciągu tekstu podano dwa zestawy takich roztworów, które należy dobierać według zawartości węgla w oksydowanych przedmiotach: im mniejsza jest zawartość węgla w stali, tym wyższa musi być temperatura procesu.

Składy kąpiele:

<b>kąpiel 1</b>	
wodorotlenek sodu	800-900 g
azotan(V) sodu	130-140 g
woda	1 dm <sup>3</sup>
warunki prowadzenia procesu	
temperatura	140-145°C
czas zanurzenia	5-10 minut

<b>kąpiel 2</b>	
wodorotlenek sodu	1000-1100 g
azotan(V) sodu	50-100 g
woda	1 dm <sup>3</sup>
warunki prowadzenia procesu	
temperatura	150-155°C
czas zanurzenia	20-30 minut



lub

<b>kąpiel 1</b>	
wodorotlenek sodu	800-900 g
azotan(V) sodu	25-50 g
woda	1 dm <sup>3</sup>
warunki prowadzenia procesu	
temperatura	140-145°C
czas zanurzenia	5-10 minut

<b>kąpiel 2</b>	
wodorotlenek sodu	1300-1400 g
azotan(V) sodu	50-100 g
woda	1 dm <sup>3</sup>
warunki prowadzenia procesu	
temperatura	163-165°C
czas zanurzenia	20-30 minut

#### 15.3.4. Płukanie w roztworze mydła

Po oksydowaniu (utlenieniu), przedmioty należy opłukać w ciepłej wodzie (popłuczyny te służą do uzupełniania odparowanej wody z kąpeli do oksydowania), potem dokładnie w zimnej wodzie bieżącej, a na koniec – wysuszyć.

W celu zwiększenia odporności na korozję przedmioty oksydowane pokrywa się dodatkowo olejami lub woskami. Ponieważ jednak powierzchnia metalu z wytworzoną powłoką tlenkową jest lepiej zwilżalna wodą i wodnymi roztworami elektrolitów niż olejem (co w wilgotnych środowiskach może powodować przerwanie warstewki olejowej na powierzchni przedmiotu), należy przed wysuszeniem zanurzyć go na 3-5 minut w rozcieńczonym roztworze mydła. Stosuje się

w tym celu wrzący roztwór mydła (20-30 g mydła na 1 dm<sup>3</sup> gorącej wody). Zabieg ten powoduje zwiększenie zwilżalności powierzchni metalu.

### 15.3.5. Nasywanie olejem lub woskiem

Po wysuszeniu stalowe przedmioty oksydowane nasyca się olejem lub woskiem.

Nasywanie olejami odbywa się przez zanurzenie przedmiotu do gorącego, wolnego od kwasów oleju (temperatura oleju 105-115°C).

Oksydowane przedmioty stalowe można również pokryć warstewką woskową. Wosk nanosi się na powierzchnię przedmiotu zazwyczaj w postaci mniej lub bardziej płynnej pasty. Zasadniczą i istotną częścią składową tych past są woski naturalne lub syntetyczne oraz parafina. Naniesienie na powierzchnię przedmiotu równomiernej warstwy wosku umożliwia rozpuszczalnik, który po nałożeniu pasty wyparowuje. Uzyskuje się wówczas grubszą lub cieńszą błonkę woskową (film), która po wyszczotkowaniu względnie przepolerowaniu flanelą spełnia zadanie powierzchniowo konserwujące.

Warstewka woskowa w stosunkowo krótkim czasie po naniesieniu na powierzchnię powinna być gotowa do polerowania (szczotkowania, przecierania), mieć dobry połysk, wykazywać dobrą przyczepność do powłoki tlenkowej i mieć własności hydrofobowe (odporność na działanie wilgoci). Nie powinna być lepka, za to – plastyczna i stosunkowo twarda, do powierzchni miękkich i lepkich łatwo bowiem przylega kurz i pył, wskutek czego tracą one połysk.

W najprostszym wykonaniu pastę woskową można sporządzić rozpuszczając jeden z wosków roślinnych (wosk karnauba lub wosk kandelilla) w odpowiednim rozpuszczalniku. Pokrywa się nią przedmiot przy pomocy pędzla lub flaneli. Stosować można na przykład pastę stanowiącą mieszaninę:

wosk roślinny	200 g
terpentyna	400 g

Czarną warstewkę tlenkową można również nasycić woskiem poprzez zanurzenie pooksydowanego przedmiotu w roztworze o następującym składzie:

wosk roślinny	10 g
benzyna lakowa	150 g

Po wyschnięciu warstewki woskowej (odparowaniu rozpuszczalnika) i jej przepolerowaniu, powierzchnia przedmiotu uzyska charakterystyczną czarną fakturę szklistej emalii.

#### 15.4. Ogniove barwienie stali na kolor czarny

Jedną z najstarszych metod barwienia na czarno wyrobów kowalstwa artystycznego jest ich wypalanie w oleju lnianym. Wytworzone w ten sposób warstewki powierzchniowe mają typowo dekoracyjny charakter.

Czyste przedmioty stalowe, charakteryzujące się metalicznym połyskiem, podgrzewa się lekko i następnie pokrywa olejem lnianym. Olej ten nanosi się na powierzchnie przedmiotów tylko w cienkiej warstwie, w przeciwnym bowiem przypadku wytworzona w następnym etapie (przez wypalanie) warstewka powierzchniowa na stali będzie słabo przyczepna do metalu podłoża. Wypalanie oleju prowadzi się nad niekopącym (niewytwarzającym sadzy) płomieniem do momentu, gdy olej ulegnie całkowitemu zwęgleniu. Nie wolno przy tym dopuścić do spalania się oleju jasnym płomieniem.

Rozdrobniony, zwęglony olej odkłada się w cienkiej warstewce powierzchniowej na żelazie i jest w niej on dobrze związany. Nanoszenie oleju i jego wypalanie można powtarzać. Na koniec barwną warstewkę powierzchniową przeciera się flanelą i lekko natłuszcza.

Formowanie czarnej warstewki powierzchniowej metodą wypalania przeprowadzić można również na drobnych przedmiotach stalowych. Do tego celu stosuje się stalowy bęben, perforowany na czołowej stronie dla odprowadzania gazów. Drobne, błyszczące przedmioty stalowe wysypuje się do bębna i dodaje do niego trociny nasycone olejem (na 1 kg trocin stosuje się 0,25 kg oleju

lnianego). Napęczniony i zamknięty bęben przenosi się następnie na płomień (np. gazowy) i powoli obraca. Zaolejone trociny ulegają wtedy stopniowemu zwęgleniu, a produkt zwęglenia wchodzi w skład formowanej na stali na gorąco warstewki powierzchniowej. Podczas czernienia należy od czasu do czasu kontrolować proces, tzn. sprawdzać, czy warstewka powierzchniowa jest dostatecznie czarna; zbyt długie przetrzymywanie przedmiotów nad płomieniem prowadzi bowiem do wytworzenia warstewki szarej.

Czarne, o pięknym odcieniu zabarwienie warstewki powierzchniowej na stali otrzymuje się, gdy zamiast oleju lnianego zastosuje się mieszaninę oleju i siarki względnie zamiast oleju – tłuszcz zwierzęcy. Praktycznie proces ten przeprowadzić można pokrywając podgrzane stalowe przedmioty warstewką składającą się z mieszaniny 100 g łożu i 5 g kwiatu siarczanego i poddając następnie działaniu płomienia, np. gazowego. Przy wypalaniu należy przy tym zwracać uwagę na to, by siarka nie paliła się niebieskim płomieniem, łój natomiast powinien tylko kopcić. Przy zbyt intensywnym ogrzewaniu mogą się tworzyć na powierzchni formowanej warstewki smugi. Wytworzona w opisany sposób warstewka powierzchniowa na stali składa się z tlenków, drobnych cząsteczek zwęglonego tłuszczu oraz siarczku żelaza.

Piękny, czarny odcień warstewki powierzchniowej na stali otrzymać można również poprzez zastosowanie mieszaniny terpentyny i siarki. Należy najpierw ostrożnie podgrzać terpentynę na łaźni wodnej lub piaskowej i dopiero w następnej kolejności dodać do niej siarkę.

Sporządzoną w ten sposób mieszaninę nanosi się w cienkiej warstwie na powierzchnię stali. Przy łagodnym ogrzewaniu odparowuje się następnie terpentynę, po czym można zacząć podgrzewać przedmiot nieco mocniej, jednak nie za silnie, aby nie spalić siarki. Przy prawidłowo prowadzonym procesie tworzy się na powierzchni stali czarna, błyszcząca warstewka siarczku żelaza.

### **15.5. Ogniove barwienie stali na kolor brązowy**

Brązową barwę warstewki powierzchniowej na stali otrzymać można poprzez podgrzewanie przedmiotów wykazujących metaliczny połysk (dokładnie

odtłuszczonych) zaktywowanie, we wrzącej wodzie (można np. na płycie kuchennej) i następnie zanurzenie (na dwie minuty) do roztworu o składzie:

dichromian(VI) potasowy	100 g
woda	1 dm <sup>3</sup>

Po tym zabiegu, nie stosując płukania, przedmioty podgrzewa się nad płomieniem do chwili, aż pojawi się brązowe zabarwienie. Przy dłuższym czasie obróbki warstewka przybierze zabarwienie ciemnobrązowe.

## 15.6. Chemiczne barwienie stali

Przedmioty stalowe można również barwić bezpośrednio w wodnych roztworach soli, dających w reakcji z żelazem barwne warstewki powierzchniowe. Można to czynić poprzez pokrywanie powierzchni przedmiotów stalowych specjalnymi pastami, których składniki reagują z żelazem. Pasty te na ogół działają dość wolno, ich reakcja z żelazem trwać może godzinę, ale równie dobrze nawet całą dobę. Z tego względu preparaty te zalecane są jedynie przy jednostkowym wytwarzaniu przedmiotów stalowych albo uzupełnieniu ubytków w elemencie architektonicznym.

Podobnie jak przy wcześniej omówionych metodach wytwarzania warstewek powierzchniowych na stali, również przy barwieniu chemicznym powierzchnie przedmiotów stalowych muszą być czyste, odtłuszczone i powinny charakteryzować się metalicznym połyskiem, nawet wtedy gdy w skład pasty do barwienia wchodzi olej czy oliwka.

Charakterystyczną cechą warstewek powierzchniowych wytwarzanych chemicznie na stali jest to, że w ich skład – oprócz związków żelaza – wchodzi również połączenia innych metali (których związki chemiczne wchodziły w skład roztworu lub pasty). Z tego też względu, w zależności od rodzaju użytych roztworów i past, warstewki powierzchniowe na stali mogą mieć różne zabarwienie: od żółtobrązowego, ciemnobrązowego, zielonkawobrązowego, niebieskiego – aż do czarnego.

### 15.6.1. Kolor brązowy

W celu wytworzenia brązowej warstewki powierzchniowej na stali stosuje się pastę o składzie:

chlerek antymonu(III)	3 g
olej oliwkowy	9 g

Pastę tę sporządza się w sposób następujący: po podgrzaniu oleju na łaźni wodnej, dodaje się do niego chlorku antymonu(III) i dokładnie miesza.

Po nałożeniu pasty na powierzchnię stali tamponem z waty (równomiernie i w cienkiej warstwie), przedmiot pozostawia się na 24 godziny dla przereagowania składników pasty z żelazem. W czasie chemicznego oddziaływania pasty na żelazo tworzy się cienka warstewka produktów korozji żelaza (rdzy) barwy brązowej. Warstewkę tę po natłuszczeniu olejem pociera się mocno sukniem lub flanelą i w rezultacie otrzymuje się ciemnobrązowe zabarwienie warstewki powierzchniowej.

Kolor brązowy warstewki powierzchniowej na stali uzyskać także można stosując pastę o składzie:

chlerek cynku	3 g
olej oliwkowy	2 g

Po wykonaniu pasty, jak opisano poprzednio, nanosi się ją na powierzchnię podgrzanego przedmiotu stalowego. Po przereagowaniu składników pasty z żelazem i usunięciu resztek pasty z powierzchni, uzyskuje się warstewkę powierzchniową produktów korozji, przy czym jeśli zaobserwuje się luźny osad rdzy na powierzchni przedmiotu, należy ten osad usunąć (poprzez delikatne szczotkowanie) i proces formowania warstewki powtórzyć. Podczas jej tworzenia kolor warstewki przekształca się stopniowo z zielonego w czerwony, by na końcu przybrać odcień brązowy. Po zakończeniu procesu przedmioty płucze się w zimnej wodzie bieżącej, suszy, szczotkuje miękką szczotką stalową i natłuszcza.

Ciemenobrazowa warstewka powierzchniowa tworzy się na przedmiotach stalowych również w wyniku reakcji żelaza ze składnikami roztworu o składzie:

chlorek żelaza(III)	10 g
chlorek antymonu(III)	10g
kwas galusowy	2 g
woda	20 cm <sup>3</sup>

Roztwór ten nanosi się na powierzchnię stali w cienkiej warstwie i pozwala na jej wyschnięcie. Nanoszenie to, bez obróbki pośredniej, powtarza się wielokrotnie. Na końcu przedmioty płucze się zimną wodą bieżącą, suszy i natłuszcza olejem.

### 15.6.2. Kolor zielonkawobrazowy

Zielonkawobrazową warstewkę powierzchniową na stali uzyskuje się poprzez zastosowanie pasty zawierającej mniejszą ilość chlorku antymonu(III), niż używano do wytwarzania warstewki koloru ciemenobrazowego.

Do formowania warstewki powierzchniowej na stali koloru zielonkawobrazowego stosować można mieszaninę:

chlorek antymonu(III)	1 g
olej oliwkowy	9 g

Pastę sporządza się sposobem opisanym przy formowaniu warstewki powierzchniowej koloru brązowego. Podobnie, postępując jak opisano poprzednio, uzyskuje się warstewkę powierzchniową na stali koloru zielonkawo-brązowego.

### 15.6.3. Kolor niebieski

Barwienie stali na kolor niebieski prowadzić można w roztworze:

tiosiarczan sodowy	240-280 g
octan ołowiu(II)	25g
kwas winowy	30 g
woda	1 dm <sup>3</sup>

Proces formowania warstewki powierzchniowej prowadzi się w roztworze podgrzanym do temperatury 80°C, w czasie od 10 do 45 minut. Czas obróbki zależy od żądanej intensywności zabarwienia warstewki.

Zabarwione przedmioty płucze się w zimnej wodzie bieżącej, suszy, przeciera flanelą i natłuszcza.

### 15.6.4. Kolor czarny

Do chemicznego barwienia stali na kolor czarny stosować można roztwór o składzie:

chlorek żelaza(II), krystaliczny	70 g
chlorek żelaza(III)	10g
chlorek rtęci(I)	2 g
woda	1 dm <sup>3</sup>

Roztwór sporządza się poprzez rozpuszczenie wszystkich składników w wodzie, a następnie dodanie do niego kilku kropli kwasu chlorowodorowego. Roztwór po sporządzeniu może być lekko mętny ze względu na to, że chlorek żelaza(II) jest na ogół (w mniejszym lub większym stopniu) zanieczyszczony wodorotlenkiem żelazowym. Roztwór ten należy zatem przesączyć, po czym barwa klarownego roztworu powinna być żółtozielona.



O jakości wytwarzanej warstewki decyduje w głównej mierze staranność przeprowadzenia wszystkich poszczególnych etapów operacji barwienia.

Przedmioty stalowe, dokładnie oczyszczone, charakteryzujące się metalicznym połyskiem, odtłuszcza się zawiesiną wapna wiedeńskiego i dokładnie płucze w zimnej wodzie bieżącej oraz suszy. Następnie nanosi się roztwór barwiący tamponem z waty lub gąbką, rozprowadzając go w cienkiej i równomiernej warstewce na całej powierzchni przedmiotu. Dla przereagowania wierzchniej warstwy żelaza ze składnikami roztworu przedmiot umieścić należy w ciepłym miejscu (najlepiej w suszarce podgrzanej do około 100°C) na 20-30 minut. Po tej czynności powierzchnia przedmiotu powinna mieć równomierną warstewkę koloru czerwobrazowego (rdzawego), bez plam, zacieków i zgrubień.

Dla sprawdzenia przyczepności warstewki powierzchniowej (wytworzonej w opisany sposób) szciotkuje się ją na mokro miękką szciotką drucianą (drut średnicy około 0,05 mm), wirującą z prędkością około 1000 obrotów na minutę.

Operację barwienia i szciotkowania przedmiotu powtarza się aż do osiągnięcia pożądaných rezultatów.

Następnie przedmioty gotuje się w czystej wodzie albo – korzystniej – poddaje działaniu pary wodnej. Należy przy tym zwracać uwagę na to, by para wodna nie skraplała się na przedmiotach względnie aby krople wody nie spadały z góry (z pokrywy naczynia) na powierzchnie przedmiotów. Obróbka w parze powinna trwać około 20-30 minut, po czym przez kolejnych 20 minut przedmioty powinny przebywać w gotującej się wodzie, do której można dodać taniny.

W wyniku tych operacji rdzawa warstewka zmienia swoje zabarwienie i przechodzi w czarny tlenek żelaza(II). Wówczas ponownie szciotkuje się ją i cały proces powtarza 2-3-krotnie, po czym suszy dokładnie na gorącej płycie względnie w suszarce. Na końcu szciotkuje się ją na sucho, przez co warstewka przybiera kolor głębokiej czerni o równomiernym połysku. Ostatnią operacją jest nasycenie jej gorącym olejem lnianym lub woskowanie.

Obróbkę w parze i gorącej wodzie, w celu otrzymania czarnej warstewki powierzchniowej, stosować można w przypadku wszystkich przedmiotów stalowych, na powierzchni których wytworzono uprzednio brązową warstwę produktów korozji (rdzy). Odcień czarnej warstewki tlenku żelaza(II), po obróbce w parze i gorącej wodzie, będzie tym ciemniejszy i równomierniejszy, im grubszą

i ściślejszą rdzawą warstewkę wytworzono uprzednio. Czarna warstewka nosi nazwę czerni szwajcarskiej lub tlenku szwajcarskiego ze względu na to, że często w ten sposób czerniono stalowe koperty zegarków.

### 15.7. Elektrochemiczne czernienie stali

Czarną warstewkę powierzchniową na stali wytworzyć można również elektrolitycznie. Proces utleniania stali prowadzi się anodowo. Katodę stanowiąc może stal lub grafit.

Elektrolit do elektrolitycznego oksydowania stali składa się z roztworu wodorotlenku sodowego (w ilości od 20 do 60%,) i czynnika utleniającego, którym może być kwas chromowy, dichromian(VI) potasu, sól azotanowa, sól azotynowa, nadmanganian potasu i inne. Stężenie czynnika utleniającego w elektrolicie winno wahać się w granicach od 3 do 5%. Do kąpieli dodaje się ponadto molibdenian amonu w ilości do 0,5%. Przykładem może być kąpiel o składzie:

wodorotlenek sodu	1200 g
dichromian(VI) potasu	120g
molibdenian amonu	10 g
woda	1 dm <sup>3</sup>

Parametry kąpieli:

gęstość prądu	1-8 A/dm <sup>2</sup>
napięcie	2,2-2,8 V
temperatura	70-85°C
czas obróbki	5-30 minut

Zaletą tej metody oksydowania stali jest dość niska temperatura procesu w porównaniu z temperaturą utleniania stali w stopionych solach czy stężonych

roztworach alkalicznych. Powłoki tlenkowe formowane elektrolitycznie są ponadto bardziej odporne na korozję niż wytwarzane chemicznie, przy czym najlepsze wyniki pod tym względem uzyskuje się w kąpeli zawierającej kwas chromowy. Przymuszczalnie jest to wynikiem mniejszej porowatości ich warstewek powierzchniowych formowanych elektrolitycznie, a tę można dodatkowo obniżyć poprzez nałożenie w procesie elektrodowym prądu zmiennego na prąd stały (przy stosunku gęstości prądu równym 1:1 lub 2:1).

Powłoki tlenkowe formowane elektrolitycznie na żelazie charakteryzują się barwą czarną z odcieniem niebieskawym, na stali natomiast – brązową. Dobierając odpowiednio skład elektrolitu i parametry formowania warstewki tlenkowej, głównie gęstości prądu, można na żelazie uzyskać niebieskofioletowy odcień tej warstewki.

## 15.8. Czernienie stali nierdzewnych

Czernienie stali nierdzewnych (na przykład stali chromowej 1H13, zawierającej 13% chromu) jest – z natury rzeczy – trudne do wykonania. Często osadza się w tym przypadku na powierzchni przedmiotów wykonanych z tego typu stali bardzo cienką powłokę niklową z silnie kwaśnej kąpeli niklowej, a następnie nieco grubszą powłokę miedzianą, którą ostatecznie poddaje się barwieniu na przykład na kolor czarny w roztworze wodorotlenku sodowego z dodatkiem czynnika utleniającego.

Opracowano także metody bezpośredniego barwienia stali nierdzewnych. I tak, opisana jest metoda, zgodnie z którą przedmioty stalowe poddaje się (po dokładnym oczyszczeniu i odtłuszczeniu) aktywowaniu w 10% roztworze kwasu szczawiowego, a następnie, po dokładnym przemyciu wodą bieżącą, barwieniu w 1% roztworze siarczku względnie wielosiarczku sodowego – do osiągnięcia pełnej czerni barwionej powierzchni. Po dokładnym opłukaniu w zimnej wodzie bieżącej, barwę przedmiotów można utrwalić poprzez zanurzenie ich w 5% roztworze nadmanganianu potasowego. Po dokładnym przemyciu wodą, przedmioty suszy się na powietrzu, przeciera i woskuje.

## 15.9. Czernienie stali kwasoodpornych

Podobnie jak stal nierdzewną, również stal kwasoodporną (np. stal chromo-niklową 1H18N9, tj. stal stopową zawierającą 18% chromu i 9% niklu) można poczernić, pokrywając ją miedzią i następnie barwiąc na czarno, jak opisano to przy barwieniu stali nierdzewnej.

Stal kwasoodporną można barwić również metodą chemiczną. Znany jest proces barwienia tego typu stali w roztworze:

wodorosiarczan(IV) sodu	70 g
chlorek amonu	7 g
kwasy ortofosforowy(V)	7 g
kwasy azotowy(V)	9 g
woda	1 dm <sup>3</sup>

Kąpiel tę sporządza się poprzez rozpuszczenie poszczególnych składników w wodzie, przy czym zawsze kwas azotowy wprowadza się do tego roztworu na końcu. Po przetrzymaniu przedmiotów w sporządzonym roztworze przez 30-60 minut, na ich powierzchni tworzy się czarna warstewka powierzchniowa.

## 15.10. Fosforanowanie stali

Pod pojęciem fosforanowania rozumie się chemiczne procesy polegające na wytwarzaniu na powierzchni stali warstewek ochronnych zawierających fosforany metali ciężkich, takich jak żelazo, mangan czy cynk.

Dla otrzymania warstewek fosforanowych stosuje się przeważnie gorące roztwory jednopodstawionych fosforanów dwuwartościowych metali ciężkich, takich jak żelazo, mangan i cynk, z dodatkiem określonej ilości kwasu ortofosforowego. W kąpielach takich na przedmiotach stalowych formuje się stosunkowo gruba (do 15 mikronów) warstewka nierozpuszczalnych w wodzie fosforanów dwu- i trójpodstawionych, o dość dobrych własnościach antykorozyjnych.

W praktyce kąpiele do fosforanowania sporządza się z jednopodstawionych fosforanów żelaza, manganu lub cynku.

W skład warstewek fosforanowych wchodzi najczęściej nierozpuszczalne w wodzie dwu- lub trójpodstawione fosforany magnezu lub cynku (95-98%) oraz fosforany żelaza (2-5%). Są one silnie związane z metalem podłoża.

Ze względu na stosunkowo dużą porowatość warstewek fosforanowych nie mogą one stanowić dostatecznego zabezpieczenia przed korozją bez dodatkowej obróbki. Odpowiednie zabezpieczenie antykorozyjne uzyskuje się dopiero po nałożeniu warstwy oleju, tłuszczu lub powłoki malarskiej, co wykonuje się bezpośrednio po wytworzeniu warstewki fosforanowej i jej wysuszeniu.

Warstewki fosforanowe mają zabarwienie od jasnoszarego (szczególnie dla świeżo sporządzonej kąpieli) do ciemnoszarego (przy dalszej pracy kąpieli i związanym z tym wzrostem stężenia żelaza).

Warstewki fosforanowe nie rozpuszczają się w wodzie, natomiast ulegają łatwo rozpuszczeniu pod działaniem rozcieńczonych roztworów kwasów i alkaliów.

Grubość warstewek fosforanowych oraz ich budowa krystaliczna uzależnione są w dużym stopniu od składu i temperatury kąpieli oraz od czasu zanurzenia względnie natryskiwania. Ze wzrostem grubości warstewki obserwuje się wzrost wielkości kryształów i tym samym chropowatości wytwarzanych warstewek.

Warstewki otrzymywane z kąpieli pracujących na zimno wykazują drobniejsze ziarno niż warstewki wytwarzane w kąpieli pracującej na gorąco.

Grubość warstewek fosforanowych może wynosić od 2 do 6 mikronów (warstewki pokrywane następnie powłokami malarskimi) względnie 10-25 mikronów (zabezpieczane następnie przed korozją olejem lub tłuszczem).

Własności ochronne warstewek fosforanowych wynikają nie tylko z samego izolowania powierzchni pokrytego tą warstewką metalu od otaczającego środowiska, ale również z faktu, że w przypadku mechanicznego uszkodzenia warstewki fosforanowej (względnie warstewki z nałożoną na nią powłoką malarską) obecność ich przeciwdziała tworzeniu się ogniw lokalnych pod tymi powłokami. W efekcie obecność warstewek fosforanowych nie dopuszcza do wystąpienia korozji podpowłokowej pod powłoką malarską.

Jak już wspomniano, barwa warstewek fosforanowych może się zmieniać od jasno- do ciemnoszarej. Celem otrzymania barwnych warstewek fosforanowych

dodaje się do kąpeli barwnik w postaci rozdrobnionego proszku, w ilości od 5 do 10 g/dm<sup>3</sup>. W procesie fosforanowania barwnik absorbuje się w warstewce fosforanowej na powierzchni przedmiotu i nadaje tej warstewce kolor wprowadzonego barwnika. I tak, dla otrzymania zielonej barwy warstewki dodaje się do kąpeli tlenku chromowego, celem otrzymania niebieskiego odcienia – błękitu żelazowego, a żółty i czerwony odcień powłoki fosforanowej uzyskuje się po dodaniu do kąpeli chromianu ołowiu lub ochry.

### 15.10.1. Podział i zastosowanie powłok fosforanowych

Powłoki fosforanowe wytwarzane na przedmiotach stalowych dzieli się na powłoki fosforanowe grube, średnie, cienkie i bardzo cienkie.

Powłoki grube, średnie i cienkie mają strukturę krystaliczną, natomiast powłoki bardzo cienkie mogą być bezpostaciowe, krystaliczne lub dwufazowe, z udziałem zarówno fazy krystalicznej, jak i bezpostaciowej.

Na drodze chemicznej wytwarzać można powłoki:

- fosforanowe – metodą natryskową (przeznaczone do lakierowania lub nasycania olejem),
- fosforanowo-manganowe (przeznaczone do natłuszczania emulsyjnego lub nasycania olejem),
- fosforanowo-cynkowe (przeznaczone do lakierowania lub nasycania olejem),
- fosforanowo-żelazowe – bezpostaciowe – metodą natryskową lub przez zanurzenie (przeznaczone wyłącznie do lakierowania),
- fosforanowo-cynkowo-wapniowe (przeznaczone do lakierowania).

Do ochrony antykorozyjnej przedmiotów stalowych stosuje się na ogół powłoki fosforanowo-cynkowe o dużej masie jednostkowej: w granicach 15-20 g/m<sup>2</sup>.

### 15.10.2. Rodzaje procesów fosforanowania chemicznego

Znane są dwa rodzaje procesów fosforanowania: powolne i przyspieszone.

Kąpiele stosowane w procesie fosforanowania powolnego zawierają rozpuszczalne (jednopodstawione) fosforany metali, głównie cynku, manganu względnie żelaza oraz kwas ortofosforowy.

Kąpiele te pracują w temperaturze 95-98°C. Czas fosforanowania w tego typu kąpiele jest długi i wynosi 30-60 minut. Poza długim czasem obróbki i wysoką temperaturą, ujemną stroną fosforanowania powolnego jest także krótki okres użytkowania kąpiele, gdyż gromadzące się w kąpiele żelazo w postaci  $Fe^{3+}$  pogarsza właściwości antykorozyjne wytwarzanych powłok i wpływa na wzrost ilości wydzielanego szlamu.

Kąpiele stosowane w procesach fosforanowania przyspieszonego zawierają – oprócz fosforanu cynkowego, manganawego i kwasu ortofosforowego – również substancje chemiczne określane ogólnie mianem „przyspieszaczy”. Jako substancje tego typu stosowane są: azotyny, azotany, chlorany oraz związki metali ciężkich, szlachetniejszych niż żelazo, a więc sole miedzi lub niklu. Czas obróbki w takich kąpielach przy metodzie zanurzeniowej nie przekracza na ogół 10 minut, a przy natrysku – 3 minut. Niższe są również temperatury procesu – przy fosforanowaniu cynkowym wahają się w granicach 25-60°C i tylko przy fosforanowaniu manganowym wynoszą 95-98°C.

Dodawane substancje przyspieszające, poza skróceniem czasu procesu fosforanowania, utrzymują stężenie żelaza dwuwartościowego na stałym poziomie przez utlenianie jego nadmiaru do żelaza trójwartościowego, co jest połączone z wytrącaniem nierozpuszczalnego ortofosforanu(V) żelaza(III).

Czas obróbki wynosi w obu przypadkach od 1 do 25 minut. W tym czasie osiąga się grubości powłoki odpowiednio od 1- do 25-mikrometrowe.

### 15.10.3. Przebieg procesu technologicznego fosforanowania

Zasadnicze operacje wchodzące w skład procesów fosforanowania są podobne, jak przy stosowaniu innych metod powierzchniowej obróbki metali.

Odtłuszczenie przeprowadza się w roztworach alkalicznych (po których wykonuje się płukanie w wodzie gorącej i następnie w zimnej wodzie bieżącej) lub w rozpuszczalnikach organicznych. Oczyszczanie powierzchni przedmiotów ze zgorzeliny i rdzy polega na trawieniu w kwasach nieorganicznych (na przykład solnym lub siarkowym) i następnie płukaniu w zimnej wodzie oraz suszenie.

Oczyszczanie mechaniczne, polegające na mechanicznym usuwaniu zgorzeliny i rdzy, przeprowadza się przez obróbkę strumieniowo-ścierną (dawniej zwaną piaskowaniem) lub przez bębnowanie.

Fosforanowanie polega na zanurzeniu przedmiotów stalowych w kąpeli do fosforanowania na przeciąg czasu zależny od składu i temperatury kąpeli oraz przepisów podanych przez producenta koncentratu do fosforanowania.

Płukanie po fosforanowaniu prowadzi się dwukrotnie (i bardzo dokładnie) w zimnej wodzie bieżącej oraz w wodzie gorącej o temperaturze 90-95°C, do której dodano (na 100 dm<sup>3</sup>) 20-30 gramów chromianu(VI) sodowego lub potasowego.

Suszenie prowadzi się za pomocą gorącego powietrza lub przez umieszczenie pofosforanowanych przedmiotów w suszarce o temperaturze co najmniej 120°C.

Obróbkę wykończeniową należy przeprowadzić w miarę możliwości natychmiast po wysuszeniu przedmiotów. Obróbka ta może polegać na:

- naoliwieniu warstewki za pomocą nieschnących (wolnych od kwasów) i antykorozyjnych olejów lub smarów,
- pokryciu powłokami malarskimi przez zanurzenie, natrysk lub malowanie pędzlem,
- wykończeniu warstewek substancjami nieorganicznymi (na przykład obróbka warstewek w roztworze dwuchromianu(VI) sodowego o stężeniu 80-100 g/dm<sup>3</sup>),
- barwieniu warstewki fosforanowej (najczęściej czernieniu), po którym z zasady stosuje się naoliwienie lub lakierowanie.

#### 15.10.4. Barwienie warstewki fosforanowej

Jak wspomniano, powłokę fosforanową można zabarwić na wiele kolorów, w praktyce zazwyczaj stosuje się czernienie. W tym przypadku zastosować można roztwór o następującym składzie:

trójchloroetylen	82,0%
octan poliwinylu	3,7%
czerni nigrozynowa (rozp. w alkoholu)	3,0%
alkohol etylowy	9,8%
sztuczny szelak	1,5%



Czernienie pofosforanowanego przedmiotu w tym roztworze prowadzi się w temperaturze 20-30°C poprzez jego dwukrotne zanurzenie na 4-5 sekund. Przedmioty muszą być przedtem starannie wysuszone.

### **15.11. Galwaniczne cynkowanie stali**

Galwaniczne cynkowanie stali jest najpowszechniej stosowaną metodą jej zabezpieczenia przed korozją. Powłoka cynkowa jest bowiem powłoką anodową na stali, tzn. w przypadku jej nieciągłości (uszkodzenia) sama ulega roztwarzaniu – w wyniku działania ogniwa korozyjnego – chroniąc metal podłoża (stal) przed agresywnym działaniem atmosfery.

Galwaniczne cynkowanie stali wykonać można w kąpielach: słabokwaśnej, nisko-, średnio- i wysokocyjankowej oraz alkalicznej (bezcynkowej).

Powłoka cynkowa, osadzona galwanicznie (zwłaszcza z lustrzanym połyskiem), może mieć pewne walory dekoracyjne, zwłaszcza gdy nie traci połysku po obróbce chromianowania na kolor niebieski.

Typową warstewką dekoracyjną na cynku jest jednak warstewka koloru czarnego. Warstewkę taką wytworzyć można również na powierzchni powłoki cynkowej, osadzonej galwanicznie na stali. W praktyce najlepszy rezultat otrzymuje się poprzez poddanie przedmiotów stalowych cynkowaniu w alkalicznej kąpeli do cynkowania.

### **15.12. Galwaniczne miedziowanie stali**

Przedmioty stalowe pokryte powłoką miedzianą można barwić chemicznie na kolory odpowiadające barwom wytwarzanych związków chemicznych. Tworząca się wtedy na powierzchni miedzi warstewka tych związków ma w większości przypadków nie tylko charakter dekoracyjny, ale również dekoracyjno-ochronny.

Miedź na stali, w postaci zwartej i dobrze przyczepnej powłoki, można osadzić tylko w kąpielach cyjankowych. Z kąpeli kwaśnych można powłoki miedziane wydzielić praktycznie tylko na przedmiotach z miedzi i jej stopów (mosiądzach, brązach) oraz na przedmiotach stalowych uprzednio pomiedziowanych w kąpeli cyjankowej lub poniklowanych w kąpeli kwaśnej. Miedź osadzana

na stali bezpośrednio z kwaśnych kąpeli siarczanowych wydziela się z reguły w postaci warstwy gąbczastej i źle przyczepnej do podłoża stalowego.

Celem uzyskania grubszych warstw miedzianych, drobnokrystalicznych, wydzielanych z wysokim połyskiem bezpośrednio z kąpeli, stosuje się na ogół wstępne miedziowanie w kąpeli cyjankowej (dla uzyskania dobrej przyczepności miedzi do stali), a następnie osadzanie powłoki miedzianej dowolnej grubości z kąpeli kwaśnej

### 15.13. Galwaniczne niklowanie stali

Wyroby stalowe można pokrywać niklem na podwarstwie miedzi. Możliwym jest jednak także osadzenie powłoki niklowej bezpośrednio na podłożu stalowym.

### 15.14. Galwaniczne niklowanie stali nierdzewnych i kwasoodpornych

Stale nierdzewne i kwasoodporne są stopami żelaza z chromem oraz z chromem i niklem, na powierzchni których tworzy się zawsze warstewka pasywna, chroniąca te stopy przed korodującym działaniem atmosfery. Usunięcie tej warstewki przed nałożeniem powłoki galwanicznej jest dość trudne, ponieważ ma ona tendencję do natychmiastowego odnawiania, a – jak wiadomo – dobrze przyczepną powłokę galwaniczną do metalu podłoża osadzić można tylko wówczas, gdy powierzchnia tego metalu jest chemicznie czysta.

Problem pokrywania stali nierdzewnych i kwasoodpornych powłoką niklową rozwiązano w ten sposób, że usuwanie pasywnej warstewki (trawienie) oraz osadzanie powłoki niklowej odbywa się w jednej kąpeli o składzie:

chlorek niklu(II)	240 g/dm <sup>3</sup>
kwas chlorowodorowy	120 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

Proces niklowania, nazwany niklowaniem aktywującym, przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie zachodzi on bezprądowo. Przedmiot zanurzony

w kąpeli przebywa w niej od 30 do 60 sekund i dopiero po tym czasie, w drugim etapie procesu, włącza się prąd przy napięciu 3V (na przeciąg od 20 do 45 sekund). W drugim etapie powierzchnia przedmiotu, przy silnym wydzielaniu gazowego wodoru, pokrywa się cienką, jasną i zwartą warstewką niklową, bardzo dobrze związaną z podłożem.

Kąpiel do niklowania aktywującego pracuje w temperaturze otoczenia.

Proces technologiczny niklowania stali nierdzewnych i kwasoodpornych przebiega identycznie jak niklowanie w kąpeli klasycznej, z tym że zamiast kąpeli siarczanowej stosuje się wysokochlorkową kąpiel do niklowania aktywującego o podanym składzie.

### **15.15. Galwaniczne srebrzenie i złocenie stali węglowych i stopowych**

Przedmioty stalowe pokryte warstwą niklową srebrzy się i złoci identycznie jak przedmioty z miedzi i jej stopów, na powierzchni których osadzono podwarstwę niklową. Należy jednak wspomnieć, że stale nierdzewne i kwasoodporne można złocić również bezpośrednio (bez podwarstwy niklowej).

## **16. Uszlachetnianie powierzchni artystycznych wyrobów z cynku i jego stopów**

W XIX w. modne było wykonywanie rzeźb i innych przedmiotów o charakterze dekoracyjnym metodą odlewania w cynku. Wykonywano w ten sposób miniaturowe rzeźby, a także rzeźby obyczajowe, na przykład parkowe. Nierzadko z cynku odlewano również rzeźby fasadowe, czego przykładem może być płaskorzeźba przedstawiająca wyobrażenie syreny warszawskiej (fasada Hali Mirowskiej od al. Jana Pawła II w Warszawie).

W blasze cynkowej repusowano (wytlaczano) płaskorzeźby. Używano do tego celu również blachy stalowej (żelaznej), którą następnie cynkowano ogniowo (patrz: rozdział 11), a od połowy XIX w. stosowano w celu również cynkowanie galwaniczne.

Obecnie nie stosuje się już czystego cynku na odlewy. Przy masowej produkcji przedmiotów codziennego użytku (np. okuć meblowych, klamek samochodowych i innych wyrobów, także tych służących ozdobie) stosuje się stopy cynku, zarówno odlewnicze, jak i do przeróbki plastycznej.

Odlewnicze stopy cynku dzielą się na odlewane w formach piaskowych i kokilach oraz odlewane pod ciśnieniem. Z uwagi na stosowane dodatki stopowe, stopy cynku podzielić można na powszechnie znane stopy Zn-Al i Zn-Al-Cu (zwane znalami) oraz mało znane stopy potrójne Zn-Mn-Cu, stanowiące grupę pośrednią między mosiądzami i stopami Zn-Al.

Najlepiej lejnym znalem, praktycznie bez zmian wymiarowych, jest stop o składzie chemicznym: aluminium 3,4-6,2%, miedź 1,2-1,7%, resztę stanowi cynk. Produkowane w kraju stopy cynku i aluminium są znormalizowane (Polska Norma PN/H-87101), przykładowo: omawiany stop lejny ma symbol ZnAl-6Cu1. Do produkcji znali stosuje się najczystszy cynk; podobnie dodatki stopowe – aluminium i miedź. Stopy te bowiem w stanie zanieczyszczonym (nawet w minimalnym stopniu) takimi metalami, jak ołów, cyna czy kadm, wykazują nadmierną skłonność do samorzutnego starzenia, połączonego ze zmianami objętościowymi. Stają się kruche i charakteryzują się obniżonymi właściwościami mechanicznymi.

Aluminium w stopach cynku zwiększa wytrzymałość i twardość stopu. Miedź natomiast podnosi także właściwości mechaniczne i poprawia lejność znali. Większość stopów Zn-Al ma poza tym dodatek niewielkich ilości magnezu (0,02-0,05% Mg), który zabezpiecza je przed korozją międzykrystaliczną.

### 16.1. Chemiczne barwienie cynku i jego stopów

Na powierzchni cynku i jego stopów bogatych w cynk tworzy się (w naturalnych warunkach atmosferycznych) warstewka węglanów, stanowiąca – w pewnym stopniu – warstewkę ochronną. Nie ma ona charakteru dekoracyjnego. Utworzona na powierzchni błyszczącej przyczynia się nawet do lekkiego jej zmatowienia. Przy dużej wilgotności powietrza obserwuje się natomiast na powierzchni cynku tworzenie się warstwy białych produktów korozji, nazywanych często „białą rdzą”. Warstwa ta, stanowiąca osad tlenku cynkowego, barwy białej lub szarobiałej,



22. Fasada Hali Mirowskiej od al. Jana Pawła II w Warszawie. Cynkowa płaskorzeźba z wyobrażeniem syreny warszawskiej. Fot. P. G. Mądrach

w przeciwieństwie do tlenków innych metali (np. tlenków miedzi), nie ma charakteru ani ochronnego, ani dekoracyjnego. Jest ponadto mało odporna na ścieranie.

Cynk i jego stopy wykazują mniejszą niż inne metale zdolność do tworzenia barwnych, ochronno-dekoracyjnych warstewek konwersyjnych na swej powierzchni. Z tego względu mniejsza jest możliwość chemicznego barwienia tego metalu i jego stopów. W praktyce cynk i jego stopy barwi się w celach dekoracyjnych na kolor czarny oraz odcienie czarnego: szaroczarny i niebiesko-czarny.

### **Kolor czarny**

Istnieje szereg metod wytwarzania na powierzchni cynku i jego stopów czarnej warstewki dekoracyjnej. Stosuje się do tego celu wodne roztwory soli miedzi, niklu lub molibdenu.

Bardzo piękną, czarną barwę warstewki powierzchniowej, dobrze przyczepną do podłoża cynkowego, wytworzyć można w roztworze składającym się z mieszaniny siarczanu miedzi(II) i nadmanganianu(VII) potasu. Kąpiel ma skład następujący:

siarczan(VI) miedzi(II)	12 g/dm <sup>3</sup>
nadmanganian(VII) potasu	15 g/dm <sup>3</sup>

Po zanurzeniu cynku do tego roztworu pokrywa się on w krótkim czasie czarną, dekoracyjną warstewką powierzchniową.

Do barwienia cynku i jego stopów na kolor czarny stosować można również roztwór polecany uprzednio (patrz: rozdział 13) do barwienia miedzi i jej stopów na kolor brązowy. Kąpiel ma skład następujący:

siarczan(VI) miedzi(II)	125-200 g/dm <sup>3</sup>
chloran(V) potasu	60-100 g/dm <sup>3</sup>

Roztwór ten sporządza się rozpuszczając obie sole w gorącej wodzie i następnie filtrując do uzyskania klarownej cieczy. Przedmioty cynkowe zanurza się w tym roztworze na bardzo krótko i natychmiast wyjmuje. Zabarwienie

powierzchni uzyskuje się pod wpływem działania powietrza. W przypadku nieosiągnięciażądanego efektu za pierwszym razem, proces barwienia należy powtórzyć. Dopiero gdy przedmiot uzyska głęboką czerni, opłukuje się go i suszy.

### **Kolor niebieskoczarny**

Bardzo trwałe, niebiesko-czarne zabarwienie powierzchni cynku i jego stopów uzyskać można w roztworze:

siarczan(VI) niklu(II)-amonu	60 g/dm <sup>3</sup>
chlorek amonu	60 g/dm <sup>3</sup>

Kąpiel pracuje w temperaturze otoczenia. Przedmioty zanurza się w niej na czas od 30 minut do 1 godziny. Początkowo pokrywają się one kolejno barwami: żółtą, brązową, fioletową, niebieską aż do czarno-niebieskiej. Po tym procesie przedmioty należy wysuszyć oraz przepolerować do uzyskaniażądanego efektu.

### **Kolory tęczy**

Kolory tęczy warstewki powierzchniowej na cynku i jego stopach uzyskać można w wyniku procesu chromianowania. Pod tym pojęciem, zgodnie z Polską Normą PN/H-01015, rozumie się obróbkę chemiczną lub elektrochemiczną metali i powłok metalowych w roztworach zawierających jako składniki podstawowe: kwas chromowy, chromiany oraz dwuchromiany. W wyniku tej obróbki wytwarza się na powierzchni metalu ochronna powłoka konwersyjna, w skład której wchodzi związek chromu trój- i sześciowartościowego.

Procesowi chromianowania poddawać można zarówno przedmioty wykonane ze stopów cynku, jak i powłoki cynkowe wykonane metodą elektrolityczną (galwaniczną) względnie przez zanurzenie – metodą ogniową.

Do chromianowania cynku polecić można kąpiel o następującym składzie:

dichromian(VI) sodu	200 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI)	6 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>



23. Kamienica pod Gryfami, pl. Trzech Krzyży w Warszawie. Elementy wystroju architektonicznego wykonane z cynku. Fot. S. Safarzyński



Czas zanurzenia w kąpeli o temperaturze 15-25°C wynosi około 10 sekund.

W przypadku powłok galwanicznych operację chromianowania wykonuje się bezpośrednio po ostatnim płukaniu, po pokryciu przedmiotów powłoką cynkową w kąpeli galwanicznej.

Powłoki chromianowe dobrze chronią cynk przed korozją, tj. przed tworzeniem się na jego powierzchni tzw. białej rdzy. Z tego względu wszystkie przedmioty pokrywane obecnie galwanicznie powłokami cynkowymi powinny być w celach ochronnych zabezpieczone dodatkowo powłoką chromianową.

Warstewki koloru tęczowego rzadko wytwarza się na cynku w celach dekoracyjnych. Przy rzeźbach odlewanych ze stopów cynku mogą one bowiem niekiedy zaciemniać plastykę tych przedmiotów. Na przedmiotach płaskich warstewka powierzchniowa, charakteryzująca się barwami tęczowymi może jednak w pewnych przypadkach oddziaływać dekoracyjnie. Nie zawsze jednak do jej wytworzenia konieczne jest stosowanie roztworów zawierających kwas chromowy lub jego sole. Warstewkę koloru barw tęczy wytworzyć można na cynku również w roztworze:

wodorotlenek sodu	150 g/dm <sup>3</sup>
kwas winowy	30 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) miedzi(II)	36 g/dm <sup>3</sup>

Roztwór ten stosuje się w temperaturze otoczenia. Przedmioty cynkowe można zanurzyć w roztworze względnie tylko nim przecierać. Pokrywają się wtedy natychmiast różnego koloru barwnymi nalotami, głównie zielonymi, czerwonymi, fioletowymi i brązowymi. Barwy te zmieniają się na powietrzu, z tego względu dla ich zachowania konieczne jest pokrycie przedmiotów bezbarwnym lakierem.

## 16.2. Galwaniczne miedziowanie stopów cynku

Na ogół wszystkie sole cynku charakteryzują się barwą białą, białoszarą lub szarą. Z tego względu barwną konwersyjną warstewkę powierzchniową na cynku i jego stopach można wytworzyć chemicznie tylko wtedy, gdy w tworzeniu

tej warstewki współdziała metal obcy (miedź, nikiel), którego jony znajdują się w roztworze do chemicznego barwienia. Stopy cynku można jednak pokryć galwanicznie metalem, który w wyniku następnej obróbki chemicznej nada pokrytym przedmiotom odpowiednie zabarwienie. Wytworzona tą ostatnią metodą barwna warstewka konwersyjną jest wtedy niewspółmiernie bardziej trwała niż wytworzona bezpośrednio na stopach cynku.

Z pokryć galwanicznych osadzanych na stopach cynku (znalach) stosuje się w tym celu przede wszystkim powłoki miedziane. Wiadomo bowiem, że miedź można zabarwić na kolory: żółty, pomarańczowy, czerwony, fioletowy do brązowego, a nawet czarnego, poprzez wytworzenie na jej powierzchni warstewki tlenkowej. Warstewka siarczku miedziowego nadaje powierzchni miedzi zabarwienie od popielatoszarego do niebieskoczarnego, a warstewka zasadowych soli miedzi – zabarwienie zielonkawe o różnym odcieniu.

Istnieje kilka przyczyn stosowania wyrobów znalowych pokrywanych miedzią i poddawanych następnie chemicznemu barwieniu. Przede wszystkim wyroby te są znacznie tańsze od wykonanych z miedzi, mosiądzu czy brązu. Stosowanie znali, oprócz względów ekonomicznych, może być podyktowane względami technologicznymi, np. niską temperaturą odlewania.

Do obróbki galwanicznej nadają się tylko odlewy znalowe bez porów, spękań i płam. Wszystkie wyroby znalowe po obróbce szlifiersko-polerskiej czy cyzellerskiej powinny być poddawane kontroli. Przedmioty porowate nie nadają się bowiem do obróbki galwanicznej, gdyż wszystkie wady podłoża są reprodukowane przez powłokę galwaniczną, ponadto w przypadku porowatości obniżona zostaje odporność korozyjna wyrobów i zmniejszona przyczepność powłok do metalu podłoża. Poza tym powierzchnie wyrobów ze znalu, przeznaczone do pokrycia powłokami galwanicznymi, powinny być polerowane. Należy przy tym pamiętać, że usuwanie wadliwych powłok z wyrobów znalowych jest w warunkach przemysłowych niemożliwe.

Przeznaczone do pokrywania miedzią odlewy znalowe mają na ogół złożone kształty, niekiedy również bardzo rozwiniętą rzeźbę powierzchni (wyroby o charakterze artystycznym), z tego też względu nie należy ich miedziować w typowej kąpielii cyjankowej, tylko w mniej agresywnej kąpielii winianowej. Z kąpielii winianowej uzyskuje się ponadto bardziej równomierny rozdział grubości powłoki

miedzianej na całej powierzchni przedmiotu, niż to ma miejsce przy zastosowaniu kombinacji: kąpiel cyjankowa – kąpiel kwaśna. W tym ostatnim przypadku istnieje ponadto niebezpieczeństwo, że nawet przy minimalnych nieszczelnościach powłoki miedzianej, osadzonej na odlewach zalanych w kąpeli cyjankowej, nastąpi nadtrawienie metalu podłoża w kwaśnej kąpeli do miedziowania i przyczepność miedzi do przedmiotu ze stopu Zn-Al-Cu zostanie poważnie osłabiona.

Przebieg operacji miedziowania wyrobów zalanych przedstawiony jest na schemacie 16:1.

Specyfika przygotowania wyrobów zalanych przy odtłuszczaniu elektrolitycznym wymaga zastosowania przed procesem miedziowania innych parametrów procesu niż powszechnie stosowane. I tak, w kąpeli (identycznej jak do odtłuszczania elektrolitycznego miedzi i jej stopów) o składzie:

wodorotlenek sodu	5 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodu	20-30 g/dm <sup>3</sup>
ortofosforan(V) sodu	20-30 g/dm <sup>3</sup>

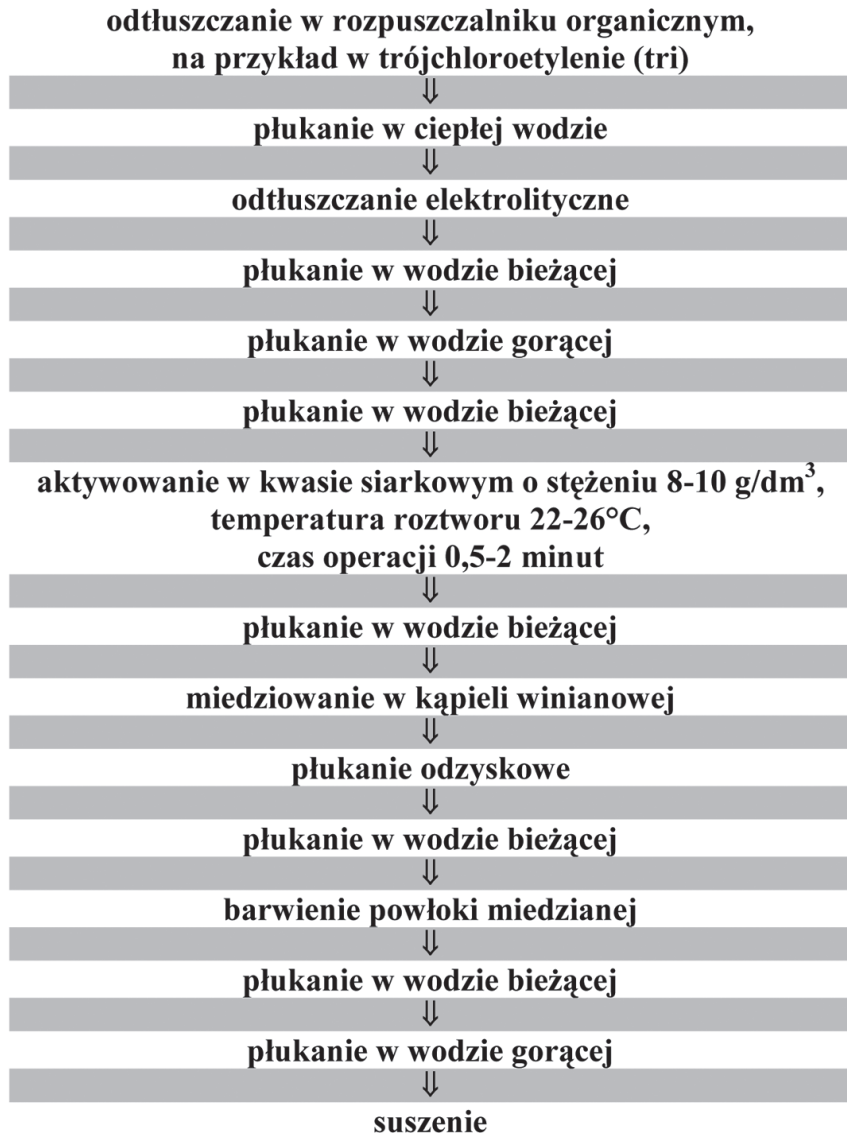
proceedzi się proces oczyszczania zalanych (na przemian: katodowo i anodowo) przy następujących parametrach procesu:

temperatura	55-65°C
gęstość prądu	5-6 A/dm <sup>2</sup>
czas cyklu katodowego	20 sekund
czas cyklu anodowego	10 sekund
czas odtłuszczania	5-10 minut

Proces miedziowania zalanych prowadzi się w kąpeli winianowej. Kąpiel ta ma wyższe stężenia składników podstawowych, tj. cyjanku miedzi(I) i cyjanku oraz węglanu sodu lub potasu, niż klasyczna kąpiel cyjankowa do miedziowania. W skład kąpeli winianowej wchodzi ponadto winiany oraz wodorotlenki.

**Schemat 16.1.**

Przebieg operacji miedziowania wyrobów znalowych



Przykładem takiej kąpeli może być elektrolit o składzie:

cyjanek miedzi(I)	28 g/dm <sup>3</sup>
cyjanek potasu	50 g/dm <sup>3</sup>
winian sodowo-potasowy	40-60 g/dm <sup>3</sup>
wodorotlenek potasu	do uzyskania pH kąpeli w granicach 11,5-12,5
warunki prowadzenia procesu	
temperatura	50-55°C
gęstość prądu	0,7-1,0 A/dm <sup>2</sup>
mieszanie kąpeli	sprężonym powietrzem

W kąpeli tej (przy podanych parametrach pracy) osadzić można powłoki miedziane z szybkością 0,2-0,3 mikrometra na minutę. Kąpiel wymaga ciągłej filtracji podczas pracy.

Kąpiel winianowa służy głównie do osadzania powłok miedzianych stosunkowo grubych (do kilkudziesięciu mikrometrów). Wydzielane z niej powłoki nie mają wprawdzie wysokiego połysku, są jednak gładkie i drobnoziarniste. Przy grubszych powłokach można, przed wytworzeniem na ich powierzchni barwnej warstewki dekoracyjnej, poddawać je obróbce mechanicznej (polerowania, czyszczenia), celem na przykład bardziej plastycznego wykształcenia rzeźby powierzchni. Po obróbce mechanicznej należy jednak cały cykl przygotowawczy powtórzyć i wytwarzać barwną warstewkę dekoracyjną tylko na chemicznie czystej powierzchni miedzi. Proces przygotowawczy powłok miedzianych przed wytworzeniem na ich powierzchni barwnych warstewek dekoracyjnych, jest identyczny z procesem przygotowawczym obiektów z miedzi i jej stopów przed wytwarzaniem tych warstewek.

### 16.3. Galwaniczne niklowanie, srebrzenie i złocenie stopów cynku

Przedmioty ze stopów cynku, pokryte szczelną powłoką miedzi, traktować można podobnie jak przedmioty wykonane z litej miedzi. Nałożenie

na powierzchnię takiego przedmiotu warstwy galwanicznego niklu, tzw. czarnego niklu, srebra czy złota nie powinno zatem nastęrczać większych trudności.

## **17. Uszlachetnianie powierzchni artystycznych wyrobów z aluminium i stopów glinu**

Aluminium ma zastosowanie w wielu dziedzinach działalności człowieka, również w budownictwie. W Stanach Zjednoczonych zostało użyte już w roku 1890 – przy budowie domu mieszkalnego. Pierwszy dach z aluminium wykonano w 1897 r. i do tej pory jest on w dobrym stanie.

Konstrukcje z aluminium w budownictwie sprowadzają się obecnie do szeregu wyrobów: bloki okienne, wewnętrzne instalacje, witraże, konstrukcje ze „szkła i aluminium”. Takie konstrukcje na obecnym etapie są bardziej popularne w obiektach użyteczności publicznej, bankach, hotelach, centrach handlowych, chociaż zauważalna jest też pewna tendencja stosowania konstrukcji z aluminium w kompleksów mieszkalnych, a zwłaszcza w tych budynkach, na parterze których planowane są pomieszczenia pod sklepy albo biura. Należy podkreślić, że konstrukcje z wykorzystaniem profili aluminiowych są estetyczne i długowieczne, o praktycznie nieograniczonych możliwościach architektonicznych rozwiązań. Do innych zalet aluminium należą też możliwość wykorzystania tego materiału w szerokim przedziale temperatur i wysoka sprężystość. Aluminium nie koroduje i na konstrukcje z niego wykonane można kłaść dowolną farbę. Dlatego też stopy glinu stopniowo wypierają z powszechnego użycia wszelkiego rodzaju stopy miedzi, głównie mosiądze i brązy.

Przedmiotom wykonanym z aluminium i stopów glinu można – w wyniku odpowiedniej obróbki powierzchniowej – nadać walory wybitnie dekoracyjne. Najbardziej rozpowszechnioną metodą dekoracyjnego wykończania przedmiotów aluminiowych jest ich anodowa obróbka, w wyniku której na powierzchni metalu formuje się warstewka tlenkowa o cennej właściwości – można ją barwić na dowolne kolory.

Mniej rozpowszechnionym sposobem jest metoda galwanicznego osadzania na powierzchni przedmiotów z aluminium i stopów glinu dekoracyjnych powłok metalowych. Również chemiczne metody nanoszenia powłok metalowych nie znalazły szerszego zastosowania.

Jeszcze mniej rozpowszechnione są procesy chemicznego barwienia aluminium i stopów glinu.

### **17.1. Obróbka wstępna aluminium i stopów glinu**

Glin jest metalem bardzo reaktywnym. Jego potencjał normalny jest bardziej ujemny niż potencjał żelaza, a nawet cynku. W normalnych warunkach użytkowania aluminium nie koroduje jednak gwałtownie, ma bowiem tę cenną właściwość, że na powietrzu pokrywa się cienką warstewką tlenków, izolującą go od agresywnych czynników atmosferycznych. Ta szybko i samorzutnie tworząca się warstewka powierzchniowa przeszkadza jednak przy prawidłowym wytwarzaniu warstewek konwersyjnych na drodze elektrochemicznej i chemicznej oraz podczas chemicznego i galwanicznego procesu osadzania powłok metalowych na aluminium i stopach glinu.

Wytworzoną w sposób naturalny warstewkę tlenkową na aluminium i stopach glinu usuwa się przez trawienie, najczęściej w roztworach alkalicznych. I tak, stosując 10-20% roztwór wodorotlenku sodu, nasycony solą kuchenną (chlorkiem sodu), można – w wyniku zanurzenia do niego przedmiotu aluminiowego – uzyskać powierzchnię metalu wytrawioną równomiernie, matowo, o fakturze powierzchniowej podobnej do faktury srebra. Temperatura podczas trawienia powinna wynosić 40-50°C.

Przedmioty poddawane trawieniu zanurza się w roztworze trawiącym i jednocześnie nimi porusza. Po paru sekundach obserwuje się dość intensywne wydzielanie gazu na powierzchni tych przedmiotów. W momencie wystąpienia równomiernego wydzielania tego gazu na całej powierzchni przedmioty wyjmuje się z kąpieli i natychmiast płucze.

Trawienie aluminium w roztworze alkalicznym można powtarzać wielokrotnie, co jest korzystniejsze niż jednorazowe, dłuższe przetrzymanie przedmiotu w kąpieli.

Stopy glinu, zwłaszcza zawierające miedź, wykazują po obróbce trawienia w roztworze alkalicznym ciemny nalot na powierzchni metalu. Nalot ten można usunąć przez zanurzenie obrabianego przedmiotu w rozcieńczonym kwasie azotowym (1 część stężonego kwasu azotowego(V) + 1 część wody destylowanej). Kwas azotowy(V) nie atakuje glinu.

Stopy glinu zawierające krzem również trawi się w roztworze zasadowym (w sposób już opisany), jednak obróbkę końcową należy w tym przypadku przeprowadzić w 1% roztworze wodnym kwasu fluorowodorowego.

Przy trawieniu aluminium i stopów glinu ważne jest zachowanie właściwej temperatury roztworu trawiącego. Jeśli kąpiel jest za zimna, to proces trawienia przebiega zbyt wolno, a uzyskana powierzchnia metalu będzie szara, o nieestetycznym wyglądzie. Jeśli natomiast roztwór trawiący będzie za gorący, to trawienie przebiegnie zbyt intensywnie i może powstać niebezpieczeństwo przetrawienia przedmiotu (pojawienia się wżer na jego powierzchni).

Prawidłowo wytrawiona powierzchnia przedmiotów z aluminium i stopów glinu charakteryzuje się, jak wspomniano, piękną, podobną do srebra, fakturą powierzchniową. Jest ona bardzo aktywna i należy ją chronić przed przypadkowym zetknięciem z wszelkiego rodzaju tłuszczami; również dotyk rąk pozostawi ślady trudne do usunięcia.

Przy wytwarzaniu wyrobów służących ozdobie, zwłaszcza wyrobów drobnych, przedmioty często poleruje się chemicznie lub elektrochemicznie. Dopiero po tym procesie poddaje się je anodowaniu, tj. wytwarzaniu na ich powierzchni warstewki tlenkowej i następnie jej barwieniu. Przedmioty uzyskują wówczas powierzchnię o wysokim połysku, zabarwioną na żądany kolor i bardzo odporną na ścieranie. Tlenek glinowy, będący zasadniczym składnikiem wytworzonej warstewki powierzchniowej, jest bowiem związkiem chemicznym o wysokiej twardości i odporności na ścieranie.

Proces polerowania chemicznego i elektrochemicznego aluminium i stopów glinu prowadzi należy krótko, w przeciwnym bowiem przypadku straty materiału będą zbyt duże, a roztwór czy elektrolit do polerowania ulegnie szybkiemu zużyciu.

Duże wyroby korpusowe ze stopów glinu rzadko poddaje się polerowaniu chemicznemu czy elektrochemicznemu przed procesem anodowania. Wynika





24. Konstrukcje z aluminium w budownictwie sprowadzają się obecnie do szeregu wyrobów: bloki okienne, wewnętrzne instalacje, witraże, konstrukcje ze „szkła i aluminium”. Fot. S. Safarzyński

to ze specyfiki tych procesów. Podczas polerowania chemicznego czy elektrochemicznego następuje bowiem tylko mikrowyrównywanie chropowatości powierzchni, nie są natomiast usuwane makronierówności. Powierzchnia wypolerowana chemicznie czy elektrochemicznie będzie więc miała wysoki połysk, jednak wszelkie makronierówności (rysy, zadrapania) nie tylko nie zostaną usunięte w wyniku tej obróbki, ale będą jeszcze bardziej widoczne. Z tego względu tylko obróbka mechaniczna (na drodze szlifowania i polerowania), a przy wyrobach artystycznych, charakteryzujących się rozwiniętą rzeźbą powierzchni (bogata ornamentyka wyrobu) także cyzelerska, może zapewnić dekoracyjny wygląd produkowanych wyrobów ze stopów glinu.

## **17.2. Elektrochemiczne utlenianie (anodowanie) aluminium i stopów glinu**

Jak wspomniano, na powierzchni aluminium i stopów glinu w normalnych warunkach użytkowania zawsze tworzy się cienka warstewka tlenku, chroniąca metal przed agresywnym działaniem powietrza, wilgoci i innych czynników powodujących korozję. Warstewka ta jest bardzo cienka (grubości około 0,005 mikrometra) i w normalnych warunkach nie ulega pogrubieniu w czasie. Jej odporność mechaniczna jest więc dość słaba.

Warstewkę tlenku glinowego na powierzchni aluminium i stopów glinu wytworzyć można również sztucznie, podczas specjalnej obróbki, zwanej oksydowaniem lub anodowaniem. Jest to proces elektrochemiczny, przebiegający na anodzie (stąd nazwa – anodowanie). Jak wszystkie procesy elektrodowe podlega on prawom Faraday'a, w związku z czym można wytwarzać warstewki tlenkowe o grubościach zależnych od czasu prowadzenia procesu anodowania.

Anodowanie (tzn. sztuczne wytwarzanie warstewek tlenkowych na aluminium i stopach glinu) znane jest od blisko wieku. Od tego czasu opisano metody anodowania w różnych roztworach, jednak najszersze zastosowanie znalazły z nich tylko trzy roztwory: kwasu siarkowego, chromowego i szczawowego.

### 17.2.1. Podstawy procesu anodowania

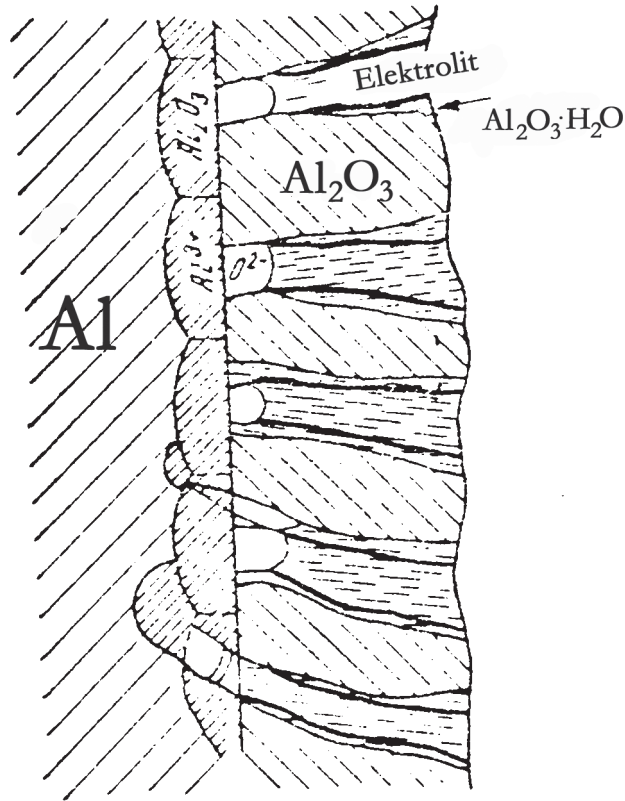
Podczas procesu anodowania, tj. elektrolizy w – przykładowo – roztworze kwasu siarkowego, na przedmiocie aluminiowym (stanowiącym anodę) przebiegają dwa równoległe procesy: elektrochemiczny – tworzenia się warstewki tlenkowej i drugi – jej chemicznego rozpuszczania. Tylko w takich elektrolitach, w których początkowa szybkość rozpuszczania warstewki tlenkowej jest mniejsza od szybkości jej tworzenia i gdzie w tym samym czasie obecność porów w warstewce pozwala na przebieg procesu elektrodowego, możliwy jest wzrost jej grubości. Proces wytwarzania tej warstewki można wtedy prowadzić do otrzymania stosunkowo grubych powłok tlenkowych o określonej porowatości.

W wyniku anodowego utleniania aluminium, powstaje na jego powierzchni warstewka tlenkowa, która może mieć różne własności, w zależności od rodzaju kąpeli i parametrów prowadzenia procesu. Ogólnie biorąc, składa się ona z dwóch zasadniczych części: pierwsza z nich jest cienka, gęsta i nieporowata, a grubość jej wynosi od 0,5 do 2% całkowitej grubości warstwy (rys. 17.1.); druga część jest porowata, ma mniejszą gęstość i mniejszy opór elektryczny. Na podstawie wielu badań stwierdzono, że warstewka tlenkowa składa się tlenku glinu, przy czym mogą występować różne modyfikacje, a najczęściej mieszanina monohydratu, tj.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wspomnianego tlenku i niesklasyfikowanej postaci przejściowej przy zewnętrznej części powierzchni.

Narastanie warstewki tlenkowej na powierzchni aluminium następuje nie od strony elektrolitu, lecz od strony przylegającej do metalu. Porowatość tej warstewki od strony zewnętrznej tłumaczy się rozpuszczającym działaniem elektrolitu. Istnieją podstawy do przypuszczania, że zewnętrzna część tej warstewki tlenkowej oraz powierzchnie porów są dość znacznie uwodnione, podczas gdy wewnętrzna część tej warstewki uwodniona jest w mniejszym stopniu (rys. 17.1.).

### 17.2.2. Możliwości formowania warstewek tlenkowych na stopach glinu

Warstewki tlenkowe wytworzone na powierzchni aluminium (technicznie czystego glinu), szczególnie w roztworach kwasu siarkowego, są przezroczyste i można je barwić na dowolnie wybrane kolory bez utraty połysku.

**Rys. 17.1.**

Schemat tworzenia warstewki tlenku na aluminium

Warstewki tlenkowe wytwarzać można również na stopach glinu. Podczas procesu anodowania należy jednak uwzględnić wówczas wpływ składu stopu na własności fizyczne i mechaniczne wytwarzanej warstewki tlenkowej, głównie jej barwę, porowatość oraz rozdział grubości na całym obrabianym przedmiocie.

Jeżeli w stopie z glinem znajdują się w większych ilościach takie składniki, jak miedź, cynk czy krzem, to okazać się może, że wykonanie w sposób prawidłowy utlenienia i barwienia tego stopu nie jest możliwe.

Naturalny kolor tlenkowej warstewki na stopach glinu zależy głównie od rodzaju i ilości składnika czy składników stopowych. I tak, najbardziej rozpowszechniony

stop glinu z krzemem (Al-Si), gdy ilości krzemu nie przekraczają w nim 1% anoduje się dobrze, a wytworzona na nim warstewka tlenkowa jest jasna i przezroczysta. Przy większych zawartościach krzemu, przekraczających 3%, warstewki są coraz bardziej szare (np. stop AlSi5 po utlenieniu można barwić już tylko w ciemnych kolorach). Przy dalszym wzroście zawartości krzemu w stopie otrzymuje się warstewki ciemnoszare, następnie czarne lub fioletowe. W praktyce jednak dość trudne jest uzyskanie na siluminie warstewki anodowej jednolitej barwy.

Magnez natomiast, jeśli znajduje się w roztworze stałym w stopie, tzn. tworzy jednorodny stop z glinem, nie wpływa na wygląd warstewek tlenkowych, ponieważ współczynnik załamania światła przez tlenek tego metalu jest bliski wartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Mangan rozpuszcza się w glinie tylko nieznacznie i dlatego po ujednorodnieniu (odpowiedniej obróbce cieplnej) wpływ tego składnika na przezroczystość i barwę warstewki tlenkowej jest nieznaczny. Gdy homogenizacja (ujednorodnienie) jest niewystarczająca, może nastąpić lekkie żółknięcie warstewki tlenkowej, a nawet plamy na powierzchni. Mangan w stopie z glinem jest wyraźnie szkodliwy, gdy występuje w ilości ponad 1% w stopach glinu z magnezem.

Cynk w stopach Al-Zn-Mg nie wpływa w sposób istotny na wygląd i jakość warstewek tlenkowych, nawet gdy jego zawartość w stopie waha się w granicach 3-6%. Warstewki uzyskiwane na takich stopach są lekko szare (gdy stop nie zawiera miedzi). Wpływ małych ilości cynku w aluminium rafinowanym (99,9% Al) jest niezauważalny przy wybłyszczaniu (polerowaniu chemicznym czy elektrochemicznym) i anodowaniu.

Zawartość miedzi w stopach glinu wpływa na powstawanie warstewek zabarwionych i to w kolorach od złocistego do szarego, a nawet brunatnego. Niekiedy zaobserwować można także powstawanie plam i smug.

Należy w tym miejscu nadmienić, że jakość warstewek tlenkowych i ich zabarwienie na przedmiotach artystycznych ze stopów glinu zależy nie tylko od ich składu chemicznego, ale także od sposobu ich wytwarzania i rodzaju obróbki mechanicznej. Wyroby lane, nieposiadające zwartej warstwy wierzchniej, utleniają się i barwią gorzej niż tłoczone czy poddawane obróbce wiórowej lub szlifierskiej.

### 17.2.3. Typy kąpiei do anodowania aluminium i stopów glinu

Jak wspomniano, do anodowania aluminium i stopów glinu stosuje się trzy podstawowe typy kąpiei, tj. roztwory kwasu chromowego, szczawowego i siarkowego.

#### *Kąpiele do anodowania oparte na kwasie chromowym*

Kąpiele tego typu wymagają stosowania podwyższonej temperatury i prądu stałego przy dość dużym napięciu. Sporządza się je z bezwodnika kwasu chromowego ( $\text{CrO}_3$ ) w ilości od 20 do 50  $\text{g}/\text{dm}^3$ .

Warstewki tlenkowe otrzymywane z roztworów kwasu chromowego są ciemne i oprócz ochrony antykorozyjnej mogą służyć do wykrywania pęknięć i tym podobnych uszkodzeń w odkuwkach czy wypraskach oraz jako grunt pod powłoki z tworzyw sztucznych.

Przedmioty przeznaczone do anodowania zawieszają się w kąpiei bez prądu, a następnie stopniowo, w ciągu 5 minut, podwyższają napięcie do wartości roboczej, tj. 40-50 V, i przy tej wartości poddaje obróbce anodowania w czasie 35-40 minut.

Przedmioty przeznaczone do anodowania umieszcza się na zawieszkach aluminiowych, zwracając uwagę na to, by powierzchnia kontaktowa była możliwie mała, bowiem w tym miejscu nie wytworzy się anodowa warstewka tlenkowa. W żadnym przypadku zawieszek nie należy wykonywać z drutu miedzianego czy stalowego, bowiem metale te ulegają rozpuszczeniu w kąpiei chromowej, powodując zanieczyszczenie elektrolitu i gorszą jego pracę.

Kąpiele do anodowania oparte na kwasie chromowym nie znalazły szerszego zastosowania praktycznego, nie tylko ze względu na konieczność stosowania dość wysokiego napięcia, ale również z uwagi na szkodliwe opary powstające podczas procesu anodowania.

#### *Kąpiele do anodowania oparte na kwasie szczawowym*

W kąpielach tego typu otrzymuje się przy użyciu prądu stałego lub zmiennego warstewki twarde i grube, które w zależności od składników stopowych glinu mają barwę od jasnej, prawie przezroczystej, do brunatnej. W procesie tym można otrzymać powłoki o dużej grubości (do 60 mikrometrów).

*Kąpiele do anodowania oparte na kwasie siarkowym*

Kąpiele siarczanowe stanowią najbardziej rozpowszechniony typ kąpeli do anodowania aluminium i jego stopów. Są chętnie stosowane, a to ze względu na swą prostotę, niską cenę oraz wysoką zdolność rozpraszania, co jest szczególnie ważne przy anodowaniu przedmiotów o silnie rozwiniętej rzeźbie powierzchni (bogatej ornamentyce).

Wytwarzanie warstewek tlenkowych na powierzchni aluminium i stopów glinu prowadzić można w kąpeli siarczanowej zarówno prądem stałym, jak i zmiennym.

W zależności od stężenia kwasu siarkowego w kąpeli do anodowania, stosuje się określone parametry pracy. I tak, gdy stężenie kwasu siarkowego w kąpeli wynosi 20-22, to średnia gęstość prądu przy anodowaniu aluminium lub duraluminium (stopu glinu zawierającego około 4% miedzi, tzw. duralu) winna wynosić około 2,5 A/dm<sup>2</sup>, przy napięciu 15 V. Temperatura elektrolitu nie powinna wtedy przekraczać 25°C. Podczas anodowania aluminium w tym elektrolicie potrzebne jest napięcie dochodzące do 25 V. W tabeli 17.1. podano potrzebne wartości napięć i czasy obróbki dla czterech wybranych grup stopów glinu.

**Tabela 17.1.**

Parametry pracy stosowane w kąpielach do elektrolitycznego utleniania stopów glinu w zależności od rodzaju i ilości metalu domieszkowanego w stopie

Grupa	Stop glinu	Napięcie (V)	Czas obróbki w minutach
I	stopy glinu z wysoką zawartością magnezu (bez miedzi)	10-12	20-30
II	aluminium i stopy glinu z niewielką zawartością manganu, magnezu i krzemu	13-15	20-30
III	stopy glinu z wysoką zawartością miedzi	15-17	30-40
IV	stopy glinu z wysoką zawartością krzemu	powyżej 18	40-60

Zmieniając stężenie elektrolitu i parametry pracy, otrzymać można warstewki tlenkowe o zróżnicowanej grubości. Należy przy tym pamiętać, że dla każdego stopu glinu istnieje pewna graniczna grubość warstewki tlenkowej, warunkowana tym, że szybkość jej wzrostu w momencie osiągnięcia ona grubości krytycznej, równa się szybkości chemicznego rozpuszczania. Wynika to z faktu, że wytworzeniu grubszych warstewek sprzyja obniżenie temperatury kąpeli, co wiąże się ze zmniejszeniem agresywności elektrolitu.

Grubość warstewek tlenkowych wytwarzanych w kąpeli siarczanowej nie powinna być mniejsza niż 7,5 mikrometrów i w zasadzie nie powinna przekraczać 12,5 mikrometrów z wyjątkiem warstewek, które mają być barwione na kolor czarny.

Szybkość wzrostu grubości warstewki tlenkowej na stopach glinu zależy w dużej mierze od składu stopu, zależy jednak również od parametrów pracy procesu anodowania. Z tego też względu trudno jest ściśle ustalić zależność wzrostu grubości warstewki tlenkowej od czasu trwania oksydowania (utleniania). Praktycznie przyjmuje się, że do wytworzenia warstewki o grubości 1 mikrometra na powierzchni 1 dm<sup>2</sup> potrzeba 0,04-0,05 amperogodzin, przy zachowaniu właściwej temperatury elektrolitu.

Z uwagi na to, że najczęściej stosuje się kąpiele siarczanowe stanowiące 20% roztwór kwasu siarkowego, temperatura kąpeli do anodowania powinna wynosić około 20°C. Należy przy tym zwracać uwagę, by obciążenie prądowe kąpeli nie przekraczało 0,3 ampera na 1 liter kąpeli, w przeciwnym bowiem przypadku nastąpi przegrzanie anodowanego przedmiotu oraz znaczny spadek szybkości utleniania. W celu dobrego odprowadzania ciepła z powierzchni dobrze jest mieszać kąpiel sprężonym (odolwionym) powietrzem, a niekiedy również chłodzić za pomocą ołowianych węzownic zanurzonych w kąpeli, przez które przepływa roztwór chłodzący (na przykład zimna woda bieżąca).

Katody wykonuje się z blach ołowianych, a gdy wanna wyłożona jest ołowiem, wykładzina służy jako katoda.

W miarę upływu czasu pracy kąpiel wzbogaca się w sole glinu. W przypadku osiągnięcia nasycenia elektrolitu siarczanem glinowym, roztwór należy wymienić, przy czym trzeba odlać około 90-95% objętości roztworu, natomiast resztę uzupełnić świeżym roztworem do pełnej objętości wanny. Taki tryb postępowania eliminuje konieczność wstępnego opracowania kąpeli.



### 17.3. Barwienie tlenkowych warstewek na powierzchni aluminium i stopów glinu

Do barwienia tlenkowych warstewek na powierzchni aluminium i stopów glinu opracowano cały szereg barwników, podając dla każdego optymalne warunki ich stosowania – w celu uzyskania najlepszego wybarwienia warstewki powierzchniowej, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej odporności korozyjnej w normalnych warunkach użytkowania. Obecnie dysponuje się szerokim wachlarzem barwników do barwienia warstewek tlenkowych na aluminium i stopach glinu, o znanej odporności na światło i wilgoć.

Ze względu na doskonałe własności tlenku glinu jako sorbenta wielu barwników produkowanych dla przemysłu włókienniczego, barwniki te znalazły szerokie zastosowanie do barwienia powierzchniowej warstewki wytworzonej elektrochemicznie na powierzchni aluminium i stopów glinu, składającej się głównie z tlenku glinowego.

#### 17.3.1. Mechanizm barwienia

Warstewka tlenku glinowego wytworzona na aluminium i stopach glinu charakteryzuje się licznymi drobnymi porami, które działają jak kapilary. Roztwór lub zawiesina barwnika dyfunduje w pory i ulega adsorpcji na ściankach kanalików, a podczas procesu uszczelniania wiąże się ściślej, ponieważ pory ulegają zasklepieniu. Ten mechanizm barwienia dotyczy w zasadzie barwników bezpośrednich i kwasowych. Barwniki kwasowo-chromowe i zaprawowe wiążą się chemicznie z tlenkiem glinowym, w wyniku czego powstaje związek zespolony, często o większej trwałości wiązania niż wiązanie adsorpcyjne. Jednym z najstarszych barwników wiążących się chemicznie z tlenkiem glinowym jest alizaryna, która z  $Al_2O_3$  tworzy bardzo trwały czerwony lak alizarynowy. Im więcej barwnika ulegnie związaniu w porach, tym zabarwienie będzie intensywniejsze.

### 17.3.2. Wpływ parametrów barwienia barwnikami organicznymi

#### *Stężenie barwnika*

Ponieważ, jak wspomniano, intensywność zabarwienia warstewki tlenkowej jest proporcjonalna do ilości barwnika osadzonego w warstewce, istotną rolę odgrywa stężenie barwnika w kąpeli. Ze względu na to, że między stężeniem barwnika w kąpeli i ilością jego w warstewce ustala się równowaga, zależna w dużym stopniu od typu barwnika, stężenia technologiczne w kąpeli są różne dla poszczególnych barwników.

#### *Temperatura kąpeli*

Barwienie barwnikami organicznymi można prowadzić w temperaturze otoczenia oraz w temperaturze podwyższonej. Dla barwników poloksalowych zaleca się temperaturę w granicach 55-65°C. Powyżej temperatury 70°C istnieje niebezpieczeństwo zasklepienia porów i zwolnienia procesu barwienia. Ogólnie biorąc, proces barwienia jest intensywniejszy w temperaturze wyższej, w której zachodzi szybsza dyfuzja, a po przekroczeniu pewnej temperatury optymalnej (krytycznej), przybiera na sile proces konkurencyjny, to jest zasklepienie się porów. W przypadku stosowania barwnika o dużym powinowactwie do tlenku glinowego, należy barwić albo na zimno, albo w temperaturze bliskiej 70°C (lub nawet wyższej) i wtedy dopiero nastąpi uzyskanie równomiernego zabarwienia.

#### *Odczyn kąpeli*

Barwniki organiczne mają swój optymalny zakres pH, w którym proces adsorpcji przebiega najlepiej. Przy niewłaściwym pH niektóre barwniki w ogóle nie barwią warstewki, a nawet mogą ulegać rozkładowi w kąpeli. Zbyt niskie lub zbyt wysokie pH może wywołać naruszenie warstewki i obniżyć własności antykorozyjne i dekoracyjne barwionych przedmiotów.

#### *Czas barwienia*

Ze względu na to, że adsorpcja barwnika zachodzi dość wolno, czas barwienia nie może być zbyt krótki. Za długie prowadzenie tego zabiegu nie jest jednak celowe, ponieważ po pewnym czasie ustala się równowaga adsorpcji. Zatem przedłużanie czasu ponad 25 minut nie daje intensywniejszego zabarwienia.

*Grubość warstewki tlenkowej*

Pomimo że grubość warstewki tlenkowej nie jest parametrem procesu barwienia, wywiera jednak istotny wpływ na uzyskane wyniki. Z tego też względu należy podać wpływ tego czynnika. Generalnie, dla odcieni jasnych (szczególnie z uwagi na równomierne wybarwienie) zaleca się warstewki cienkie, tj. o grubości około 10 mikrometrów, dla tonów ciemniejszych grubsze, tj. 15-20 mikrometrów, natomiast dla czerni – 20-25 mikrometrów.

**17.3.3. Przebieg procesu barwienia barwnikami organicznymi**

Utlenione anodowo aluminium i stopy glinu należy zubożyć w rozcieńczonym roztworze amoniaku i bardzo gruntownie opłukać. Jeśli barwienia nie prowadzi się bezpośrednio po wytworzeniu warstewki tlenkowej, przedmioty oksydowane powinny być zanurzone w zimnej wodzie i wyjęte bezpośrednio przed zanurzeniem ich w kąpeli do barwienia. W celu polepszenia ciągnięcia barwnika i jednocześnie uzyskania oszczędności tego barwnika można przeprowadzić proces aktywacji warstewki tlenkowej.

Stężenie barwnika kontroluje się najczęściej kolorymetrycznie, ustalając wzorec po przygotowaniu roztworu barwnika na żądany odcień i zamykając szczelnie naczynie wzorcowe (najczęściej probówkę). W miarę stopniowego wyczerpywania się barwnika z kąpeli, roztwór barwiący należy uzupełnić, porównując go ze sporządzonym wzorcem.

Po ukończeniu barwienia przedmioty płucze się i poddaje uszczelnieniu, a następnie suszy. Czasami powstają zmatowienia, które można usunąć przez lekkie przepolerowanie flanelą i zawiesiną kredy szlamowanej.

Uzyskanie każdorazowo jednakowego standardu barwy nie jest bynajmniej proste i oprócz konieczności przestrzegania warunków technologicznych, potrzebne jest dość duże doświadczenie w operowaniu parametrami pracy, przede wszystkim czasem barwienia i temperaturą kąpeli.

Gdy zabarwienie jest nieudane, barwnik można usunąć w roztworze utleniającym, np. w rozcieńczonym (30-40%) kwasie azotowym, i po starannym opłukaniu i zubożeniu – ponownie zabarwić.

#### 17.3.4. Przebieg procesu barwienia barwnikami nieorganicznymi

Osadzanie pigmentów nieorganicznych w porach warstewki tlenkowej podlega w pewnym sensie również prawom dyfuzji i adsorpcji, z tym że zwykle barwiący pigment wytwarzany jest w warstewce w wyniku dwóch zabiegów, tzn. wywołwany jest za pomocą drugiej substancji po zaadsorbowaniu pierwszej.

Z wielu opisanych metod barwienia pigmentami nieorganicznymi przyjęło się zaledwie kilka, ze względu na trudności utrzymywania stale tego samego odcienia barwy w produkcji.

Do grupy nieorganicznych barwników zalicza się szczawian żelazowo-amonowy. Przedmiot aluminiowy zanurzony w 2% roztworze tego związku barwi się na kolor złota, a raczej mosiądzu (wytworzonym w porach pigmentem jest tlenek żelazowy). Dzięki wysokiej odporności tych wybarwień na światło znajdują one zastosowanie nawet w dekoracyjnym wykończaniu elementów architektonicznych. Istotną trudnością podczas barwienia w omawianej kąpieli jest utrzymywanie odpowiedniego pH elektrolitu. W praktyce dodaje się do kąpieli okresowo kwasu szczawowego względnie amoniaku, tak aby utrzymać pH w granicach 4,5-6,0. Gdy odcień jest za żółty, można dodatkowo dobarwić warstewkę barwnikiem czerwonym, na przykład z grupy barwników alizarynowych.

Należy w tym miejscu nadmienić, że – podobnie jak w procesie barwienia substancjami organicznymi – barwienie warstewek tlenkowych pigmentami nieorganicznymi wymaga, mimo swej prostoty, pewnej wprawy – dla osiągnięcia dobrych i powtarzalnych wyników.

#### 17.4. Uszczelnianie tlenkowych warstewek na powierzchni aluminium i stopów glinu

Jak wielokrotnie wspomiano, warstewka tlenkowa wytworzona na powierzchni aluminium wykazuje zawsze pewną porowatość, która zmniejsza odporność korozyjną przedmiotów wykonanych z tego metalu. Prosty zabieg technologiczny, polegający na wygrzaniu oksydowanego aluminium przez przeciąg jednej godziny w wodzie destylowanej w temperaturze 96-98°C, wywołuje wypełnienie porów. W porach powstaje wówczas monohydrat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , który

zasklepia je, skutecznie uszczelniając warstewkę. Oprócz tej metody stosuje się niekiedy uszczelnianie w 7-10% roztworze dichromianu(VI) sodu lub potasu z dodatkiem 18 g/l węglanu sodu i 13 g/l wodorotlenku sodu. Uszczelnianie prowadzi się przez 5-10 minut w temperaturze 94-98°C. Znane są również inne metody uszczelniania, nowsze badania wykazały jednak, że uszczelnianie w wodzie destylowanej im nie ustępuje.

## **17.5. Chemiczne barwienie aluminium i stopów glinu**

Jakkolwiek aluminium i stopy glinu można bezpośrednio barwić metodami chemicznymi, to rozwiązania te nie znalazły szerszego zastosowania i w obróbce powierzchniowej aluminium nie mają istotnego znaczenia. Powszechnie stosuje się dzisiaj barwienie aluminium i stopów glinu przez nasycenie barwnikami warstewek tlenkowych wytworzonych elektrolitycznie na tych metalach.

Chemicznie można barwić aluminium na kolory brązowy, niebieski i czarny. Przed barwieniem przedmioty powinny być poddane takiej samej obróbce przygotowawczej jak do utleniania anodowego, tj. odtłuszczenie i wytrawienie w gorącym roztworze wodorotlenku sodu, a następnie krótkie wytrawienie w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Po opłukaniu przedmioty natychmiast umieszcza się w kąpeli barwiącej.

Przy barwieniu chemicznym metali możliwe jest uzyskanie szeregu odcieni danej barwy zależnie od czasu i temperatury. Ścisłe przestrzeganie parametrów pracy jest niezbędnym warunkiem przy barwieniu serii przedmiotów, kiedy istotne jest utrzymanie jednolitej barwy na wszystkich częściach. Czystość i staranność są wtedy nieodzownymi warunkami powodzenia.

### **17.5.1. Barwienie aluminium na kolor brązowy i czarny**

Chemiczne barwienie aluminium na kolor brązowy czy czarny przeprowadzić można w kąpeli o składzie:

manganian(VII) potasu	10 g/dm <sup>3</sup>
kwas azotowy(V), stężony	4 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>
azotan(V) miedzi(II)	25 g/dm <sup>3</sup>
temperatura	80-100°C

Czas zanurzenia w celu uzyskania barwy:

jasnobrązowej	5 minut
ciemnobrązowej	15 minut
czarnej	30 minut

Barwienie na czarno przeprowadzić można również w kąpeli molibdeniano-  
wej o składzie:

molibdenian amonu	10 g/dm <sup>3</sup>
tiosiarczan sodu	5 g/dm <sup>3</sup>
temperatura	100°C

### 17.5.2. Barwienie aluminium na kolor niebieski

Do barwienia aluminium na kolor niebieski stosować można kąpiel o składzie:

chlorek żelaza(III)	450 g/dm <sup>3</sup>
heksacyjanożelazian(III) potasu	450 g/dm <sup>3</sup>
temperatura	65°C
czas zanurzenia	1-10 minut

Zabarwione przedmioty płucz się dokładnie w strumieniu bieżącej wody, suszy i szczotkuje.

## 17.6. Chemiczne osadzanie powłok metalowych na aluminium i stopach glinu

Jak już wspomniano, aluminium i stopy glinu charakteryzują się tym, że w normalnej atmosferze, w zetknięciu się z tlenem z powietrza, pokrywają się naturalną warstwą tlenków, która przeszkadza trwałemu związaniu się pokrycia metalowego z metalem podłoża. Dlatego zasadniczą cechą procesów nanoszenia na te metale powłok chemicznych czy galwanicznych jest odpowiednie przygotowanie powierzchni, mające na celu usunięcie tej warstwy tlenkowej.

Glin pozbawiony warstwy tlenkowej nabywa własności, które związane są z jego położeniem w szeregu napięciowym. Własności te są w szczególności powodem kontaktowego wypierania metali przez glin w momencie zanurzenia go w roztworze zawierającym jony innych, bardziej elektrododatnich (mniej elektroujemnych) metali. Glin jest bowiem silnie elektroujemnym metalem i wypiera z roztworu wszystkie metale stosowane w postaci powłok ochronno-dekoracyjnych, w tym cynk.

Przy chemicznym osadzaniu metali na powierzchni aluminium i stopów glinu problemem jest zmniejszenie aktywności osadzających się jonów do stopnia pozwalającego na dobranie takich warunków chemicznego osadzania metalu, przy których proces ten nie będzie mógł przebiegać spontanicznie, lecz będzie odbywać się w sposób kontrolowany. Przy kontrolowanym przebiegu procesu chemicznego wydzielania metali obserwuje się początkowo dość szybki przyrost masy powłoki metalowej (w początkowym etapie procesu). Po pewnym czasie przyrost masy ustaje zupełnie. Następuje to w momencie pokrycia powłoką metalową całej powierzchni przedmiotu aluminiowego.

### 17.6.1. Chemiczne cynkowanie aluminium i stopów glinu

Osadzanie cienkiej powłoki cynkowej na powierzchni aluminium i stopów glinu metodą chemiczną jest najbardziej rozpowszechnionym sposobem przygotowania powierzchni przedmiotów wykonanych z tych metali przed zasadniczą obróbką powierzchniową – przed procesem nanoszenia na te metale pokrycia ochronno-dekoracyjnego.

W procesie chemicznym, podczas zanurzania przedmiotów aluminiowych do roztworu cynkanu sodu, następuje rozpuszczenie tlenków na powierzchni aluminium i wypieranie z roztworu metalicznego cynku, który w stosunku do glinu jest, jak wiadomo, metalem mniej elektroujemnym. Reakcja wypierania cynku z roztworu cynkanowego przebiega bardziej równomiernie i znacznie spokojniej, niż na przykład w kwaśnych roztworach wypieranie bardziej elektrododatnich metali, żelaza i niklu.

Glin jest metalem amfoterycznym, silnie elektroujemnym i po wprowadzeniu do roztworu alkalicznego reaguje dość gwałtownie z wydzieleniem gazowego wodoru. Wprowadzony jednak do alkalicznego roztworu cynkanu, na skutek wydzielania na jego powierzchni cienkiej powłoki cynkowej, proces wypierania wodoru z powodu jego wysokiego nad napięcia na cynku, ulega silnemu zahamowaniu. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie w tym roztworze wprawdzie dość cienkiej, jednak zwartej powłoki cynkowej.

Stwierdzono, że w rozcieńczonych roztworach cynkanu otrzymuje się grubokrystaliczne powłoki cynkowe, podczas gdy w roztworach bardziej stężonych wydzielają się trwałe pokrycia drobnokrystaliczne, o dobrej przyczepności do metalu podłoża.

Najbardziej rozpowszechnioną kąpielą do osadzania cienkiej powłoki cynkowej na powierzchni przedmiotów z aluminium i stopów glinu jest prosty roztwór o składzie:

wodorotlenek sodu	400-500 g/dm <sup>3</sup>
tlenek cynku	50-100 g/dm <sup>3</sup>

Proces prowadzi się w temperaturze otoczenia, a czas obróbki nie powinien przekraczać 1 minuty.

Do obróbki stopów glinu z magnezem korzystniej jest stosować roztwór zawierający w swym składzie dodatkowo winian sodowo-potasowy, np. w roztworze o składzie:



KONSERWACJA PROFILAKTYCZNA...

wodorotlenek sodu	500 g/dm <sup>3</sup>
tlenek cynku	100 g/dm <sup>3</sup>
winian sodowo-potasowy	10 g/dm <sup>3</sup>
chlorek żelaza(II)	1 g/dm <sup>3</sup>

Proces prowadzi się w temperaturze otoczenia, przy czym najlepszą jakość pokrycia otrzymuje się w wyniku dwukrotnego zanurzenia w omawianej kąpeli. Polepsza się wówczas przyczepność powłoki cynkowej do aluminium. Powłokę cynkową, otrzymaną w wyniku pierwszego zanurzenia, rozpuszcza się wtedy w rozcieńczonym (1:1) kwasie azotowym(V) i – po starannym przemyciu wodą – przedmiot zanurza się ponownie do roztworu cynkanowego. Otrzymuje się wtedy cienką i drobnokrystaliczną powłokę cynkową, dobrze przyczepną do metalu podłoża. Wyższą jakość powłoki cynkowej otrzymuje się najprawdopodobniej dlatego, że po usunięciu pierwszej powłoki cynkowej powierzchnia aluminium staje się bardziej jednorodna i zostają stworzone warunki (przy powtórnym zanurzeniu) sprzyjające otrzymywaniu cienkiej i drobnokrystalicznej powłoki.

Dobre wyniki otrzymuje się również poprzez wprowadzenie do kąpeli cynkanowej zespolonej soli cyjankowej miedzi. Przykładem może być kąpiel:

wodorotlenek sodu	400 g/dm <sup>3</sup>
tlenek cynku	90 g/dm <sup>3</sup>
cyjanomiedzian sodu	20 g/dm <sup>3</sup>
temperatura	20-25°C
czas osadzania	0,1-1,0 minuta

W celu zmniejszenia strat przy wynoszeniu przedmiotów z kąpeli stosuje się, zwłaszcza przy seryjnej produkcji, pokrywanie drobnych przedmiotów w kąpielach o obniżonym stężeniu tlenku cynku. Przykładem może być kąpiel o składzie:

wodorotlenek sodu	50-120 g/dm <sup>3</sup>
tlenek cynku	5-20 g/dm <sup>3</sup>
winian sodu-potasu	50 g/dm <sup>3</sup>
chlerek żelaza(II)	2 g/dm <sup>3</sup>
azotan(V) sodu	1 g/dm <sup>3</sup>

Czas trwania procesu nie powinien przekraczać 30 sekund, temperaturę należy utrzymywać w granicach 18-20°C. Grubość warstwy cynkowej jest w tym przypadku 2-5 razy większa niż w roztworach stężonych, ale przyczepność cynku do metalu podłoża może ulec osłabieniu. Z tego też względu, przy stosowaniu rozcieńczonych roztworów cynkanowych należy zwracać szczególną uwagę na prawidłowe przeprowadzenie procesów przygotowawczych przed procesem cynkowania chemicznego.

### 17.6.2. Chemiczne żelazowanie aluminium i stopów glinu

Na reakcji wypierania przez glin żelaza z kwaśnych roztworów jego soli opiera się metoda chemicznego żelazowania, tj. pokrywania cienką powłoką żelaza przedmiotów wykonanych z aluminium i stopów glinu.

Dokładnie odtłuszczone i wytrawione przedmioty zanurza się w tym celu do kąpeli o składzie:

chlerek żelaza(II)	25 g/dm <sup>3</sup>
kwas chlorowodorowy, stężony	20 g/dm <sup>3</sup>

Po podgrzaniu tego roztworu do wrzenia, wprowadza się do niego starannie przygotowane przedmioty aluminiowe na czas od 30 do 40 sekund. Przedmiotami w kąpeli należy poruszać, od czasu do czasu także wstrząsać w celu równomiernego osadzenia powłoki żelaznej. Następnie starannie przemyte w zimnej wodzie bieżącej przedmioty poddaje się bezpośrednio obróbce galwanicznej, na przykład niklowaniu z połykiem.

### 17.6.3. Chemiczne niklowanie aluminium i stopów glinu

Podobnie jak żelazo, również nikiel można osadzić na powierzchni aluminium i stopów glinu, wykorzystując opisane zjawisko wypierania przez glin metali bardziej szlachetnych z kwaśnych roztworów ich soli. I tak, w roztworze zawierającym

siarczan(VI) niklu(II)	10 g/dm <sup>3</sup>
chlerek amonu	25 g/dm <sup>3</sup>

i podgrzany do wrzenia, uzyskuje się w krótkim czasie bardzo cienką drobno-krystaliczną powłokę niklową.

Tę ostatnią osadzić można chemicznie również w niższej temperaturze, np. w kąpeli o składzie:

chlerek niklu(II)	13,5 g/dm <sup>3</sup>
chlerek amonu	20 g/dm <sup>3</sup>
węglan amonu	8,5 g/dm <sup>3</sup>
ortofosforan(V) sodu	2,5 g/dm <sup>3</sup>
temperatura kąpeli	50°C

Przedmioty aluminiowe, po wstępnym wytrawieniu, zanurza się w tej kąpeli, jednocześnie nimi poruszając. Warstewka niklowa na ich powierzchni tworzy się dość szybko. Po stwierdzeniu, że całe przedmioty zostały dokładnie pokryte nikiem, należy je wyjąć, starannie opłukać i natychmiast poddać dalszej obróbce, np. niklowaniu galwanicznemu. Zbyt długi czas przebywania przedmiotów w kąpeli nie jest wskazany, doprowadzić może bowiem do odwarstwiania się powłoki niklowej od metalu podłoża.

Dzisiejszy stan wiedzy z dziedziny powierzchniowej obróbki metali pozwala nie tylko na nałożenie metodą chemiczną cienkich powłok cynkowych, żelaznych

czy niklowych na powierzchni aluminium i stopów glinu, ale również nałożenie tą metodą powłok niklowych o dowolnej grubości.

Osadzanie grubszych powłok niklowych metodą chemiczną, bez użycia zewnętrznego źródła prądu, stosuje się na ogół w sytuacji, gdy powłoka niklowa stanowić ma końcowy etap uszlachetnienia powierzchni wyrobów aluminiowych.

Grubsze powłoki niklowe, osadzone chemicznie metodą katalityczną na powierzchni aluminium, zaleca się stosować przede wszystkim przy jednostkowym wytwarzaniu przedmiotów o charakterze wyrobu artystycznego (gdy – przykładowo – nie ma się do dyspozycji kosztownych urządzeń galwanotechnicznych).

Do chemicznego niklowania aluminium stosuje się kąpiel alkaliczną z dodatkiem octanu kobaltu:

chlorek niklu(II)	30 g/dm <sup>3</sup>
chlorek amonu	48 g/dm <sup>3</sup>
fosforan(I) sodu	10 g/dm <sup>3</sup>
cytrynian sodu	98 g/dm <sup>3</sup>
octan kobaltu(II)	48 g/dm <sup>3</sup>

Temperatura kąpeli powinna wynosić 32°C, a pH w granicach 9,0-9,2 (które ustala się przy pomocy amoniaku).

Operację chemicznego niklowania katalitycznego przeprowadzić można w naczyniu szklanym (żaroodpornym), ceramicznym względnie emaliowanym. W warunkach produkcyjnych zalecane jest jednak stosowanie wanien ze stali kwasoodpornej, przy czym konieczne jest wtedy dodanie do kąpeli inhibitora redukcji.

### **17.7. Galwaniczne osadzanie powłok metalowych na aluminium i stopach glinu**

Osadzenie na powierzchni aluminium, a zwłaszcza na powierzchni przedmiotów ze stopów glinu, wymaga specyficznej obróbki przygotowawczej.

Jej zasadniczą operację, tj nałożenie metodą chemiczną warstewki łączącej z cynku, żelaza czy niklu, omówiono w poprzednim punkcie tego rozdziału.

Galwaniczne osadzenie powłoki metalowej na powierzchni aluminium przebiegać może zgodnie ze schematem 17.1.

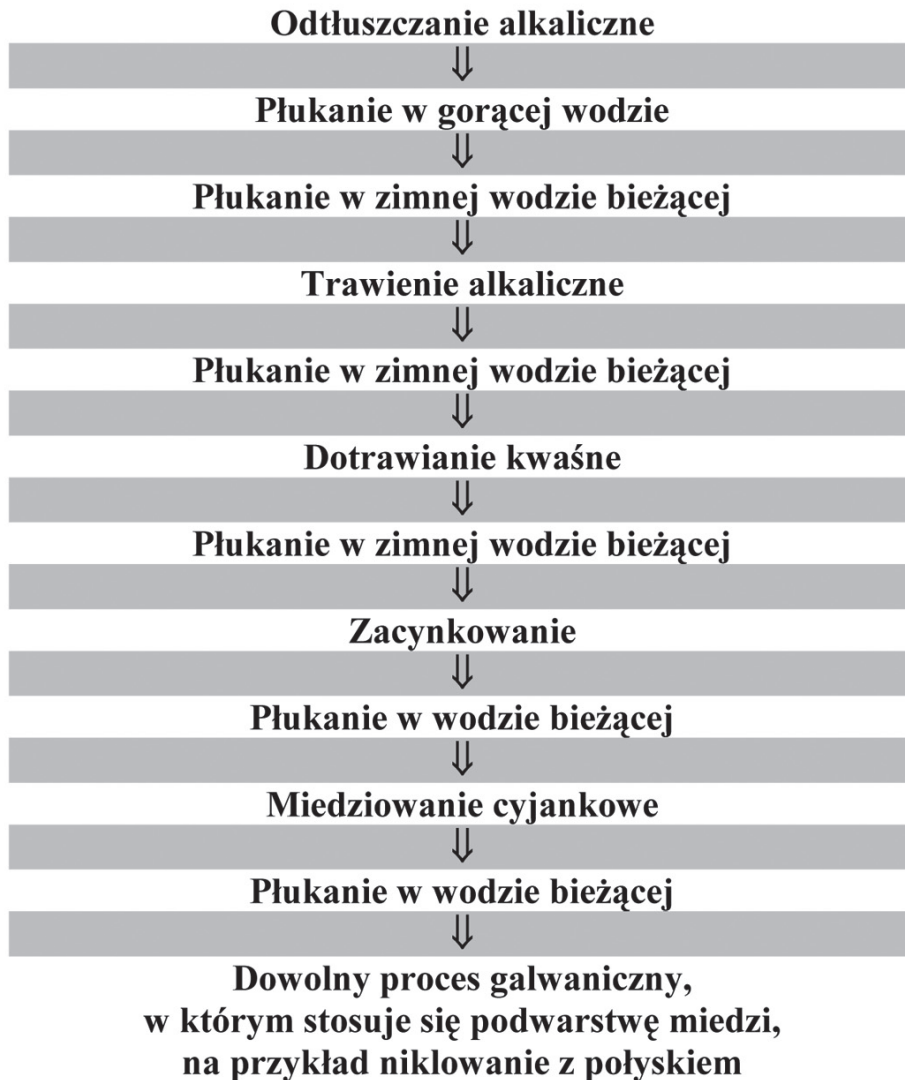
Odtłuszczanie przedmiotów aluminiowych, w zależności od stanu powierzchni, prowadzi się w roztworach soli metali alkalicznych zarówno sposobem chemicznym, jak i elektrochemicznym. Stosować można roztwór o następującym składzie:

wodorotlenek sodu	5-10 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodu	25-30 g/dm <sup>3</sup>
lub	
wodorotlenek sodu	5-10 g/dm <sup>3</sup>
ortofosforan(V) sodu	25-30 g/dm <sup>3</sup>
temperatura podczas odtłuszczania	
chemicznego	85+/-5°C
elektrochemicznego	55+/-5°C
czas operacji podczas odtłuszczania	
chemicznego	1-3 minut
elektrochemicznego	3-5 minut
katodowa gęstość prądu	2-5 A/dm <sup>2</sup>

Przedmioty aluminiowe wypolerowane mechanicznie do wysokiego połysku, odtłuszczone wstępnie w rozpuszczalniku organicznym, odtłuścić można chemicznie lub elektrochemicznie (katodowo) w nieco łagodniejszym roztworze o składzie:

**Schemat 17.1.**

Galwaniczne osadzenie powłoki metalowej na powierzchni aluminium



## KONSERWACJA PROFILAKTYCZNA...

węglan sodu	25 g/dm <sup>3</sup>
ortofosforan(V) sodu	25 g/dm <sup>3</sup>

w temperaturze 60-80°C i w czasie od 1 do 3 minut.

Po odtłuszczeniu przedmioty przemywa się najpierw w gorącej, a później w zimnej wodzie bieżącej i poddaje trawieniu. Dotrawianie kwaśne prowadzi się w 50% obj. roztworze kwasu azotowego(V). Po starannym przemyciu przedmioty zanurza się w roztworze do chemicznego cynkowania. W tym celu najlepiej stosować alkaliczny roztwór cynkanu sodu z dodatkiem cyjanomiedzianu sodu lub winianu sodowo-potasowego. W niektórych przypadkach, na przykład przy zacynkowywaniu siluminu, stosuje się kwaśną kąpiel o składzie:

siarczan(VI) cynku	720 g/dm <sup>3</sup>
kwas fluorowodorowy (48%)	3,5% obj.

przy temperaturze 25°C i czasie obróbki 0,5-1,0 minuty.

Po dokładnym opłukaniu, zacynkowane przedmioty aluminiowe poddaje się miedziowaniu w alkalicznej kąpeli cyjankowej. Jak wykazała praktyka, najlepsze wyniki uzyskuje się osadzając miedź z elektrolitu cyjankowego z solą Seignette'a (winianem sodu potasu). Stężenie wolnego cyjanku w tym elektrolicie należy utrzymywać w granicach 5-6 g/dm<sup>3</sup> NaCN. Wartość pH kąpeli to 10,2-10,5.

Aby zapobiec rozpuszczeniu się cienkiej warstwy cynkowej, należy przedmioty aluminiowe zawieszać pod prądem i w ciągu pierwszych dwóch minut utrzymywać jego podwyższoną gęstość (około 2,5 A/dm<sup>2</sup>), następnie obniżyć ją stopniowo do 1,2 A/dm<sup>2</sup> i w tych warunkach prowadzić miedziowanie w czasie od 3 do 5 minut.

Niklowanie na podwarstwie miedzi prowadzić należy w kąpielach o składach i warunkach osadzania podanych w rozdziale 7.

Na podwarstwie niklu osadzić można z kolei powłokę srebra czy złota.

## 18. Uszlachetnianie powierzchni artystycznych wyrobów ze srebra i jego stopów

Srebro jest metalem szlachetnym, w przeciwieństwie jednak do innych metali tej grupy (złota, platynowców) łączy się ono łatwo z siarką i jej związkami. Z tego powodu wyroby ze srebra i jego stopów przebywając długo na powietrzu, zwłaszcza wilgotnym, reagują ze znajdującym się w nim siarkowodorem i pokrywają brązowo-szaro-czarną warstewką powierzchniową, która obniża wartości użytkowe i estetyczne wyrobów ze srebra, zwłaszcza wypolerowanych powierzchni z tego metalu, stosowanych od niepamiętnych czasów np. w charakterze luster.

Do ochrony srebra i jego stopów przed tworzeniem się nalotów stosuje się różne sposoby. Żaden z nich nie umożliwia jednak – jak dotychczas – wykonania trwałego zabezpieczenia powierzchni srebra przed ciemnieniem. Metody te można podzielić na sześć podstawowych grup:

- zastąpienie srebra stopem tego metalu o większej odporności na działanie związków siarki,
- wytworzenie na drodze dyfuzji warstewki powierzchniowej, składającej się ze stopu srebra z innymi – mniej szlachetnymi metalami,
- wytworzenie na powierzchni srebra bezbarwnej ochronnej warstewki niemetalowej (nieorganicznej),
- wytworzenie na powierzchni srebra barwnej ochronnej warstewki niemetalowej (nieorganicznej),
- nałożenie na powierzchnię srebra bezbarwnej ochronnej warstewki organicznej,
- nałożenie na powierzchnię srebra cienkiej powłoki metalu bardziej szlachetnego, odpornego na działanie związków siarki.

Stosowanie stopów srebra z innymi, mniej szlachetnymi metalami w celu uzyskania na ich powierzchni bezbarwnych i szczelnych warstewek pasywnych, nie zostało do dnia dzisiejszego praktycznie rozwiązane. Jedynie stopowe dodatki metali szlachetnych, w tym głównie palladu, pozwoliły na ich zastosowanie w praktyce. Stopy srebro-pallad używa się jednak tylko tam, gdzie nie są stawiane specjalne wymagania dotyczące koloru i zdolności odbijania światła, stopy te



bowiem charakteryzują się mało atrakcyjnym wyglądem. Praktyczne zastosowanie stopów srebra z palladem ogranicza się dlatego jedynie do zastosowań technicznych. Zawartość palladu w omawianych stopach wynosi około 30%.

W jubilerstwie natomiast znalazły zastosowanie stopy srebra ze złotem, o przeważającej jednak zawartości złota (tzw. białe złoto).

Pasywną warstewkę powierzchniową na srebrze, składającą się ze stopu srebra z innymi mniej szlachetnymi metalami, wytworzyć można na drodze obróbki cieplno-chemicznej. Do warstwy wierzchniej wprowadza się wtedy w wyniku dyfuzji domieszki stopowe metali mniej szlachetnych od srebra, wykazujących jednak w normalnych warunkach użytkowania skłonności do szybkiej pasywacji.

Dokładnie oczyszczone przedmioty srebrne umieszcza się w tym celu w żelaznym pojemniku, do którego wprowadza się mieszaninę proszku magnezu i aluminium w proporcji:

magnez	80%
aluminium	20%

Przedmioty srebrne muszą być całkowicie zasypane tym proszkiem, a pojemnik hermetycznie zamknięty ogrzewa się do temperatury 600-800°C. Proces formowania warstewki powierzchniowej przebiega w omawianej metodzie bez dostępu powietrza. Czas nagrzewania i temperatura zależą od żądanej grubości warstwy dyfuzyjnej.

W dalszym ciągu rozdziału omówione zostaną szerzej te metody zabezpieczania srebra i jego stopów przed tworzeniem się na ich powierzchni nieestetycznych plam i smug, które znalazły praktyczne zastosowanie

### **18.1. Nieorganiczne bezbarwne warstewki ochronne na srebrze**

Dla zabezpieczenia wyrobów srebrnych przed ciemnieniem duże znaczenie praktyczne ma metoda chemicznego lub elektrochemicznego wytwarzania na ich powierzchni warstewek chromianowych.

Jeśli srebro poddaje się obróbce w roztworze kwasu chromowego, wówczas na powierzchni tego metalu tworzy się cienka, bezbarwna i całkowicie przezroczysta warstewka ochronna, w skład której wchodzi między innymi trójtlenek-względnie uwodniony tlenek chromu(VI).

Warstewki chromianowe na srebrze i jego stopach wytwarzać można nie tylko w roztworze kwasu chromowego, ale również w roztworach jego soli – chromianów(VI) lub dichromianów(VI) – w skład których wchodzi także dodatki innych związków, na ogół nieorganicznych, działających jako aktywatory.

Powierzchnie wyrobów ze srebra i jego stopów wymagają przed procesem chromianowania bardzo dokładnego oczyszczenia i odtłuszczenia. W przypadku obecności na ich powierzchni tlenków czy siarczków, konieczne jest uprzednie ich usunięcie metodami chemicznymi i zaktywowanie powierzchni. Natomiast w przypadku chromianowania powłok srebrnych bezpośrednio po ich galwanicznym osadzeniu, nie prowadzi się operacji przygotowawczych.

### 18.1.1. Oczyszczanie

Wyroby srebrne przeznaczone do chromianowania metodą chemiczną można oczyścić w roztworze o następującym składzie:

cyjanek sodu	20 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodu	30 g/dm <sup>3</sup>

w temperaturze 70-80°C i czasie od 2 do 3 minut.

Gdy chromianowanie prowadzone będzie metodą elektrochemiczną, również proces odtłuszczenia wykonać można na drodze elektrolitycznej, np. w elektrolizie:

## KONSERWACJA PROFILAKTYCZNA...

cyjanek sodu	20 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodu	15 g/dm <sup>3</sup>
parametry procesu	
temperatura	70-80°C
gęstość prądu	8-10 A/dm <sup>2</sup>
napięcie	5-7 V
czas obróbki	3 minuty

Jako anody stosuje się stal kwasoodporną typu 18/8, np. 1H18N9.

Po operacji odtłuszczenia trzeba powierzchnie dokładnie – dwukrotnie – opłukać. Płukanie należy przeprowadzić w czystej wodzie demineralizowanej.

### 18.1.2. Aktywowanie

Gdy na powierzchni wyrobów srebrnych występują plamy, należy przeprowadzić operację dekapowania w roztworze o następującym składzie:

tiomocznik	80 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI)	20 g/dm <sup>3</sup>

w czasie do 1 minuty.

W przypadku czystych powierzchni stosuje się tylko aktywowanie w 1% roztworze wodorowinianu potasu (kwaśnego winianu potasu), w temperaturze około 80°C, w czasie 0,5 minuty.

Również po dekapowaniu i aktywowaniu należy przedmioty dokładnie opłukać w czystej wodzie demineralizowanej.

### 18.1.3. Chromianowanie

Jak wspomniano, wytwarzanie warstewek chromianowych na srebrze i jego stopach prowadzić można chemicznie w roztworze kwasu chromowego. W praktyce do tego celu stosuje się roztwór wodny zawierający  $0,5 \text{ g/dm}^3$  kwasu chromowego, o wartości pH w granicach od 2,5 do 5,0. Temperatura roztworu podczas chromianowania winna wynosić  $95^\circ\text{C}$ , a czas obróbki – około 3 minuty.

Najczęściej jednak proces chromianowania srebra przeprowadza się, zarówno chemicznie jak i elektrochemicznie, w lekko zalkalizowanym roztworze chromianu(VI) sodu ( $\text{pH} = 7\text{-}10$ ) z dodatkiem tiosiarczanu sodu, jako aktywatora procesu.

Kąpiel, stosowana zarówno do chromianowania chemicznego, jak i elektrochemicznego, ma skład następujący:

chromian(VI) sodu	$20 \text{ g/dm}^3$
tiosiarczan sodu	$20 \text{ g/dm}^3$

Proces chromianowania srebra w tym roztworze prowadzić można w szerokim zakresie temperatur: od  $20$  do  $95^\circ\text{C}$ . Czas obróbki wynosi około 3 minut.

Przy chromianowaniu elektrochemicznym w omawianym roztworze stosuje się katodową gęstość prądu około  $1 \text{ A/dm}^2$ , przy napięciu około  $3 \text{ V}$ . Zarówno zawieszki, jak i anody wykonuje się ze stali kwasoodpornej.

W przypadku chromianowania wyrobów korpusowych, silnie profilowanych, stosować można elektrolit o podwyższonej zdolności krycia. Skład elektrolitu:

kwas chromowy(VI)	$50 \text{ g/dm}^3$
kwas siarkowy(VI)	$10 \text{ g/dm}^3$
parametry pracy	
temperatura	$20\text{-}25^\circ\text{C}$
napięcie	$6 \text{ V}$
czas obróbki	$1\text{-}5 \text{ minut}$

Mieszanie kąpeli podczas chromianowania nie jest wymagane. W niektórych przypadkach może się jednak okazać korzystne lekkie wstrząsanie lub słabe poruszanie przedmiotami poddawanyemu chromianowaniu względnie delikatne mieszanie kąpeli sprężonym powietrzem.

Po operacji chromianowania polecane jest dokładne płukanie w wodzie zdemineralizowanej. Pozostałości roztworu do chromianowania obniżają bowiem odporność korozyjną otrzymywanych powłok chromianowych. Woda po ostatnim płukaniu nie powinna wykazywać żółtego zabarwienia. Niekiedy zaleca się nawet trzykrotne płukanie, z tym że do trzeciej płuczki można dodawać substancji zwilżającej, przy jednoczesnym podwyższeniu, w dopuszczalnych granicach, temperatury tej wody płucznej. Taki sposób płukania skraca znacznie czas suszenia. Należy unikać płukania w wodzie gorącej powyżej 60°C, bowiem świeżo wytworzona warstewka chromianowa ulega w gorącej wodzie dość szybkiemu rozpuszczeniu (w zimnej wodzie proces ten przebiega znacznie wolniej).

Suszenie po chromianowaniu należy przeprowadzać w strumieniu powietrza nieco podgrzanego (do temperatury około 60°C).

Powietrze musi być suche i całkowicie wolne od zanieczyszczeń (zalecane jest stosowanie filtra do oczyszczania powietrza). Proces suszenia należy prowadzić bardzo ostrożnie, bowiem warstewki chromianowe w stanie wilgotnym (bezpośrednio po ich wytworzeniu) są dość mało odporne na ścieranie.

## 18.2. Nieorganiczne barwne warstewki ochronne na srebrze

Srebro, w przeciwieństwie do złota, jest metalem, który w normalnych warunkach użytkowania reaguje ze składnikami powietrza, głównie tlenem i zawartymi w powietrzu związkami siarki. Samorzutne pokrywanie się srebra i jego stopów czarnym, szaroczarnym czy brązowym nalotem przebiega jednak w normalnej atmosferze nierównomiernie i wygląd srebrnych przedmiotów, szczególnie w początkowych okresach tworzenia się na nich powierzchniowej warstewki, jest zdecydowanie nieestetyczny.

Barwną warstewkę tlenków i siarczków srebra, mającą walory dekoracyjne, można jednak wytworzyć sztucznie, na drodze chemicznej, w kontrolowanym procesie wytwórczym.

Proces ten, zwany patynowaniem, przeprowadza się na ogół na przedmiotach profilowanych. Z wypukłych części powierzchni usuwa się wtedy delikatnie ciemną warstewkę, co sprawia, że ciemne zagłębienia – w wyniku gry światła – podkreślają plastykę wyrobu. Jeśli wytworzona w ten sposób warstewka powierzchniowa ma odcień szary, wpadający w czerń, przedmiot pokryty takim osadem określa się mianem tzw. starego srebra, taką fakturą powierzchniową charakteryzują się bowiem liczne znaleziska pochodzące z minionych epok.

Przedmioty srebrne przeznaczone do barwienia muszą być dokładnie oczyszczone i zaktywowane, na przykład metodami opisanymi przy omawianiu wytwarzania warstewek chromianowych (poprzedni punkt rozdziału).

W przypadku barwienia stopów srebra z miedzią (na przykład próby 0,800) dobrze jest niekiedy stopy te poddać specjalnej obróbce, zwanej pobielaniem. Na powierzchni tych stopów tworzyć się bowiem mogą brunatne plamy i smugi, będące wynikiem utlenienia nie tylko srebra, ale również miedzi. Do usunięcia tych nalotów stosować należy roztwory, w których rozpuszczają się zarówno tlenek srebra, jak i tlenek miedzi(II) oraz miedzi(I). W praktyce do tego celu stosuje się podgrzany do temperatury powyżej 60°C roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu od 20 do 100 g/dm<sup>3</sup>. Do roztworów tych dodaje się często kilka kryształków nadmanganianu potasu, w celu zapobieżenia wypadania z roztworu i osiadania na powierzchni przedmiotu czerwonego osadu metalicznej miedzi.

Przedmioty wybielone w opisanym roztworze płucze się dokładnie w wodzie, a następnie w rozcieńczonym roztworze wodorowinianu potasu (kwaśnego winianu potasu), zwanego potocznie kamieniem winnym, względnie w roztworze kwasu winnego, po czym płucze dokładnie wodą i poddaje właściwej obróbce barwienia.

W literaturze fachowej opisano również szereg innych roztworów, które charakteryzują się tym, że rozpuszczają tlenki miedzi. Na przykład do bielenia stopu srebro-miedź polecany jest roztwór:

chlorek sodu	50 g/dm <sup>3</sup>
wodorowinian potasu	30 g/dm <sup>3</sup>



25. Figura św. Kazimierza Jagiellończyka Królewicza w ołtarzu jasnogórskim. Wykonana z trybowanej blachy srebrnej z elementami wytworzonymi metodami galwanoplastyki. Wysokość rzeźby 1,56 m.  
Fot. M. Drapikowski

W roztworze tym gotuje się przedmioty tak długo, aż uzyska się powierzchnię całkowicie wybieloną, odpowiadającą powierzchni czystego srebra.

Bardzo często operację bielenia należy powtórzyć dwa, a nawet trzy razy, zanim osiągnie się żądany efekt.

### 18.2.1. Warstewki koloru stalowoszarego

Kolor stalowoszary na srebrze i jego stopach uzyskuje się najczęściej w roztworach barwiących zawierających tlenek arsenu(III). Przykładem może być roztwór o składzie:

tlenek arsenu(III)	100 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) żelaza(III)	60 g/dm <sup>3</sup>
kwas solny, techniczny	1 dm <sup>3</sup>

W celu otrzymania dobrej jakości pokrycia, proces patynowania powtarza się nieraz wielokrotnie, stosując międzyoperacyjne szcztokowanie na mokro.

Sporządzanie kąpeli zawierających związki arsenawe i wytwarzanie w tych kąpielach dekoracyjnych warstewek koloru szarego należy bezwzględnie prowadzić pod dobrze działającym wyciągiem. Kwas arsenawy jest bowiem silnie działającą trucizną. Poza tym w czasie wytwarzania warstewek może również powstawać i wydzielać się w postaci gazowej bardzo toksyczny arsenowodór.

Szary kolor starego srebra można uzyskać również na drodze czysto mechanicznej. W tym celu pokrywa się srebrne przedmioty rzadką papką, składającą się z mieszaniny:

grafit, drobno sproszkowany	6 części
hematyt	1 część
olejek terpentynowy (terpentyna)	1 część



Przedmioty, po wysuszeniu, szczotkuje się miękką szczotką, a wystające fragmenty ornamentu (rzeźby) przeciera się gałgankiem umoczone w spirytusie (alkoholu etylowym).

### 18.2.2. Warstewki koloru czarnego

Czarne warstewki na srebrze (zwłaszcza na powierzchni powłok srebrnych osadzonych galwanicznie) uzyskać można w silnie alkalicznym roztworze zawierającym siarczek- i selenian(IV) sodu:

wodorotlenek sodu	250 g/dm <sup>3</sup>
siarczek sodu	100 g/dm <sup>3</sup>
selenian(IV) sodu	20 g/dm <sup>3</sup>

Czarne warstewki na powierzchni wyrobów ze srebra uzyskuje się również przez ich zanurzenie w kąpeli do ortęciowania i, po dokładnym opłukaniu, w roztworze zawierającym jony siarczkowe. W kąpeli do ortęciowania na powierzchni srebra osadza się cienka warstewka metalicznej rtęci, która następnie w roztworze siarczku amonu ulega przetworzeniu w czarny siarczek rtęci(I).

Do ortęciowania stosuje się wodny roztwór azotanu(V) rtęci(II) o stężeniu 10 g/dm<sup>3</sup>, zakwaszony kwasem azotowym(V) w ilości potrzebnej do sklarowania roztworu. Do wytworzenia warstewki siarczku rtęci(I) stosować można opisany już roztwór siarczku amonu o stężeniu 25-50 g/dm<sup>3</sup>.

### 18.2.3. Warstewki koloru brązowego

Brązowy odcień powierzchni srebra uzyskuje się stosując kolejno po sobie dwie kąpiele. Jest to tzw. wytwarzanie warstewki dekoracyjnej na srebrze metodą francuską. Pierwsza z tych kąpeli składa się z roztworu chlorku żelaza(III) – sześciowodnego – o stężeniu 1200 g/dm<sup>3</sup>, natomiast druga zawiera 20 g/dm<sup>3</sup> wodorotlenku sodu.

Dokładnie odtłuszczony przedmiot zanurza się na kilka sekund do roztworu pierwszego, w wyniku czego na powierzchni srebra tworzy się warstewka chlorku

srebra. Po wyjęciu z tej kąpielii przedmiot płucze się dokładnie w wodzie i na drucie cynkowym lub mosiężnym zanurza na przeciąg około 15 sekund do drugiej kąpielii, w której chlorek srebra – w wyniku kontaktu z cynkiem względnie jego stopem (mosiądзем) – zostaje zredukowany do srebra metalicznego w postaci proszku szarobrunatnego. Zabarwienie to można również stonować, podobnie jak zabarwienie pochodzące od siarczku srebra.

Brązowe zabarwienie powierzchni srebra uzyskać można również w roztworze o następującym składzie:

siarczan(VI) miedzi(II) (pięciowodny)	100 g/dm <sup>3</sup>
chlorek amonu	50 g/dm <sup>3</sup>
kwas octowy, lodowaty	60-100 g/dm <sup>3</sup>

W praktyce celem sporządzenia tej kąpielii rozpuszcza się dwa pierwsze składniki w occie (6-10% roztworze kwasu octowego).

#### 18.2.4. Warstewki koloru od niebieskiego do czerwobrunatnego

Warstewki tych odcieni otrzymać można na drodze elektrolitycznej, w wyniku anodowej obróbki przedmiotów srebrnych w elektrolicie o składzie:

chlorek żelaza(III) (sześciowodny)	250 g/dm <sup>3</sup>
chlorek miedzi(II) (dwuwodny)	250 g/dm <sup>3</sup>

W charakterze katody stosować można blaszkę platynową. Napięcie nie powinno przekraczać 3-4 V.

#### 18.2.5. Warstewki koloru czerwonego

Warstewki koloru czerwonego uzyskuje się na drodze elektrolitycznej, w wyniku anodowej obróbki srebra w roztworze zawierającym 20 g/dm<sup>3</sup> chromianu(VI)

potasu. Jaśniejszy odcień czerwieni otrzymuje się poprzez dodatkowe wprowadzenie do tego elektrolitu  $10 \text{ g/dm}^3$  siarczanu(VI) potasu. Wprowadzenie do tak sporządzonego roztworu kilku kropli roztworu soli kuchennej (chlorku sodu) powoduje wystąpienie zabarwienia krwistoczerwonego.

Należy jednak nadmienić, że barwienie srebra na drodze elektrolitycznej nie jest trwałe i rzadko bywa stosowane w praktyce.

### 18.3. Organiczne (bezbarwne) warstewki ochronne na srebrze

Do zabezpieczenia wyrobów ze srebra i jego stopów przed ciemnieniem w czasie ich magazynowania (ochrona czasowa) nanosi się często na powierzchnie tych wyrobów rozmaitego rodzaju tłuszcze, oleje i woski. Przed nałożeniem powłoki organicznej stosuje się dokładne odtłuszczenie przedmiotów – dla poprawienia wytworzonej warstwy do srebra.

Praktycznie organiczny materiał powłokowy rozpuszcza się najpierw w odpowiednim rozpuszczalniku i następnie roztwór ten nanosi się na powierzchnie srebrne przez zanurzenie lub natrysk. Na powierzchni zostaje wtedy (po odparowaniu rozpuszczalnika) cienka warstwa ochronna.

Do ochrony czasowej srebra stosuje się na ogół 3% roztwór (oczyszczonej) wazeliny w trójchloroetylenie lub czterochloroetylenie.

Zdecydowanie lepsze zabezpieczenie srebra przed ciemnieniem uzyskuje się przez zastosowanie warstewek lakierowych. Naturalnie, metoda ta ma dość duże ograniczenia. Stosować ją można jedynie przy zabezpieczaniu wyrobów korpusowych ze srebra i jego stopów, a także wyrobów srebrzonych galwanicznie (cukiernice, dzbany, wazony, tace itp.).

Dawniej do ochrony srebra przed ciemnieniem stosowano lakiery caponowe (kolodionowe). Ich odporność była mała. Miały jednak tę zaletę że uszkodzone warstewki lakierowe można było łatwo oddzielać od przedmiotu, na przykład przez zanurzenie do gorącej wody.

Obecnie w celu ochrony srebra przed ciemnieniem stosuje się lakiery wypalane, sporządzane na ogół na bazie żywic syntetycznych. Są one stosunkowo twarde, mało ścieralne i bardzo odporne na udary mechaniczne. Stosuje się przede wszystkim lakiery akrylowe. Charakteryzują się one wysoką odpornością na wilgoć,

są całkowicie przezroczyste (doskonale przepuszczają światło), nie wykazują tendencji do ciemnienia, są również całkowicie odporne na chemiczne oddziaływanie otaczającej atmosfery.

Wytwarzanie warstewek ochronnych na srebrze, które oparte są na lakierach akrylowych, jest stosunkowo drogie. Jednak tego typu lakiery nadają się doskonale do pokrywania zanurzeniowego, a ich wysoka trwałość pozwala na stosowanie cieńszych powłok srebrnych bez obniżania właściwości użytkowych srebrzonych wyrobów. Lakiery te są lakierami piecowymi. Temperatura wypalania wynosi 120-140°C, w czasie od 20 do 45 minut.

Lakiery akrylowe przeznaczone do malowania zanurzeniowego charakteryzuje, przy wysokiej zawartości substancji podstawowej, dość niska lepkość. Z tego względu bardzo istotne jest przestrzeganie stałości temperatury w czasie prowadzenia procesu lakierowania. Temperatura ta wynosić musi 20°C.

Lakiery akrylowe schną szybko i z tego względu nie ma wielkiego niebezpieczeństwa zapylenia powłoki, jednak materiał malarski należy filtrować w regularnych odstępach czasu. Uniknie się wtedy chropowatości powłok po ich wypaleniu.

#### 18.4. Powłoki rodowe na srebrze

Z powłok metalowych osadzanych na wyrobach ze srebra lub też srebrzonych galwanicznie stosuje się – w celu ochrony srebra przed ciemnieniem – najczęściej elektrolityczne powłoki rodowe o grubości od 0,1 do 1,0 mikrometra. Kolor powłoki rodowej przypomina bowiem nieco kolor srebra.

Do rodowania stosuje się najczęściej kąpiele zawierające ok. 2 g/dm<sup>3</sup> rodu w postaci siarczanu(VI) względnie ortofosforanu(V) rodu. Na przykład w kąpiele o składzie:

rod, w postaci siarczanu(VI) rodu	2 g/dm <sup>3</sup>
kwas siarkowy(VI), stęż.	20-40 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>

osadza się powłoki rodowe przy gęstości prądu od 0,5 do 2 A/dm<sup>2</sup>, najczęściej przy 1 A/dm<sup>2</sup> i napięciu na wannie 2-3 V. Temperatura pracy kąpiele może wahać się

w granicach od 20 do 40°C, przy czym wymagane jest na ogół poruszanie przedmiotów w czasie rodowania, najlepiej z prędkością 5-10 cm/sek. Nie jest wskazane mieszanie kąpeli sprężonym powietrzem. Szybkość osadzania wynosi około 0,025 mikrometra w ciągu minuty (w temperaturze 35°C i przy gęstości prądu 1 A/dm<sup>2</sup>). W temperaturze otoczenia szybkość ta jest o połowę niższa.

Kąpiel do rodowania sporządza się na ogół przez rozcieńczenie wodą destylowaną gotowego koncentratu rodowego, sporządzanego i dostarczanego przez wysoce wyspecjalizowane firmy galwanotechniczne. Koncentratem takim jest dość stężony roztwór siarczanu(VI) rodu (bardzo wysokiej czystości chemicznej – stąd trudności w jego sporządzeniu we własnym zakresie), zakwaszony kwasem siarkowym(VI) w takim stopniu, że po rozcieńczeniu koncentratu (na ogół dziesięciokrotnie) otrzymuje się kąpiel do rodowania gotową do eksploatacji.

Przedmioty srebrne przeznaczone do rodowania muszą być bardzo starannie przygotowane pod względem mechanicznym. Z reguły powinny być one wypolerowane do wysokiego połysku, gdyż tylko na tak przygotowanym podłożu osadzona galwanicznie powłoka rodowa da spodziewane efekty dekoracyjne.

Przygotowanie chemiczne powierzchni srebrnej polega na dokładnym umyciu przedmiotów w rozpuszczalniku organicznym, na przykład trójchloroetylenie (usunięcie resztek past polerskich z zagłębień), myciu w amoniakalnym roztworze mydła (najlepiej w płuczce ultradźwiękowej) oraz odtłuszczeniu elektrolitycznym (katodowo), np. w kąpeli:

wodorotlenek sodu	5-10 g/dm <sup>3</sup>
ortofosforan(V) sodu	20-30 g/dm <sup>3</sup>
węglan sodu	20-30 g/dm <sup>3</sup>

przy gęstości prądu 3-5 A/dm<sup>2</sup> i w czasie do 3 minut. Temperatura kąpeli wynosi ok. 75°C.

Po dwukrotnym wypłukaniu przedmiotów, najpierw w gorącej, a następnie zimnej wodzie bieżącej, płucze się je w wodzie destylowanej i poddaje aktywowaniu w 5% roztworze kwasu siarkowego i ostatecznie, bez płukania, przenosi do wanny do rodowania.

Przedmioty podlegające rodowaniu muszą być zawieszane w kąpeli do rodowania pod prądem. W przeciwnym przypadku może dojść do nadtrawienia metalu podłoża (kąpiel do rodowania jest roztworem silnie kwaśnym o pH poniżej 1) i osłabienia przyczepności powłoki rodowej. Ze względu na niewrażliwość kąpeli rodowej na zanieczyszczenia niklem (obecność w kąpeli rodowej jonów niklu nawet w stężeniu do  $1 \text{ g/dm}^3$  nie wywiera szkodliwego wpływu) dobrze jest wyroby przeznaczone do rodowania pokryć uprzednio powłoką niklową.

Po procesie rodowania przedmioty należy wypłukać co najmniej w dwóch płuczkach odzyskowych (rod jest metalem bardzo droгим) i dopiero po tym w strumieniu bieżącej wody, a następnie wysuszyć.

Osadzone elektrolitycznie powłoki rodowe charakteryzują się piękną barwą, srebrzystą z odcieniem niebieskawym, wysoką twardością (około  $900 \text{ kG/mm}^2$  w skali Vickersa) oraz dość dużą odpornością na ścieranie.

### 18.5. Powłoki złote na srebro

Zarówno dawniej, jak i w dobie obecnej, złoceniu poddaje się tylko luksusowe wyroby z litego srebra lub jego stopów. Złoceniu podlega wtedy cała powierzchnia srebrnego przedmiotu, ale częściej – tylko jego wybrane fragmenty. Przykładem mogą być sztuczce srebrne ze złoconymi ornamentami na uchwytych.

Z wyrobów korpusowych ze srebra złocono i złoci się przede wszystkim wnętrza czasz wszelkiego rodzaju naczyń: pucharów, kielichów, kubków, czarek itp. Powłoka złota jest wtedy dość gruba, od 5 do 20 mikrometrów.

Dzisiaj, aby zapobiec dyfuzji złota do podłoża srebrnego, powłokę tego metalu nanosi się zawsze na podwarstwie niklu. Nakłada się ją głównie z kąpeli słabokwaśnych, z których otrzymać można powłoki o podwyższonej twardości, dość odporne na ścieranie. W przypadku złocenia wnętrza czasz galwaniczny proces złocenia prowadzi się jak dawniej, nalewając kąpiel do czasz kielicha czy pucharu, który stanowi wtedy katodę. Anodę z materiału nierozpuszczalnego, na przykład z platynowanego tytanu, umieszcza się wewnątrz czaszy.

Sposób nanoszenia złotych powłok dekoracyjnych rozwijał się wraz z rozwojem galwanotechniki. Początkowo technologia nanoszenia takich powłok była dość prosta. Składała się w zasadzie z trzech operacji: odtłuszczenia, trawienia oraz złocenia.

Przygotowane do złocenia przedmioty (dokładnie wypolerowane w miejscach, gdzie powłoka złota powinna być błyszcząca) odtłuszczano na ogół zawiesiną wapna wiedeńskiego i po dokładnym opłukaniu wodą bieżącą, poddawano trawieniu. Po trawieniu płukano przedmioty ponownie w wodzie bieżącej i wprowadzano pod prądem do kąpielii do złocenia, na czas nie dłuższy jednak niż 15 sekund. Przetrzymanie przedmiotów w kąpielii ponad ten okres powodowało osadzanie się powłok początkowo z lekką mgiełką, później matowych, a w końcu – proszkowych.

Obecnie w celach dekoracyjnych nakłada się również cienkie powłoki złote. Osadza się je jednak na ogół w kąpielii do złocenia z połyskiem, a celem zabezpieczenia metalu podłoża (srebra, miedzi, mosiądzu, stali itp.) przed korozją stosuje się podwarstwę niklu. Tak więc również dzisiaj twarda i błyszcząca powłoka złota jest w tym przypadku typową powłoką dekoracyjną. Funkcję powłoki ochronnej gra w tym układzie błyszcząca powłoka niklowa, która dodatkowo nadaje połysk złożonym przedmiotom (ze względu na cienkie warstwy złota, nieprzekraczające w tym przypadku 1 mikrometra, powłoka złota dokładnie odzwierciedla połysk podwarstwy niklowej).

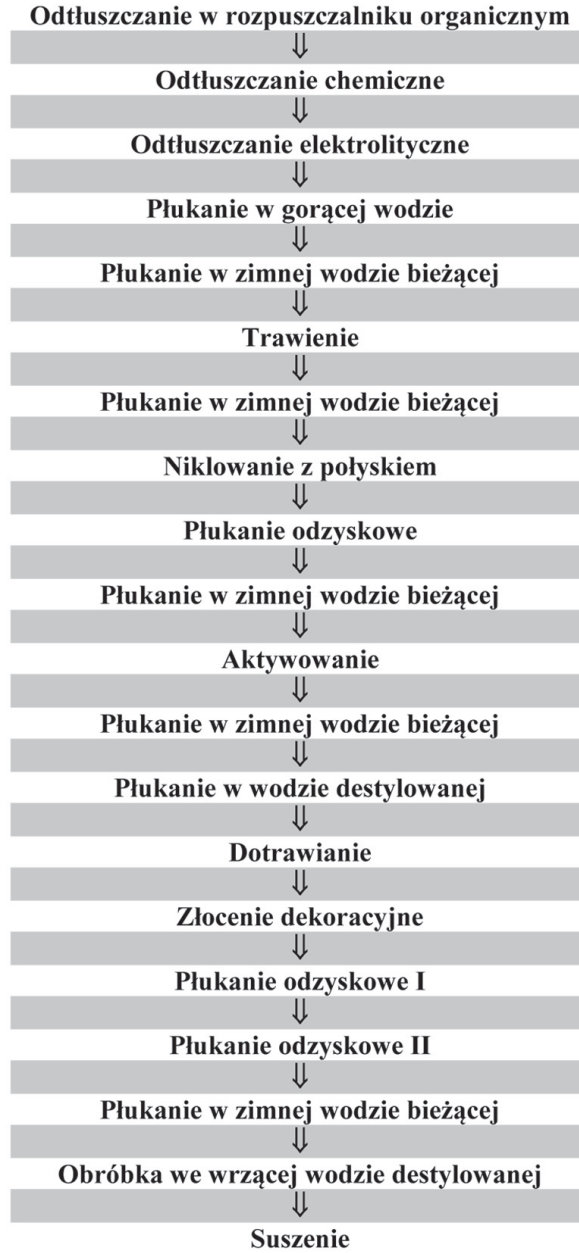
Złocenie dekoracyjne srebra prowadzić można zgodnie ze schematem 18.1.

Operacje mycia, odtłuszczania i trawienia prowadzić należy w kąpielach o składach identycznych, jakie stosuje się do przygotowania powierzchni srebra przed procesem elektrolitycznego rodowania. Po trawieniu należy jednak przedmioty dokładnie wypłukać w zimnej wodzie bieżącej i dopiero wówczas poddawać elektrolitycznemu niklowaniu z połyskiem. Po niklowaniu niezbędne jest aktywowanie powierzchni powłoki niklowej.

Jest to konieczne, gdyż podczas osadzania błyszczących powłok galwanicznych na ich powierzchni adsorbują się substancje organiczne (związki blaskotwórcze, produkty ich rozpadu), które mogą osłabić przyczepność osadzonej następnie powłoki złotej. Operację tę przeprowadzić można zarówno w roztworach kwaśnych, jak i alkalicznych. Z kwaśnych roztworów stosuje się na ogół 5-10% roztwór kwasu siarkowego(VI), a proces aktywowania prowadzi się elektrolitycznie, katodowo, przy gęstości prądu  $5 \text{ A/dm}^2$ . W czasie procesu wydzielają się dość obficie wodór, który jest czynnikiem destrukcyjnym w stosunku do związków organicznych zaadsorbowanych na katodzie, usuwając je z powierzchni

**Schemat 18.1.**

Złocenie dekoracyjne srebra





poniklowanych przedmiotów. Proces aktywowania w kwasie siarkowym(VI) prowadzi się w temperaturze otoczenia, w czasie kilku sekund. Jako anody stosuje się blachy ołowiane.

Proces aktywowania błyszczącej powłoki niklowej prowadzić można również w roztworach alkalicznych. Stosować można w tym celu 10% roztwór wodorotlenku sodu lub węglaanu sodu. Również i w tych przypadkach proces prowadzi się elektrolitycznie, katodowo, przy dość intensywnym wydzielaniu wodoru. Temperatura kąpeli waha się w granicach 70-80°C. W wyjątkowych przypadkach do aktywowania powłoki niklowej stosować można kąpiel do odtłuszczenia elektrolitycznego stali i niklu, prowadząc proces katodowo, jednak ten sposób aktywowania nie jest zalecany, gdyż kąpiel do odtłuszczenia elektrolitycznego może być w większym lub mniejszym stopniu zanieczyszczona. W każdym przypadku jednak przedmioty po aktywowaniu w roztworze alkalicznym należy płukać w gorącej wodzie i następnie dotrawiać w roztworze kwasu, na przykład 5% roztworze kwasu cytrynowego, jeśli proces złocenia prowadzi się następnie w kąpeli słabokwaśnej, opartej na kwasie cytrynowym.

Złocenie dekoracyjne prowadzi się w słabokwaśnej kąpeli cytrynianowej do osadzania stopowych powłok złota z żelazem, złota z kobaltem lub złota z niklem. W tym ostatnim przypadku, w zależności od stężenia niklu w kąpeli, otrzymać można powłoki złote o zróżnicowanej skali zabarwienia: od ciemno- do bladożółtej.

Szczególnie dekoracyjny, ciepły odcień złota otrzymuje się po osadzeniu stopowej powłoki złota z kobaltem. Kolorystykę osadzonej powłoki można dodatkowo poprawić zanurzając pozłoczone przedmioty do wrzącej wody destylowanej na przeciąg od kilku do kilkudziesięciu minut (w zależności od grubości osadzonej powłoki).

Złocenie dekoracyjne można również nakładając na podwarstwę niklu błyszczącego cienką warstewkę barwnej powłoki złotej z kąpeli cyjankowej. W tym ostatnim przypadku należy powłokę niklową przed procesem złocenia dotrawić w 2-3% roztworze cyjanku potasu.



26. W celu ochrony srebra przed ciemnieniem osadza się niekiedy na powierzchni przedmiotów z tego metalu powłoki z metali szlachetnych. Fot. S. Safarzyński

## 18.6. Inne powłoki metalowe na srebrze

W celu ochrony srebra przed ciemnieniem osadza się niekiedy na powierzchni przedmiotów z tego metalu powłoki z platyny lub palladu.

W niektórych przypadkach stosowane jest nakładanie elektrolitycznych powłok stopowych. Na przykład stopowe powłoki złota ze srebrem, przy odpowiednim stosunku obu tych metali w stopie, charakteryzują się identyczną barwą, jak srebro, są natomiast całkowicie odporne na agresywne działanie związków siarki.

W ostatnich latach znajdują zastosowanie błyszczące powłoki stopowe palladu z niklem, głównie jako podwarstwa pod cienkie powłoki rodowe osadzane na srebrze.

## 19. Uszlachetnianie powierzchni artystycznych wyrobów ze złota i jego stopów

Złoto jest metalem szlachetnym, charakteryzującym się piękną, żółtą barwą. W normalnych warunkach użytkowania jest ono – w stanie czystym – jednym z najbardziej trwałych metali. Na powietrzu nie utlenia się, nie traci barwy i połysku, nawet w wysokich temperaturach.

Złoto jest metalem dość miękkim i z tego względu praktyczne znaczenie mają tylko jego stopy. Przykładowo, w przemyśle jubilerskim stosuje się do utwardzania złota dodatki stopowe srebra lub miedzi względnie dodatek obu tych metali razem – w odpowiedniej proporcji. Uzyskuje się wtedy stopy złota o różnym odcieniu. Srebro wprowadzone do złota nadaje mu odcień zielony, miedź natomiast – czerwony. W zależności od ilości wprowadzanego składnika stopowego zmienia się kolor i odcień stopu. W ten sposób, wprowadzając do złota zarówno srebro, jak i miedź w różnych proporcjach, otrzymać można stopy złota o zróżnicowanej, bogatej gamie kolorów.

W tabeli 19.1. przedstawiono barwy 18- i 14-karatowego złota, tj. stopów złota próby 0,750 i 0,583, w zależności od wzajemnej, różnej zawartości srebra i miedzi w tych stopach.

**Tabela 19.1**

Zależność barwy stopów złota próby 0,750 i 0,583 od stosunku zawartości w nich srebra i miedzi

Próba	Orientacyjna barwa	Zawartość w stopie (w proc.)	
		Srebra	Miedzi
0,750	Czerwona	-	25
0,750	Czerwonozółta	5	20
0,750	Żółtoczerwona	8	17
0,750	Żółtoseledynowa	12	12
0,750	Seledynowozółta	20	5
0,750	Zielonozółta	25	--
0,583	Czerwona	6	36
0,583	Czerwonozółta	10	32
0,583	Żółta	13	29
0,583	Żółtozielona	30	12
0,583	Zielonozółta	42	-

W Polsce najczęściej używanymi stopami złotymi są stopy próby 0,583, a z nich w produkcji jubilerskiej stosuje się najczęściej stop zawierający 29% miedzi i 13% srebra.

Zawartość złota w jego stopach z innymi, mniej szlachetnymi metalami, określa się za pomocą tzw. karatów. Opierając się na definicji, że 24-karatowe złoto oznacza czysty kruszec o 100% zawartości złota, łatwo jest określić w karatach zawartość kruszcu odpowiadającą procentowemu udziałowi złota w stopie.

Stosowane jest również oznaczenie tzw. próby, określającej zawartość złota w stopie. Próba metali szlachetnych jest to stosunek masy metalu szlachetnego zawartego w stopie do całkowitej masy stopu, wyrażony z dokładnością do 1000.

Czyste złoto (24-karatowe) ma więc próbę  $1000:1000 = 1,000$ . Jeden karat odpowiada zatem próbie:

$$1 \text{ karat} = 1,000/24 = 0,0417$$

Wynika z tego, że 18-karatowe złoto ma próbę:

$$18 \text{ karatów} = 18 \times 0,0417 = 0,750$$

natomiast powszechnie stosowane złoto 14-karatowe:

$$14 \text{ karatów} = 14 \times 0,0417 = 0,583$$

Niskoprocentowe złoto próby 0,333 ma więc, jak łatwo wyliczyć, 8 karatów.

Złoto, łączone często z barwnymi elementami wykonanymi z innych tworzyw (brązem, marmurem, drewnem itp.), stanowiło o pięknie wykonywanych od wieków przedmiotów artystycznych (posągów, statuetek, kandelabrow, aplik przyściennych, zegarów kominkowych, żyrandoli itp.). Od dawna ozdabiano złotem dzieła wykonywane na przykład z brązu spatynowanego na kolory brązowy czy czarny. Zwłaszcza to ostatnie połączenie (złota z czernią) modne było pod koniec XVIII w. (sławne brązy francuskie). Uzyskiwano w ten sposób piękne efekty dekoracyjne, złoto bowiem – błyszczące czy matowe, jaskrawoczerwone czy bladeżółte – na czarnym tle podkreślało piękno i wyrazistość artystycznych form.

Wizja artystyczna brązownika czy złotnika była nierzadko przyczyną zmiany odcienia powierzchni złotego czy pozłoczonego przedmiotu. Artysta miał do dyspozycji trzy podstawowe sposoby zmiany zabarwienia tej powierzchni: chemiczne, termochemiczne oraz, począwszy od połowy XIX w., barwienie elektrochemiczne.

### 19.1. Chemiczne barwienie złota

Jak wspomniano, złoto jest jednym z najtrwalszych metali. Nie poddaje się bezpośrednio działaniu większości związków chemicznych. Z tego też

względu nie udaje się na powierzchni tego metalu wytworzyć barwnej warstewki konwersyjnej podobnej do tych, jakie można formować na powierzchni srebra, a tym bardziej – miedzi.

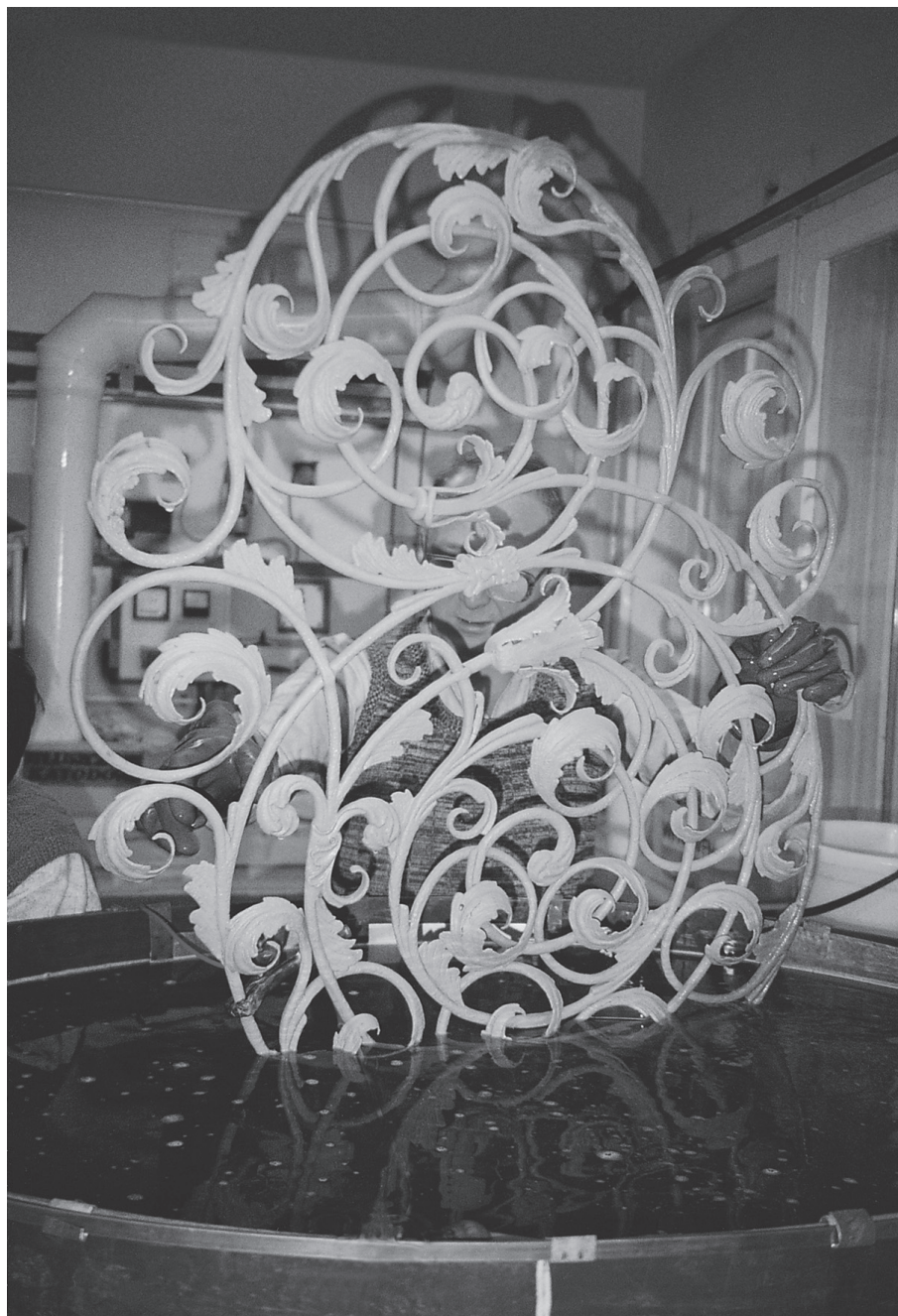
Jedynie w przypadku stopów złota, zwłaszcza stopu ze srebrem i miedzią, można w wyniku powierzchniowej obróbki chemicznej zmienić barwę warstwy wierzchniej tego stopu. Pod wpływem działania odpowiednich związków chemicznych uwidocznia się wtedy właściwa barwa czystego złota.

W czasie termicznej obróbki przedmioty wykonane ze stopu złota z miedzią tracą swą piękną barwę i połysk, pokrywając się w czasie żarzenia ciemnobrązową, wpadającą w czernią, warstwą tlenków miedzi. Warstwę tę można usunąć w roztworach, które rozpuszczają zarówno tlenek miedzi(II), jak i miedzi(I). W praktyce do ich rozpuszczenia stosuje się podgrzany powyżej temperatury 60°C roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu od 20 do 100 g/dm<sup>3</sup>. Naturalnie, do tego roztworu wprowadzać można tylko oziębione przedmioty złote.

Po usunięciu warstwy tlenków miedzi powierzchnia wyrobów złotych jest z reguły matowa i wymaga polerowania mechanicznego. Przy wyżarzaniu trójskładnikowego stopu złoto-miedź-srebro, ze składników stopu utlenia się tylko miedź, a pozostałe metale pozostają niezmienione. Po obróbce wyrobów z tego stopu w gorącym kwasie siarkowym(VI) zostają wprawdzie usunięte z ich powierzchni tlenki miedzi, jednak warstwa wierzchnia tych przedmiotów, zubożona w miedź, charakteryzuje się nieciekawym, szarzielonym odcieniem. Celem przywrócenia wyrobom atrakcyjnego wyglądu należy usunąć z przedmiotów tę warstwę.

Usuwanie szarzielonej warstwy wierzchniej na drodze chemicznej (zwane w języku warsztatowym odzłacaniem) należy prowadzić w roztworze, w którym powolnemu rozpuszczeniu ulegają zarówno srebro, jak i złoto. Stosować można w tym celu wodny roztwór kwasów siarkowego(VI) i azotowego(V), przy czym najlepsze rezultaty uzyskuje się w podgrzanym roztworze o składzie:

kwas siarkowy(VI), stęż.	1 cz. obj.
kwas azotowy(V), stęż.	1 cz. obj.
woda	2-4 cz. obj.



27. Rekonstrukcja złoceń wykonanych w technice złoceń ogniewego. Fot. S. Safarzyński

Czas operacji zależy w dużej mierze od grubości warstwy wierzchniej. Z tego też względu przedmioty należy przetrzymywać w tym roztworze tak długo, aż uzyska się żądany odcień powierzchni wyrobu złotego.

Odzłacanie chemiczne przeprowadzić można również w roztworze cyjanku potasu. Bardzo dobre rezultaty uzyskuje się w kąpeli o składzie:

cyjanek potasu	20-50 g/dm <sup>3</sup>
dioksydan	20-50 cm <sup>3</sup> /g/dm <sup>3</sup>

Proces odzłacania w roztworach cyjanków należy prowadzić pod dobrze działającym wyciągiem (cyjanek jest bardzo silną trucizną), pamiętając o tym, że po rozpuszczeniu zielonej warstwy zudu, również złoto (obok srebra i miedzi) może ulegać powolnemu rozpuszczaniu.

Właściwy proces barwienia polega jednak na tym, że z czystej powierzchni przedmiotu wykonanego ze stopu złotego usuwa się – przez rozpuszczenie – metale domieszkowe, a więc miedź i srebro, przez co powierzchnia ta nabiera żółtej, szlachetnej barwy czystego złota.

Do chemicznego barwienia złota stosować można jedynie te stopy metalu, które zawierają co najmniej dwukrotnie wyższą zawartość miedzi niż srebra, przy czym przedmioty poddawane barwieniu nie mogą mieć próby niższej niż 0,583.

Należy zwrócić uwagę również na to, że luty (spoiwa) na przedmiotach barwionych muszą mieć próbę złota barwionego, gdyż kąpiel do barwienia rozpuszcza luty o niskiej próbie. W skład lutów nie mogą wchodzić ponadto takie metale nieszlachetne, jak kadm i cynk, gdyż w miejscach lutowania wystąpią po barwieniu trudne do usunięcia plamy. Wyroby jubilerskie, w których poszczególne części łączone są lutami o niskiej próbie, najlepiej ujednorodnić poprzez nałożenie na powierzchnię tych wyrobów cienkiej warstwy barwnej powłoki złotej, tj. poddać przedmiot katodowemu barwieniu elektrolitycznemu.

W skład kąpeli do chemicznego barwienia stopów złota wchodzi azotan metali alkalicznych, wodorosiarczan potasowy – kwaśny siarczan(VI) potasu – sól kuchenna, kwas solny itp.



Barwienie przedmiotów ze stopów złota przeprowadzić można w sposób następujący: przedmioty oczyszcza się w stężonym roztworze czteroboranu sodowego (boraksu) podgrzanym do wrzenia, przemywa wodą, po czym przedmioty na platynowym drucie (w wyjątkowych przypadkach stosować można drut srebrny) wprowadza się do kąpeli barwiącej, podgrzanej do temperatury 80-100°C. Podczas barwienia należy delikatnie poruszać barwionymi przedmiotami. Czas przebywania przedmiotów w kąpeli do barwienia może wahać się od 5-10 sekund do 1-2 minut, w zależności od składu stopu złotego oraz od składu i stężenia kąpeli. Przetrzymanie przedmiotów w kąpeli prowadzić może nie tylko do usunięcia z ich powierzchni dodatków stopowych, ale także do nadtrawienia metalu podstawowego (tj. do częściowego rozpuszczenia złota).

Do chemicznego barwienia stopów złota stosować można proste kąpiele, np. roztwór o składzie:

chlorek sodu	20 g/dm <sup>3</sup>
kwasy solny	30 g/dm <sup>3</sup>
lub	
azotan(V) potasu	40 g/dm <sup>3</sup>
chlorek sodu	20 g/dm <sup>3</sup>
kwasy solny	40 g/dm <sup>3</sup>

przy czym podczas barwienia stopów złota zawierających srebro nie należy stosować kwaśnych roztworów zawierających azotany i chlorki (woda królewska), ponieważ srebro w postaci chlorku srebra odkładać się może w warstewce na powierzchni przedmiotu, która przeszkadza wydzielaniu się składników stopu z warstwy wierzchniej.

W kąpielach o bardziej złożonych składach chemicznych uzyskać można zabarwienie powierzchni przedmiotów złotych o zróżnicowanym odcieniu barw.

I tak:

żółte zabarwienie powierzchni uzyskuje się w roztworze:	
azotan(V) potasu	60 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) żelaza(III)	20 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) cynku	10 g/dm <sup>3</sup>
czerwonozielone zabarwienie powierzchni uzyskuje się w roztworze:	
azotan(V) potasu	100 g/dm <sup>3</sup>
chlorek amonu	10 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) żelaza(III)	100 g/dm <sup>3</sup>
zielone zabarwienie powierzchni uzyskuje się w roztworze:	
azotan(V) potasu	300 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) żelaza(III)	100 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) cynku	50 g/dm <sup>3</sup>
siarczan(VI) glinowo-potasowy (ałun)	100 g/dm <sup>3</sup>

Poszczególne kąpiele sporządza się rozpuszczając w wodzie wszystkie ich składniki – aż do otrzymania stężonego roztworu.

Im wyższą próbę miały przedmioty barwione tymi roztworami, tym piękniejszą barwę uzyskuje się po barwieniu.

W zasadzie do każdego barwienia powinno używać się świeżo sporządzonej kąpeli. Można jednak kąpeli używać wielokrotnie, pod warunkiem uzupełniania jej świeżo sporządzoną mieszaniną. Zużyte kąpiele należy troskliwie zbierać, gdyż zawierają one w sobie rozpuszczone złoto.

## 19.2. Termochemiczne barwienie złota

Zmianę zabarwienia powierzchni przedmiotu wykonanego ze stopu złotego uzyskać można również na drodze termicznej, przy zastosowaniu tzw. wosku po-złotniczego.

Woskiem pozłotniczym barwić można również powłoki złote, nałożone na przykład na przedmiotach z brązu, metodą ogniową. W XVIII i na początku XIX w. pozłoconym tą metodą przedmiotom nadawano „antyczny” wygląd. Według dawnych przepisów wosk pozłotniczy stosowany do tego celu miał skład następujący:

wosk naturalny, biały lub żółty	10 cz. wag.
octan miedzi(II), zasadowy	3 cz. wag.
siarczan(VI) miedzi(II), pięciowodny	2 cz. wag.
czteroboran sodu (boraks)	0,5 cz. wag.

Wosk pozłotniczy przyrządza się w sposób następujący: barwne sole wchodzące w skład mieszaniny uciera się dokładnie w moździerzu, w czystym naczyniu topi się następnie wosk i wsypuje do niego utarty proszek. Po dokładnym wymieszaniu składników, sporządzoną mieszaninę wylewa się do zimnej wody, aby uchronić wosk przed niepożądaną krystalizacją.

Złoty czy pozłocony przedmiot, dokładnie wyszczotkowany, ogrzewa się nad palnikiem, powleka woskiem pozłotniczym i ogrzewa ponownie do spalania się wosku. Następnie przedmiot płucze się w czystej wodzie z dodatkiem wodorowinianu potasu (kwaśnego winianu potasu) i szczotkuje przy użyciu zwietrzałego ciemnego piwa.

Stosując wosk pozłotniczy można również nadać wyrobom ze złota czy pozłoconym brązom różne odcienie barwy złotej. Przykładowo, w celu otrzymania czerwonego odcienia stosuje się następujący skład kompozycji woskowej:

wosk pszczeli	12 cz. wag.
tlenek żelaza(III)	6 cz. wag.
tlenek miedzi(II)	4 cz. wag.
siarczan(VI) cynku	2 cz. wag.
czteroboran sodu (boraks)	1 cz. wag.

Zielonkawy odcień powierzchni otrzymać można poddając przedmioty złote czy złoczone obróbce termochemicznej przy zastosowaniu wosku pozłotniczego o składzie:

wosk pszczeli	1 cz. wag.
siarczan(VI) cynku	8 cz. wag.
tlenek żelaza(III)	6 cz. wag.
tlenek miedzi(II)	2 cz. wag.
octan miedzi(II)	4 cz. wag.
siarczan(VI) żelaza(III)	2 cz. wag.
czteroboran sodu (boraks)	1 cz. wag.

**Tabela 19.2.**

Składy past woskowych do barwienia złota (w procentach wagowych)

Składnik	Udział składnika w procentach wagowych		
wosk naturalny	64	41	25
octan miedzi(II)	19	13	10
tlenek miedzi(II)	-	9	-
siarczan(VI) miedzi(II)	13	-	-
siarczan(VI) żelaza(III)	-	4,5	-
siarczan(VI) cynku	-	13	-
czerwona ochra	-	17	40
czteroboran sodu	4	2,5	-
olej tungowy	-	-	25

Do barwienia powierzchni przedmiotów ze złota czy pozłoconych stosować można także tzw. pasty woskowe. Pastami tymi, o określonym składzie chemicznym (tabela 19.2.), pokrywa się powierzchnię wyrobów, które następnie podgrzewa się do temperatury 350-400°C tak długo, aż cały wosk wypali się i na powierzchni pozostanie tylko warstwa szlaki. Przedmioty te z kolei przemywa się w gorącej wodzie zakwaszonej wodorowinianem potasu (kamieniem winnym, kwaśnym winianem potasu) lub kwasem siarkowym(VI) i ostatecznie poleruje szczotką włosianą w celu nadania barwionym przedmiotom odpowiedniego połysku.

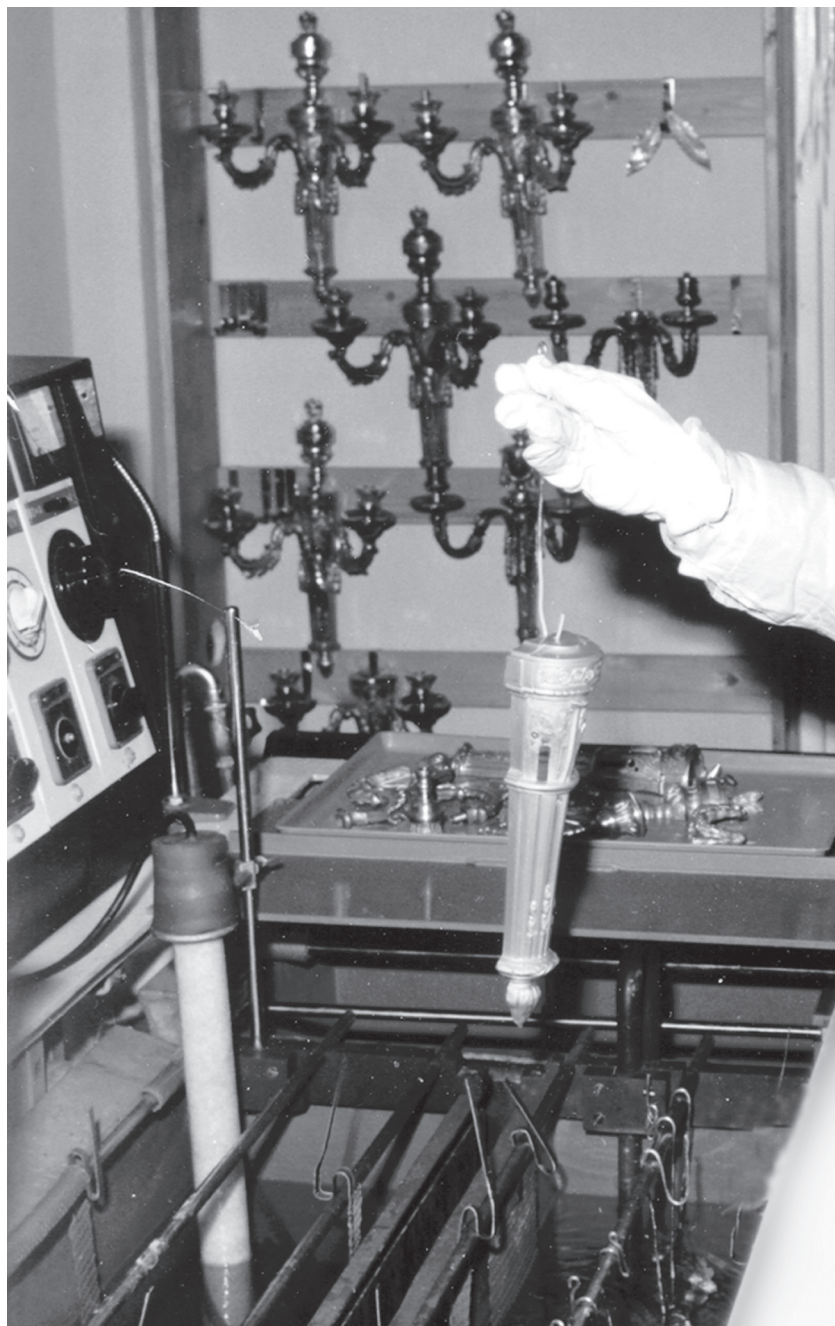
Do obróbki termochemicznej zaliczyć można również barwienie przedmiotów złotych czy pozłoconych przez ich ortęciowanie i następnie ogrzanie w celu usunięcia rtęci. Przedmioty te szczotkuje się następnie szczotką mosiężną.

Najprostszym jednak sposobem barwienia jest pokrycie przedmiotu złotego papką zarobionego w wodzie boraksu, ogrzanie go aż do stopienia się boraksu, a w końcu wygotowanie tego przedmiotu w rozcieńczonym kwasie siarkowym(VI).

### 19.3. Elektrochemiczne barwienie złota

Współcześnie, w celu nadania przedmiotom jubilerskim wykonanych ze stopów złota niższej próby odpowiedniego odcienia, stosuje się na ogół elektrolityczne osadzenie na ich powierzchni barwnej powłoki złotej. Metoda ta jest znacznie prostsza w wykonaniu od dwóch poprzednio omówionych, tj. barwienia chemicznego i termochemicznego. Ma ona nad nimi również i tę przewagę, że w procesie galwanicznym barwienie może być ściśle kontrolowane, tj. w kąpielu o określonym składzie chemicznym i przy założonych parametrach osadzenia otrzyma się zawsze ten sam odcień powłoki złotej.

Różne są przyczyny złocenia przedmiotów artystycznych czy jubilerskich wykonanych ze stopów złota. Z jednej strony może to być nadanie przedmiotom wykonanym ze stopów złota niższej próby bardziej szlachetnego wyglądu, z drugiej zaś – gdy przedmiot wykonany został z poszczególnych części złączonych lutem – ujednorodnienie powierzchni całego wyrobu. W tym ostatnim przypadku poszczególne części wyrobu, mimo tej samej próby, mogą



28. Elektrochemiczne barwienie złotych aplik z Zamku Królewskiego w Warszawie. Fot. J. Skowroński

mieć różne zabarwienia i wtedy ujednorodnienie całej powierzchni staje się koniecznością.

Do galwanicznego pokrywania przedmiotów artystycznych barwnym złotem stosuje się najczęściej kąpiele cyjankowe, mimo ich dużej toksyczności i małej szybkości osadzania powłoki, co związane jest z niską gęstością prądu wydzielania złota z tego typu elektrolitu. Stosowanie do barwnego złocenia kąpeli cyjankowych podyktowane jest tym, że tylko w tego typu kąpielach uzyskać można szeroki wachlarz odcieni powłoki złotej, w zależności od rodzaju i ilości metalu współosadzającego się ze złotem (tabela 19.3.). Barwne powłoki złote stanowią bowiem w istocie galwaniczny stop złota z innymi, mniej szlachetnymi metalami.

Kąpiele cyjankowe charakteryzują się dość dużą zdolnością krycia, a wydzielane z nich powłoki złote są zwarte i – na ogół – drobnokrystaliczne. W cienkich warstwach odzwierciedlają one stan metalu podłoża i z tego względu podłoże to musi być wypolerowane do wysokiego połysku, gdyż tylko na takiej powierzchni nałożona barwna powłoka złota da spodziewane efekty dekoracyjne. Czas nakładania barwnych powłok złotych jest krótki i na ogół nie przekracza 15 sekund.

**Tabela 19.3.**

Odcień powłoki złotej i rodzaj metalu obcego, który tę zmianę powoduje

Składnik stopowy	Odcień powłoki		
	od	poprzez	do
miedź	żółty	bladoczerwony	czerwony
nikiel	żółty	bladożółty	biały
kobalt	żółty	pomarańczowy	zielony
kadm	żółty		zielony
srebro	żółty		zielony
bismut	żółty		fioletowy
pallad	żółty		bladożółty
ind i srebro	błękitny		bladożółty

### 19.3.1. Warunki prawidłowego prowadzenia procesu elektrochemicznego barwienia stopów złota

Technologia nanoszenia barwnych powłok złotych na wyroby z litego złota i jego stopów jest dość prosta. Składa się ona w zasadzie z trzech podstawowych operacji: odtłuszczenia i aktywacji powierzchni oraz barwnego złocenia.

Przygotowane do barwnego złocenia przedmioty muszą być dokładnie wypolerowane mechanicznie lub elektrochemicznie w miejscach, gdzie barwna powłoka złota ma być błyszcząca. Aktywację przedmiotów, po ich elektrolitycznym odtłuszczeniu, prowadzi się w roztworze cyjanku potasowego o stężeniu 10-50 g/dm<sup>3</sup>. Po tej czynności przenosi się przedmioty bezpośrednio do alkalicznej kąpieli cyjankowej do barwnego złocenia, bez międzyoperacyjnego płukania, wprowadzony bowiem na przedmiocie cyjanek wyrównuje częściowo ubytek cyjanku potasowego w kąpieli.

Czas osadzania barwnych powłok złotych w omówionych kąpielach cyjankowych nie powinien w zasadzie przekraczać 15 sekund. Przetrzymanie przedmiotów ponad ten czas powoduje osadzenie się powłok początkowo z lekką mgiełką, później matowych, a w końcu – proszkowych.

Po procesie barwnego złocenia należy przedmioty dokładnie wypłukać, kolejno w dwóch płuczkach odzyskowych, aby uniknąć strat złota wynoszonego z kąpieli zasadniczej. Dopiero wówczas można wyroby opłukać w zimnej wodzie bieżącej, następnie w wodzie destylowanej (aby uniknąć plam wodnych) i wysuszyć. Niekiedy, zwłaszcza przy większych wyrobach korpusowych, dobrze jest po opłukaniu w wodzie bieżącej zneutralizować warstwę wierzchnią pokrytego przedmiotu w roztworze kwaśnego winianu potasowego i dopiero potem poddać płukaniu końcowemu oraz suszeniu.



## 20. Nazewnictwo związków chemicznych według International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

Nomenklatura systematyczna (IUPAC)	Zwyczajowa nazwa
azotan(III) sodu	azotyn sodowy
azotan(V) amonu	azotan amonowy, saetra amonowa
azotan(V) miedzi(II)	azotan miedziowy
azotan(V) sodu	azotan sodowy
chloran(V) rtęci (II)	chloran rtęciowy
chlorek amonu	salmiak
chlorek antymonu(III)	chlorek antymonawy
chlorek cyny(II)	chlorek cynawy
chlorek niklu(II)	chlorek niklawy
chlorek rtęci(I)	chlorek rtęciawy, kalomel
chlorek sodu	sól kuchenna
chlorek żelaza(II)	chlorek żelazawy
chlorek żelaza(III)	chlorek żelazowy
dichromian(VI) potasu	dwuchromian potasowy
dichromian(VI) sodu	dwuchromian sodowy
dioksydan	nadtlenek wodoru
heksahydroksy cynian(VI) sodu	cynian sodowy
kwas chlorowodorowy	kwas solny
kwas ortoborowy	kwas borowy
kwas siarkowy(VI)	kwas siarkowy
manganian(VII) potasu	nadmanganian potasowy
metakrzemian disodu	metakrzemian sodowy
nadtlenodisiarczan diamonu	nadsiarczan amonu

octan miedzi(II)	octan miedziowy
ortofosforan(V) sodu	ortofosforan trójsodowy
pentasiarczek antymonu(V)	pięciosiarczek antymonowy
peroksoiarczan(VI) potasu	nadiarczan potasowy
siarczan potasowo-glinowy	ałun
siarczan(VI) cynku	siarczan cynkowy
siarczan(VI) magnezu	siarczan magnezowy
siarczan(VI) miedzi(II)	siarczan miedziowy
siarczan(VI) niklu(II)	siarczan nikławy
siarczan(VI) niklu(II)-amonu	siarczan nikławo-amonowy
siarczan(VI) sodu	siarczan sodowy
siarczan(VI) żelaza(II)	siarczan żelazawy
siarczek niklu(II)	siarczek niklu
tlenek arsenu(III)	trójtlenek arsenu
tlenek azotu(IV)	dwutlenek azotu
tlenek chromu(VI)	bezwodnik chromowy
tlenek cyny(II)	tlenek cynawy
tlenek siarki(IV)	dwutlenek siarki
węgiel sodu	soda kalcynowana
winian sodowo-potasowy	sól Rochelle'a
wodorosiarczan(IV) sodu	wodorosiarczyn sodu
wodorotlenek potasu	wodorotlenek potasowy
wodorotlenek sodu	wodorotlenek sodowy
wodorowinianu potasu	kamień winny

**Bibliografia:**

- Biestek T., Weber J., *Powłoki konwersyjne*, Warszawa 1968
- Biestek T., Socha J., Weber J., *Nowoczesne metody wytwarzania konwersyjnych i metalicznych powłok ochronnych*, Warszawa 1960
- Brepohl E., *Theorie und Praxis des Goldschmieds*, Leipzig 1980
- Dettner H.W., *Lexikon für Metalloberflächen-Veredlung*, Saugau/Württ. 1973
- Encyklopedia techniki. Metalurgia*, Katowice 1985
- Gradowski M., *Dawne złotnictwo*, Warszawa 1984
- Gruillaume J., *Encyklopedia sztuki dekoracyjnej*, Warszawa 1978
- Kramer O.P., *Rezepte für die Metallfarbung und Metallüberzüge ohne Stromquelle*, Saugau/Württ. 1983
- Krauze H., *Metallfarbung*, München 1961
- Machu W., *Die Phosphatierung*, Weinheim 1950
- Malchenko M., *Art Objects in Steel by Tula Craftsme*, Leningrad 1974
- Niemczewski B., *Wybrane zagadnienia teorii i technologii ultradźwiękowego oczyszczania powierzchni*, Prace Instytutu Tele-Radiotechniki, zeszyt 81, 1979
- Odnorałow N.W., *Dekoratiwnaja otdielka skulptur chudożestwiennych izdelii iz mietalla*, Moskwa 1954
- Rutinstein M., *Das Tampongalvanisieren*, Saugau/Württ. 1985
- Praca zbiorowa: *Galwanotechnika. Zagadnienia podstawowe*, Warszawa 1963
- Poradnik fizykochemiczny*, Warszawa 1973
- Poradnik galwanotechnika*, Warszawa 1985
- Poradnik lakiernika*, Warszawa 1983
- Samek J., *Polskie rzemiosło artystyczne*, Warszawa 1984
- Safarzyński S., *Sposób zabezpieczenia srebra przed ciemnieniem*, „Złotnik i Zegarmistrz”, 1989, nr 4 (11), s. 30-34
- Safarzyński S., *Złocenie ogniowe – zapomniana technika dekoracyjnego pokrywania metalu?*, cz. 1, „Polski Jubiler”, 1999, nr 1 (6), s. 49-54
- Safarzyński S., *Złocenie ogniowe – zapomniana technika dekoracyjnego pokrywania metalu?*, cz. 2, „Polski Jubiler”, 1999, nr 2 (7), s. 42-46
- Safarzyński S., *Współczesne metody zabezpieczania sreber przed ciemnieniem*, „Polski Jubiler”, 2000, nr 1 (9), s. 31-35

Safarzyński S., „*Im Feuer vergoldet*” Kilian Anheuser, „Biuletyn informacyjny konserwatorów dzieł sztuki”, 2000, nr 2 (41), s. 27

Safarzyński S., *Nowe techniki uszlachetniania wyrobów jubilerskich*, „Biuletyn galvanotechnika”, 2005, nr 9 (24), s. 15-16

Safarzyński S., *Zachować blask naszych sreber*, „Zegarki & Bizuteria”, 2006, nr 4 (103), s. 24-27

Safarzyński S., *Współczesne metody konserwacji srebrnej biżuterii*, [w:] *Amulet – znak – klejnot. Biżuteria w Polsce. Materiały z IV sesji naukowej, Toruński Oddział Stowarzyszenia Historyków Sztuki*, Toruń 2003, s. 148-154

Socha J., Safarzyński S., *Cyanidfreies Glanzvergoldungsbad. III Nationale Konferenz mit internationaler Beteiligung über Technologie der galvanischen Überzüge*, *Galvano* '74, Warna 1974

Socha J., Safarzyński S., *Galwaniczne złocenie elementów zewnętrznego wystroju Zamku Królewskiego w Warszawie*, „Powłoki Ochronne”, 1975, R. 3, nr 2, s. 8-15

Socha J., Safarzyński S., *System bilansu zużycia metalu w procesie złocenia dekoracyjnego rekonstruowanych przedmiotów zabytkowych*, „Powłoki Ochronne”, 1976, nr 3, s. 25-29

Socha J., Safarzyński S., *Złocenie elektrolityczne*, „Ochrona Zabytków”, 39, 1976, nr 4 (115), s. 334-338

Socha J., Safarzyński S., *Wytwarzanie dekoracyjno-ochronnych warstewek tlenkowych na dużych obiektach w ekspozycji zewnętrznej, na przykładzie konserwacji części metalowych kolumny Zygmunta III w Warszawie*, „Ochrona Zabytków”, 32: 1979, nr 3 (126), s. 208-220

Socha J., Lesiak M., Safarzyński S., Lesiak K., *Oxide coating in the conservation of the column of King Sigismundus III Waza in Warsaw*, „Studies in Conservation”, 1980, nr 25, s. 14-18

Socha J., Safarzyński S., *Korozja atakuje warszawskie pomniki*, „Spotkania z Zabytkami”, 1980, nr 4, s. 48-51

Socha J., Safarzyński S., *Odporność korozyjna dekoracyjnych warstewek ochronnych wytworzonych na miedzi i jej stopach*, „Ochrona Zabytków”, 1980, nr 1, s. 72-76

Socha J., Safarzyński S., *Korozja atakuje*, „Spotkania z Zabytkami”, 1980, nr 3, s. 47-49

Socha J., Safarzyński S., *Ochronno-dekoracyjne warstewki na miedzi i jej stopach*, Warszawa 1988

Socha J., Safarzyński S., *Die galvanische Vergoldung der äußeren architektonischen Metallelemente des Warschauer Königsschloßes, Precious Metals – Modern Technologies and Applications Proceedings of the 2nd east-congress 1991, November 28-29, Schwäbisch Gmünd, Saugau/Württ.* 1991, s. 120-124

Socha J., Safarzyński S., *Konserwacja srebrnych eksponatów muzealnych. Naukowe podstawy ochrony i konserwacji dzieł sztuki oraz zabytków kultury materialnej*, [w:] Materiały Instytutu Zabytkoznawstwa w Toruniu, Toruń 1993, s. 269-275

Solis H., Sibilski T., *Ślusarz wyrobów artystycznych*, Warszawa 1977

Straschill M., *Neuzeitliches Beizen von Metallen*, Saugau/Württ. 1982

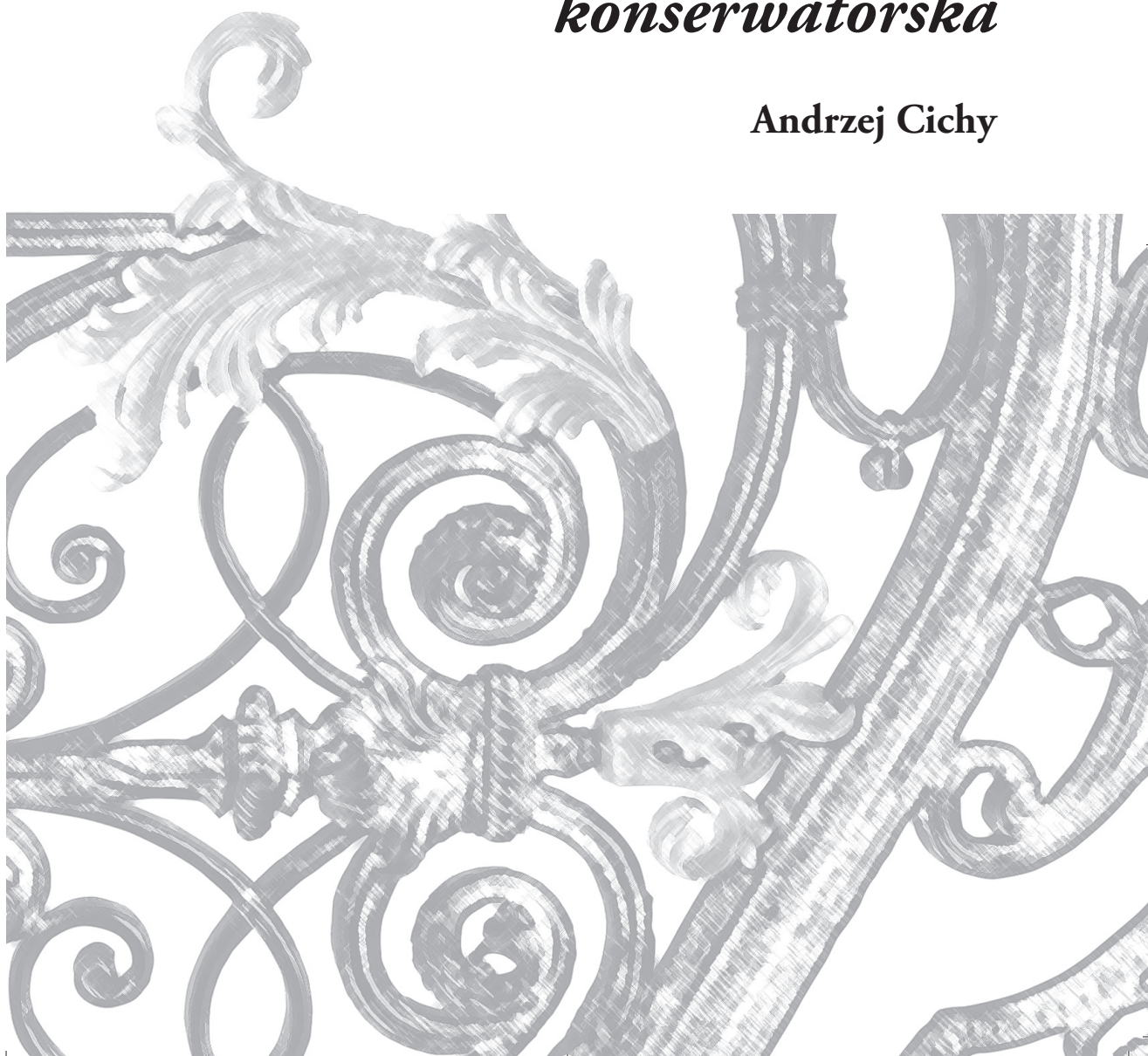
Trzebiatowski W., *Chemia nieorganiczna*, Warszawa 1978

Weber J., *Fosforowanie stali*, Warszawa 1956



*Zabytkowa stolarka drzwiowa  
– analiza konstrukcji,  
dekoracji i problematyka  
konserwatorska*

Andrzej Cichy







Drzwi, a także okna, to detal architektoniczny, ale jego znaczenie wykracza poza funkcję dekoracyjną przypisaną tym środkom architektonicznego wyrazu. Kształtuje on formę, wpływa na plastykę ściany, objaśnia układ przestrzenno-funkcjonalny, klasyfikuje funkcję budynku. Drzwi są detalem, który w każdym regionie wykształcił się jako pierwszy, w długotrwałym procesie zmian, o indywidualnym niekiedy przebiegu – odzwierciedlającym warunki gospodarcze, poziom techniczny rzemiosła, dostępność materiału. W wielu językach słowo *drzwi* posiada, oprócz znaczenia odnoszącego się w pierwszej kolejności do konstrukcji zamykającej otwór w ścianie, także bogaty zestaw pojęć symbolicznych, jakich nośnikiem są Drzwi Gnieźnieńskie, Drzwi do Raju czy Puerta del Perdón w Santiago de Compostela.

Genezę badań nad stolarką architektoniczną w Polsce datuje się od czwartej ćwierci XIX w., okresu krystalizowania się nowoczesnej teorii konserwacji. Na wartości zabytkowe tego detalu architektonicznego zwrócili uwagę artyści, architekci, historycy sztuki, etnografowie. Rysunki Matejki, Glogera i in.<sup>1</sup> utrwaliły wygląd wielu nieistniejących już w większości zabytków budownictwa drewnianego i rzemiosła stolarskiego Polski przedrozbiorowej. Działalność TMHiZK (od 1897 r.) i TOnPZSiK (od 1902 r.), a zwłaszcza TOnZP (prowadzona od 1906), miały m.in. na celu inwentaryzowanie zabytków architektury i związanej z nimi stolarki<sup>2</sup>. Przeważała dokumentacja fotograficzna. Pozyskane materiały, o pierwszorzędnym znaczeniu dla badań porównawczych czy historycznych, ukazywały przede wszystkim rozwiązania dekoracyjne awersu drzwi i oprawy architektonicznej otworu, dając podstawę do analizy konstrukcji tylko w oparciu o zewnętrzne

<sup>1</sup> Z. Gloger, *Budownictwo drzewne i wyroby z drzewa w dawnej Polsce*, Warszawa 2006 (reprint), s. 257-269.

<sup>2</sup> Towarzystwo Miłośników Historii i Zabytków Krakowa oraz Towarzystwo Opieki nad Polskimi Zabytkami Sztuki i Kultury prowadziły działalność inwentaryzacyjną, głównie na terenie Krakowa i Galicji. W ramach TOnPZSiK działali m.in. Jan Sas-Zubrzycki i Stanisław Tomkiewicz; P. Dettloff, *Działalność konserwatorska Towarzystwa Opieki nad Zabytkami Przeszłości*, [w:] *Polskie dziedzictwo kulturowe u progu niepodległości. Wokół Towarzystwa Opieki nad Zabytkami Przeszłości*, red. E. Manikowska, P. Jamski, Warszawa 2010, s. 127, 129, 142-146.

oznaki zastosowanych rozwiązań<sup>3</sup>, ale zapoczątkowały także działania zmierzające do ochrony tego detalu. W ogólnych zasadach postępowania konserwatorskiego, sformułowanych dla zabytków architektury w pierwszej polskiej *carta del restauro*, powiedziano m.in.: *Stan aktualny drzwi, okien i sprzętów, chociażby częściowo zmienionych, należy chronić*<sup>4</sup>. Systematyczną akcją inwentaryzacyjną kontynuowano, z różnym natężeniem, przez okres międzywojenny. Nie ustała ona nawet w latach okupacji niemieckiej. Z ducha tak pojmowanej troski o zabytki wyrosły działania konserwatorów i architektów wykonujących, w obliczu planów najeźdźcy zniszczenia materialnych pamiątek kultury polskiej, pomiary inwentaryzacyjne zabytków Starego Miasta w Warszawie (il. 1). Angażowano się nawet w ratowanie przed fizycznym unicestwieniem drzwi i okien z Zamku Królewskiego w Warszawie. Nieliczne przykłady ocalonej wówczas stolarki, świadczące w sprawie miastobójstwa na wystawie *Warszawa oskarża*, otwartej w Muzeum Narodowym w Warszawie w 1945 r., powróciły w latach 80. na swoje dawne miejsce w sali balowej i sypialni królewskiej odbudowanego zamku (il. 2)<sup>5</sup>.

Po II wojnie kontynuowano badania dawnych stolarek. Zagadnienie to zaczęto rozpatrywać w sposób naukowy, wykorzystując m.in. bogaty materiał badawczy pozyskany w akcji inwentaryzacyjnej. Zdzisław Mączyński przedstawił w zarysie historię rozwoju drzwi w Europie od starożytności po XIX w., opierając ją w przewadze na przykładach włoskich, francuskich i niemieckich, ale z licznymi odniesieniami do zabytków polskich. Analiza poruszyła zagadnienie różnic w budowie drzwi, rodzajów wykorzystywanych materiałów, technik wykonania okuć łączących, dominował jednak wątek formalno-stylowy zagadnienia<sup>6</sup>. Wielopłaszczyznowe badania zabytkowej stolarki architektonicznej w Polsce,

<sup>3</sup> Na uwagę zasługują prace inż. Alfreda Grotte, wykładowcy Szkoły Budowlanej w Poznaniu. W latach 1911-1919 prowadził on w ramach zajęć szkolnych, na niewielką wprawdzie skalę (zachowało się dwadzieścia kilka rysunków), inwentaryzację zabytkowych drzwi i okien na poznańskim Starym Mieście, zob.: J. Borowiński, *Zabytkowe okna i drzwi w Poznaniu*, Poznań 2005, s. 7.

<sup>4</sup> *Konferencja konserwatorska*, „Architekt”, 1909, nr 6, s. 109.

<sup>5</sup> S. Lorentz, *Co pozostało z zamku królewskiego w Warszawie*, „Kronika Warszawy”, 1970, nr 2, s. 96-97 i 100.

<sup>6</sup> Z. Mączyński, *Elementy i detale architektoniczne w rozwoju historycznym*, Warszawa 1956, s. 459-475. Autor wymienił konstrukcje biegunowe, deskowe (nazywając je niezależnie od rodzaju złącz w nich występujących – ciesielskimi) oraz płycinowe.

jako detalu wymagającego ochrony, rozpoczęto dopiero na UMK w Toruniu. Wieloletnie prace prowadzone przez prof. Jana Tajchmana i współpracowników dały podstawę do opracowania systematyki drzwi w zakresie konstrukcji i dekoracji – analizowanych jako zespół powiązanych ze sobą cech. Uporządkowano terminologię i przedstawiono problematykę konserwatorską, rozpisaną na etapy, od identyfikacji zabytkowego obiektu w zakresie budowy, wartości historycznej i estetycznej, stanu zachowania przez prace konserwatorskie, aż po działania profilaktyczne<sup>7</sup>. Inwentaryzacja drzwi jest wpisana w działalność dydaktyczno-naukową wielu innych uczelni. W Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, w ramach ćwiczeń z przedmiotu *Historia konstrukcji drewnianych i stolarki architektonicznej*, wykonywana była dokumentacja pomiarowo-rysunkowa drzwi, głównie z terenu Warszawy (il. 31-32 i 57).

Podjęto również prace nad ujednoczeniem terminologii, unifikacji cech konstrukcyjnych i wymiarowych (ograniczenie różnorodności), określenia właściwości eksploatacyjnych – w celu zastosowania do nowej stolarki architektonicznej produkowanej na skalę przemysłową<sup>8</sup>. Wyniki zostały ujęte w formie norm, z okresowo wprowadzanymi zmianami odzwierciedlającymi ciągły postęp w rozwoju tych detali<sup>9</sup>.

## Rodzaje konstrukcji drzwiowych

Według europejskiej normy z 2007 r. drzwi to *element budowlany do zamykania otworu w ścianie, który umożliwia dostęp lub przejście osób pieszych, i który w stanie zamkniętym może umożliwiać przepuszczanie światła*. Polska norma stwierdza lapidarnie, że jest to *ruchoma część ściany izolującej, umożliwiająca*

<sup>7</sup> J. Tajchman, *Drewniane drzwi zabytkowe na terenie Polski (systematyka i problematyka konserwatorska)*, „Ochrona Zabytków”, 1991, nr 4, 269-276; także J. Krawczyk, *Charakterystyczne cechy zabytkowej stolarki drzwiowej i jej problematyka konserwatorska*, [w:] *Architectura et historia*, red. M. Woźniak, Toruń 1999.

<sup>8</sup> Polski Komitet Normalizacyjny powołano w 1924 r., jako następcę Komitetu Technicznego przy Ministerstwie Przemysłu i Handlu, utworzonego w roku 1923.

<sup>9</sup> Dotyczą one konstrukcji produkowanych obecnie, choć o rodowodzie historycznym, ale mogą służyć jako punkt odniesienia w zakresie analizy wymiarów funkcjonalnych, w ekspertyzach technicznych oraz w ograniczonym zakresie przy projektowaniu nowych drzwi i okien.

*komunikację*<sup>10</sup>. Ta ruchoma część to skrzydło drzwiowe, rozwiązane w jednym z kilku systemów konstrukcyjnych, połączone ze ścianą w sposób umożliwiający ich ruch w płaszczyźnie pionowej bądź z drewnianą konstrukcją odrzwi na stałe osadzoną w otworze drzwiowym. Na terenie Polski, przez wieki rozwoju budownictwa drewnianego i murowanego, wykształciły się – bądź zostały zapożyczone i włączone w nurt rozwiązań tradycyjnych – cztery podstawowe rodzaje drewnianych konstrukcji drzwiowych:

- biegunowe,
- deskowe,
- ramowo-płycinowe,
- płytowe.

### Drzwi biegunowe

Ten typ drzwi charakterystyczny jest dla budownictwa drewnianego. Znamy je ze stanowisk archeologicznych (il. 3). Te odkryte w Biskupinie, w osadzie datowanej na VIII w. p.n.e., są jednocześnie najstarszymi drzwiami znalezionymi w Polsce<sup>11</sup>. Nieznane są przykłady zastosowania tej konstrukcji w architekturze murowanej<sup>12</sup>. W budownictwie ludowym stosowana była do końca XIX w., a w budynkach gospodarczych – jeszcze w początkach XX w. W konstrukcji tej taflę skrzydła tworzy kilka desek w układzie pionowym, połączonych między sobą listwami i niekiedy dodatkowo zastrzałami. Głównym elementem drzwi jest biegun – skrajna deska tafla, zazwyczaj grubsza od pozostałych, posiadająca w zakończeniach górą i dołem ukształtowane okrągłe czopy<sup>13</sup>. Czopy te są osadzone w gniazdach wyżłobionych w podwalinie i oczepie, wówczas skrzydła znajdują

<sup>10</sup> PN-EN 12519:2007, *Okna i drzwi – terminologia*; PN-B-91000: 1996, *Stolarka budowlana. Okna i drzwi. Terminologia*.

<sup>11</sup> T. Ważny, *Dendrochronologia Biskupina. Drewno archeologiczne źródłem informacji o przeszłości*, [w:] *Drewno archeologiczne. Badania i konserwacja. Symposium Biskupin – Wenecja, 22-24 czerwca 1999*, red. L. Babiński, Biskupin 1999, s. 305; ilustracja nr 2 pochodzi z: R. Barnycz-Gupieniec, *Studia nad drewnianym budownictwem w średniowiecznej Polsce na tle porównawczym*, Łowicz 2000, tab. XII.

<sup>12</sup> Mączyński, powołując się na Viollet-le-Duca, wspomina o występowaniu tej „prymitywnej” konstrukcji we Francji jeszcze w XII w., łącząc jej stosowanie z ogólnym regresem w budownictwie (w tym w będącym na jego usługach stolarstwie), wywołanym upadkiem państwa rzymskiego, zob. Z. Mączyński, *op. cit.*, s. 460, 462.

<sup>13</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 269.

się w świetle otworu drzwiowego (il. 4), lub w drewnianych jarzmach lub kantórkach przytwierdzonych od zewnątrz do powierzchni bocznych tych elementów konstrukcyjnych ściany, wówczas skrzydła osadzone są przed ścianą (il. 5-6). Na czopach tych, jak na zawiasach, obraca się skrzydło. Na wschodnich terenach Polski, na Roztoczu, spotkać można było odmianę drzwi biegunowych, w których dolny biegun skrzydeł zastąpiony jest krótkim czopem zakończonym soczewkowo, ukształtowanym w części brzeżnej deski biegunowej powyżej dolnej krawędzi tafli skrzydła. Czopy te wspierają się na drewnianych miseczkach – panewkach, osadzonych w słupach konstrukcyjnych ściany jako stojakach odrzwi (il. 7-8). Połączenie to jest rodzajem łożyska ślizgowego wzdłużnego i przenosi obciążenia ciężaru skrzydła drzwiowego w kierunku równoległym do osi biegunu. Panewki są wymienną częścią połączenia. Poprzez takie rozwiązanie zapewniono łatwe doprowadzenie środków smarnych zmniejszających tarcie i szybsze wysychanie czopów. Wyeliminowano tym samym zagrożenia długotrwałym zawilgoceniem wodą opadową (typowe dla „klasycznej” konstrukcji biegunowej), powodujące szybsze zużycie mechaniczne dolnego biegunu, także w wyniku biodegradacji drewna. W tej odmianie konstrukcji bieguny i ujmujące je jarzma oraz panewki osadzone są przed ścianą, tak jak i skrzydła drzwiowe.

### Drzwi deskowe

W konstrukcji tej tafle skrzydła drzwiowego tworzą deski zestawione w układzie pionowym na styk. Sposób połączenia desek decyduje o odmianie tej konstrukcji.

Wyróżniamy:

- **drzwi deskowe** – w których deski stanowią podkład pod różnego typu dekorację. Dekoracja ta, przybita do płaszczyzny desek, spina je w jedną tafle, stając się tym samym elementem konstrukcyjnym. Należały do niej m.in. okucia łączące (il. 9). Do rzadkości należą drzwi wykonane z jednej szerokiej deski<sup>14</sup>. W nieistniejącym już kościele w Olbierzowicach, wyróżniającym się m.in. wyjątkowo dużymi rozmiarami elementów konstrukcyjnych ścian, skrzydło drzwi

<sup>14</sup> *Ibidem*, s. 273.

bocznych wyciosano toporem z jednej dębowej deski o szerokości 110 cm<sup>15</sup>. Rolę łącznika, w tym przypadku tylko z odrzwiami, pełniły zawiasy (il. 10).

- **drzwi deskowo listwowe** – w konstrukcji tej deski łączone są poziomymi listwami, przytwierdzonymi do nich za pomocą kołków lub gwoździ<sup>16</sup>. Mimo wady konstrukcyjnej (opuszczanie się skrzydeł), były często stosowane w większych budynkach gospodarczych (il. 11). Sporadycznie spotyka się je także w budynkach mieszkalnych i obiektach sakralnych, ale są to z reguły drzwi jednoskrzydłowe, o niewielkiej szerokości (il. 12-13).
- **drzwi deskowe listwowo-zastrzałowe** – konstrukcja, w której między poziome listwy wprowadzano zastrzał w układzie skośnym, usztywniający wzdłużnie taflę skrzydła. Rozwiązanie to skutecznie zabezpieczało drzwi przed opuszczaniem i decydowało o popularności tej prostej konstrukcji, spotykanej w budynkach gospodarczych na wsi także w drugiej połowie XX w.<sup>17</sup> (il. 14-15).
- **drzwi deskowo-szpungowe** (spągowe) – konstrukcja, w której deski łączone są drewnianymi zbieżnymi listwami o przekroju trapezowym, tzw. szpungami<sup>18</sup>. Każda z listew wpuszczona jest na głębokość około 1/3 swej grubości w gniazdo wyżłobione w skrzydle, o kształcie zgodnym z wymiarami listew tworząc połączenie stykowe, ale bez kleju. Dodatkowe łączniki w postaci kołków lub gwoździ stosowane były przede wszystkim w budownictwie wiejskim (il. 16-19). W architekturze miast tego rodzaju wzmocnienia występują sporadycznie<sup>19</sup> (il. 20). Złącza szpungowe zapobiegały paczeniu się desek i zwiśnięciu skrzydła

<sup>15</sup> R. Brykowski, *Drewniana architektura kościelna w Małopolsce XV wieku*, Wrocław 1981. Przeważnie jednak drzwi zrobione z jednej deski miały niewielką szerokość, co warunkowane było dostępnymi narzędziami i poziomem techniki obróbki drewna. We wczesnym okresie rozwoju budownictwa w Polsce mniejsze gabarytowo asortymenty drewna budowlanego, w tym deski, pozyskiwano przez rozłupywanie i ociosywanie drewna. Skrzydła drzwiowe znalezione we wczesnośredniowiecznym Ostrówku opolskim (k. X-XII w.) wykonano z desek łupanych – dranic m.in. o szerokości 40 centymetrów.

<sup>16</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 273.

<sup>17</sup> *Ibidem*, s. 273.

<sup>18</sup> *Ibidem*.

<sup>19</sup> Nie stosowano tego rozwiązania ze względu na dodatkowe usztywnienie tafla za pomocą dekoracyjnego opierzenia awersu, z reguły przybijanego do podkładu deskowego. Jednocześnie stolarka drzwiowa w miastach wyróżniała się większą dokładnością wykonania. Złącza szpungowe należą w tego typu konstrukcjach do połączeń rozbieralnych – ruchomych. Odstępstwem od zasady rozbieralnej budowy złącza szpungowego są narożne połączenia (w najstarszych konstrukcjach ramowo-płycinowych drzwi), dodatkowo klejone i kołkowane.

umożliwiając jednocześnie pracę drewna, a w przypadku rozluźnienia się połączenia, spowodowanego skurczem drewna i intensywnym użytkowaniem – ponowne jego usztywnienie przez głębsze wsunięcie szpungi. Zależnie od wysokości i kształtu drzwi listwy szpungowe osadzone były w dwóch, trzech i czterech poziomach w układzie leżącym, a w przypadku drzwi zamkniętych półłukiem – również skośnym, tylko na wysokości łuku, ale rozwiązanie to spotykamy rzadko (il. 20). Konstrukcja ta należy do najpopularniejszych rozwiązań stolarek drzwiowych. Stosowana była na obszarze Polski od XIII do końca XIX w., zarówno w budownictwie murowanym, jak i drewnianym, w architekturze świeckiej i sakralnej, a w wiejskich budynkach gospodarczych nawet w początkach XX w. (il. 21). O jej popularności decydowała prostota konstrukcji, a zarazem trwałość zastosowanych połączeń, opartych o złącza stykowe bezklejowe.

- **drzwi deskowe z listwą czołową** – konstrukcja ta powstaje przez połączenie desek z listwą montowaną w ich zakończeniach za pomocą złącza czopowego przelotowego, wzmocnionego kołkami<sup>20</sup>. Płaskie czopy z odsadzką ukształtowane są w zakończeniach desek brzeżnych, a gniazda w listwie. Deski pośrednie połączone są z listwą złączem wpustowo-wypustowym. Konstrukcja ta, znana także w meblarstwie, stosowana była rzadko. Najstarsze przykłady jej użycia pochodzą z XV w. Spotyka się ją sporadycznie także w początkach XX w. – w tej konstrukcji rozwiązywane były m.in. okiennice drzwi okiennych (il. 22-24).
- **drzwi zdwojone** – konstrukcja ta złożona jest z dwóch warstw desek ustawionych względem siebie pod kątem 90° (jedna w układzie pionowym, a druga poziomym), połączonych między sobą za pomocą gwoździ. Znana była już w późnym gotyku, stosowano ją również w czasach nowożytnych. Należała jednak do rozwiązań występujących w dawnej stolarce drzwiowej rzadko<sup>21</sup> (il. 25). Są jednak podstawy, by przypuszczać, że przynajmniej na Pomorzu Gdańskim mogła być konstrukcją używaną w szerszym zakresie. Z XVI w., a być może nawet z XV, pochodzi zespół jednoskrzydłowych drzwi dawnego przedbramia ulicy Długiej w Gdańsku. Wszystkie drzwi wykonano z drewna dębowego,

<sup>20</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 273.

<sup>21</sup> *Ibidem*.

podstawowego materiału wykorzystywanego na okna i drzwi. Deskowanie awersu ma układ pionowy, składają się na nie dwie lub trzy deski, a deskowanie poziome pokrywa całą powierzchnię tafli bądź jej większą część. Gwoździe łączące deski, o zróżnicowanej wielkości i kształcie główek, mają we wszystkich obiektach układ dekoracyjny. W tej konstrukcji wykonano niektóre drzwi w opactwie oliwskim, w tym drzwi główne do kościoła. Badania prowadzone w Gdańsku przez Rollenhagena w latach 1910-15 wykazały, że w konstrukcji zdwojonej, obok ramowo płycinowej oraz innych konstrukcji deskowych, rozwiązywane były także drzwi wewnętrzne gotyckich i renesansowych kamienic mieszczańskich. W pierwszej tercji XX w. obserwujemy w budownictwie wiejskim wzrost zainteresowania drzwiami deskowymi zdwojonymi, nazywanymi wówczas klepkowymi, jako konstrukcją odporną na wypaczenia tafli skrzydła, a jednocześnie szczelną (deski łączono na nakładkę) i trwałą. Z tych powodów stosowano ją często na drzwi zewnętrzne i wrota<sup>22</sup>.

### Drzwi ramowo-płycinowe

Konstrukcja ramowo-płycinowa powstaje z połączenia ramy i płycin wypełniających pola utworzone przez te ramiaki. Płycina osadzona jest we wpustach wyrobionych po obwodzie w wąskich płaszczyznach ramiaków od strony wewnętrznej lub ukształtowanych przez listwy nakładane obustronnie na krawędzie wewnętrzne ramiaków. W rowki te płycina jest wsuwana na lekki wcisk, co umożliwiała pracę drewna przy jednoczesnym zabezpieczeniu przed paczeniem. Wyjątkowo stosowano w tym celu dodatkowe usztywnienie płycin szpungą. Konstrukcja ta, znana we Francji już w końcu XIV w., w Polsce pojawia się dopiero przy końcu wieku XV, stosowana sporadycznie jest jeszcze w ciągu kolejnego stulecia. Rozwiązaniem popularnym staje się w XVII w. (najczęściej w drzwiach wewnętrznych), a dominującym – dopiero w wieku XIX (także w drzwiach zewnętrznych). W okresie tym możemy prześledzić rozwój omawianej konstrukcji. W najstarszych stolarkach ramowo-płycinowych ramiaki łączone były na narożach złączem

<sup>22</sup> O. Rollenhagen, *Untersuchung und Beschreibung der Danziger Bürgerhäuser mit besonderer Darstellung der Bauten aus der Zeit der Gotik bis zur Spätrenaissance*, Marburg-Gdańsk 2008, s. 161-162; S. Turczynowicz, *Budowle wiejskie. Budynki wiejskie, drogi, mosty*, [w:] *Budownictwo wiejskie*, t. 3, Warszawa 1922.



szpungowym. Szpungi o dużej zbieżności czopa ukształtowane są w zakończeniach ramiaków poziomych i wpuszczone w odkryte gniazda ramiaków pionowych. Złącze jest wzmocnione kołkami<sup>23</sup> (il. 26). Z czasem czop traci charakterystyczną dla szpungi wyraźną zbieżność, zachowując przekrój trapezowy (il. 27). Ten rodzaj otwartego złącza, przechodzącego także przez całą szerokość ramiaków, utrzymuje się na Dolnym Śląsku jeszcze w XVIII w. W następstwie dalszego rozwoju konstrukcji stosowane jest złącze czopowe kryte, również z kołkowaniem, a w końcówce XVI w. ramiaki łączone są już złączem czopowym przelotowym z odsadzką i klinami, popularnym do chwili obecnej (il. 28-30).

Budowa części i podzespołów, z których złożone są skrzydła i odrzwia, również ulega przeobrażeniom. Wpływ na to miało przede wszystkim zmechanizowanie obróbki drewna na obrabiarkach, zapewniające powtarzalność wymiarową gotowych wyrobów i dostęp do materiałów wstępnie sformatowanych na obrabiarkach, które były potem wykorzystywane w dalszych etapach produkcji drzwi. Od trzeciej tercji wieku XIX w coraz szerszym użyciu są strugarki wyrówniarki, grubościówki, pilarki stolarskie wzdłużne, a nieliczne przedsiębiorstwa posługują się już frezarkami do drewna. W drzwiach pochodzących z tego okresu, a wykonanych w konstrukcji ramowo-płycinowej, sosnowe ramy skrzydeł, elementy ościeżnic i krosien bywają oklejane z widocznych stron cienkimi deseczkami (o grubości około 10 mm) i listwami, wykonanymi z drewna dębu wysokiej klasy (bez wad anatomicznych budowy), o odpowiednio dobranym rysunku usłojenia (il. 31-32). Zwłaszcza ślēmiona drzwi – dzięki konstrukcji, na którą niekiedy składało się kilkanaście części – mogły przybierać bardzo rozbudowane architektoniczne formy, imitujące belkowanie.

Rozwiązaniami wykraczającymi poza przedstawioną systematykę są drzwi o mieszanej konstrukcji, w których w jednym obiekcie zastosowano rozwiązania charakterystyczne dla dwóch typów konstrukcji. Ta dwoistość konstrukcyjna występuje we wrotach – drzwiach osadzanych w przejazdach bramnych, wyróżniających się dużymi wymiarami skrzydeł, szczególnie szerokością<sup>24</sup>. W warszawskim przykładzie tego typu stolarki jedno skrzydło wykonane jest w konstrukcji

<sup>23</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 273.

<sup>24</sup> Norma PN-B-91000: 1996, *Stolarka budowlana. Okna i drzwi. Terminologia*.

deskowo-szpungowej, a drugie – w części znajdującej się nad ruchomą furtką – w konstrukcji ramowo-płycinowej, ale imitującej rozwiązania charakterystyczne dla konstrukcji deskowo-szpungowej (il. 33). Ramę utworzyły boczne deski skrzydła, połączone szerokimi ramiakami w układzie poziomym (dolny) i skośnym (górnym) z deskowym wypełnieniem. Rozwiązanie takie mogło być stosowane w skrzydłach z furtką. W drzwiach deskowo-szpungowych bez furtki zastosowanie konstrukcji ramowej pozwalało na ukształtowanie w płaszczyźnie skrzydła przezroczca (il. 34). Budowa ramy i jej połączenie z konstrukcją deskową zależały wówczas od kształtu skrzydeł – prostokątnych lub zamkniętych półłukiem. W drzwiach zamkniętych półłukiem ramę budowano jako częściowo samodzielny podzespół, stojący na konstrukcji deskowej. Ramiak poziomy (leżący na czołach desek części skrzydła rozwiązanej w konstrukcji deskowej) oraz cyrkłowy połączono złączem czopowym przelotowym z ramiakiem pionowym, stanowiącym brzeźną wewnętrzną deskę skrzydeł, przedłużoną ku górze na wysokość równą promieniowi łuku. Pełne usztywnienie powstałych ram zapewniły metalowe płaskowniki. Rozwiązania powyższe, według obecnego stanu badań, były rzadko stosowane i najpewniej nie są też jedynymi.

## Drzwi płytowe

Konstrukcję płytową (zwaną także gładką) tworzy rama wypełniona listewkami, która oklejona jest obustronnie cienkimi deseczkami (deszczynami), najczęściej o grubości od 6 do 10 mm (rozwiązanie stosowane głównie w drzwiach zewnętrznych), płytą pilśniową twardą lub sklejką. Rama jest więc podzespołem niewidocznym, w przeciwieństwie do konstrukcji ramowo-płycinowych. Wewnętrzna budowa zależy od sposobu opracowania płaszczyzny tafli skrzydła – czy są to drzwi pełne czy z prześwitem i od lokalizacji – drzwi zewnętrzne bądź wewnętrzno-mieszkańcowe. Ramiaki pionowe połączone są z ramiakami poziomymi, w tym także z pośrednimi, pełniącymi rolę żeber, złączem czopowym (najczęściej nieprzelotowym krytym) bądź złączem wpustowo-wypustowym. Wypusty ukształtowane są na czołach ramiaków poziomych, a rowki na wąskich płaszczyznach ramiaków pionowych i ewentualnie poziomych. Pola utworzone przez ramiaki wypełnione są deskami (szczelnie) bądź listewkami w odstępach szerokości ok. 25-30 mm, a niekiedy i większej, osadzonymi w układzie pionowym

lub poziomym. Wypełnienie zlicowane z ramiakami tworzy podkład pod gładkie poszycie (il. 38 i 79). Drzwi płytowe pojawiają się w latach 20. XX w. i stanowią podstawowy typ konstrukcji drzwi, głównie wewnętrznych do mieszkań, występujący w architekturze modernistycznej okresu międzywojennego.

## Sposoby dekorowania drzwi deskowych

### *Obijanie żelaznymi elementami*

W celu uzyskania tego rodzaju dekoracji stosowano gwoździe, zawiasy, płaskowniki, blachy, łącząc także te materiały ze sobą. Spełniały one jednocześnie funkcję konstrukcyjną. Obijanie tafli skrzydeł kutymi gwoździami o dużych główkach (tzw. główkami) należało do powszechnych rozwiązań stosowanych aż po koniec wieku XIX. Gwoździe przybijano w uporządkowany sposób w poziomych, pionowych bądź skośnych liniach (przesunięcie poszczególnych warstw względem siebie o ½ podziałki) (il. 25), komponując je niekiedy w formie krzyża. Główki gwoździ ozdabiano gwiazdkami, krzyżykami, nadawano kształt rozetek, stożków, montowano na blaszanych wielolistnych podkładkach<sup>25</sup> (il. 39).

Zawiasy, służące w pierwszej kolejności do połączenia desek w jeden zespół i zawieszenia skrzydła w odrzwiach, stanowiły niekiedy, wraz z okuciami zamykającymi, jedyną dekorację awersu skrzydła. Rozbudowane kompozycje o motywach geometrycznych, roślinnych (najczęściej były to gałązki zakończone rozetkami) pokrywały całą szerokość skrzydła (il. 40-42). Dekorowano nimi również stronę wewnętrzną skrzydeł drzwiowych, gdy awers oddany był pod inny rodzaj dekoracji.

Płaskowniki przybijano najczęściej na podkładzie z kawałków blach, ale spotyka się rozwiązania z widocznym deskowaniem (il. 43). Miały one układ romboidalny, rzadziej prostokątny. W pola przez nie utworzone wprowadzano gładkie blachy, wycinane rozety, lilie, monogramy oraz stylizowane motywy zoomorficzne, wykonane w technice tłoczenia (il. 44-46). W sztuce późnego baroku płaskowniki biegną także krzywoliniowo (ornament wstęgowo-cęgowy; il. 46). Wzmacnianie i dekorowanie drzwi elementami żelaznymi stosowano od gotyku

<sup>25</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 273.

do baroku, głównie na obszarze południowej Polski. W Krakowie do początku XVIII w. było ono niemal jedynym rozwiązaniem<sup>26</sup>.

### ***Opierzenie drewnianymi kratownicami***

Dekorowanie drewnianymi kratownicami stosowano w XIV i XV w., głównie na obszarze Polski północnej. W pierwszej połowie XVI w. sposób ten zanika, by powrócić w XIX w. Profilowane listwy przybijano najczęściej w układzie romboidalnym, rzadziej prostokątnym. W XV stuleciu pola wydzielone przez listwy wypełniano czteroliściem<sup>27</sup> (il. 47-48).

### ***Opierzenie dekoracją pseudopłycinową i płycinową***

Konstrukcję ramowo-płycinową imitowano za pomocą drewnianych listwek nabijanych na podkład z desek, w układzie powtarzającym kształt i liczbę płycin (il. 49). Rozwiązanie to, popularne w Polsce w XVIII w., można spotkać aż po wiek XX, także w budownictwie ludowym.

Do podkładu z desek, najczęściej rozwiązanego w konstrukcji deskowo-szpungowej, przybijano również ramy wypełnione płycinami (il. 50-51) bądź tylko ramy, montując jednocześnie w wydzielonych przez ramiaki polach (na widocznym podkładzie deskowym) lustra, imitując płyliny (il. 52). Najstarsze przykłady tego sposobu dekorowania awersu drzwi pochodzą z XVI w.<sup>28</sup> i spotykane są jeszcze w początku XX w. (w budownictwie wiejskim).

### ***Opierzenie deskami***

Opierzenie (szalowanie) deskami stosowano na drzwiach zewnętrznych. Deski o ostrym kancie, o przekroju trapezowym lub profilowanych krawędziach (rozwiązanie podstawowe), przybijano z reguły na prawej, zewnętrznej stronie skrzydła<sup>29</sup>. Obustronne opierzenie należy do rzadkości (il. 57). Deskowaniu, z ramą lub bez, nadawano najczęściej układ skośny – w jodełkę (w tym

<sup>26</sup> *Ibidem.*

<sup>27</sup> *Ibidem.*

<sup>28</sup> *Ibidem.*

<sup>29</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 273-275.

odwróconą) lub romby, sporadycznie pionowy lub poziomy, imitowano nimi także żaluzje oraz konstrukcje ramowo-płycinowe (il. 53-59). Był to najbardziej popularny sposób dekorowania drzwi w czasach nowożytnych, trwający w takiej intensywności aż po koniec XIX w. Występował zarówno w architekturze murowanej, jak i drewnianej. Najdłużej utrzymywał się w budownictwie wiejskim i małomiasteczkowym, na terenach położonych na wschód od linii Wisły. Zwłaszcza na Kurpiach, wschodnim Mazowszu i północnym Podlasiu zdobniczość drzwi cechuje wyjątkowe bogactwo rozwiązań kompozycyjnych. Krótkie deseczki „zamykano” w małych prostokątnych, kwadratowych lub trójkątnych polach, komponując z nich układy promieniste na całej powierzchni skrzydła bądź w górnej jego części, łącząc je także z motywami rombu czy jodełek<sup>30</sup>.

W okresie tym deski ozdobnego opierzenia miały na krawędzi najczęściej profil simowy, natomiast fazowanie stosowano sporadycznie. W drugiej połowie XIX w. pojawiają się profile półwałkowe (także w wariacie z półwałkiem i obustronną fazą lub fazą na jednej krawędzi) stosowane równolegle z simowymi. Okres międzywojenny XX stulecia to dominacja profili z półwałkiem i zanik profili simowych (il. 60-61).

### ***Wycinanie pseudopłycin***

Konstrukcję ramowo-płycinową imitowano poprzez wycinanie płycin w płaszczyźnie skrzydła. Sposób ten, charakterystyczny dla budownictwa wiejskiego i małomiasteczkowego, znamy ze stolarek XVIII- i XIX-wiecznych<sup>31</sup> (il. 62).

## **Sposoby dekorowania drzwi deskowych i ramowo-płycinowych**

### ***Opierzenie dekoracją architektoniczną***

Składały się na nią elementy i detale architektoniczne stosowane w artykulacji ściany: kolumny, pilastry, postumenty, tympanony, elementy belkowania z ornamentami w nich występującymi, naczółki, nisze i in. Stolarki zewnętrzne,

<sup>30</sup> T. Czerwiński, *Budownictwo ludowe w Polsce. Ocalić od zapomnienia*, Warszawa 2006, s. 34, 240, 244, 248.

<sup>31</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 275.

związane stylistycznie z architekturą fasady, miały charakter monumentalny, niejednokrotnie stanowiły – wraz z oprawą dekoracyjną otworu drzwiowego – główny element kompozycyjny ściany, podkreślający rangę budynku bądź pomieszczenia, do którego prowadziły drzwi (il. 63-65). Ten rodzaj dekoracji pojawił się w Polsce najprawdopodobniej już w gotyku, stosowany był powszechnie przez wszystkie okresy stylowe, aż po historyzm drugiej połowy XIX w., w tym przede wszystkim neorenesans i neobarok (il. 65). W dobie renesansu awersy drzwi przypominają fasady budynków, w czasach późnego baroku formy architektoniczne komponowane są atektonicznie, klasycyzm – to uspokojenie formy<sup>32</sup>.

### ***Opracowania snycerskie***

Występowały pod postacią płaskorzeźby kształtowanej w płaszczyźnie skrzydła (il. 66-69) bądź jako elementy aplikowane, m.in. w formie ornamentów, bardzo często w powiązaniu z innymi rodzajami dekoracji, zwłaszcza z architektoniczną. Spotyka się je we wszystkich okresach stylowych; w drzwiach renesansowych i barokowych ten rodzaj dekoracji wyróżnia się bogactwem rozwiązań formalnych. Przełom XIX i XX w. to krótkotrwały powrót tej dekoracji, zwłaszcza na stolarki secesyjnej<sup>33</sup> (il. 69). Stosowano relief o różnym stopniu wypukłości oraz wklęsłość, opracowując w tych technikach wybrane elementy awersu skrzydła bądź całą jego płaszczyznę.

## **Sposoby dekorowania drzwi ramowo-płycinowych**

### ***Podział na płyciny***

Liczba płycin, ich kształt i układ w płaszczyźnie skrzydła to podstawowe środki decydujące o wyrazie plastycznym drzwi ramowo-płycinowych. Dla późnego gotyku typowe były drzwi czteropłycinowe, w renesansie powszechnie stosowano podział dwupłycinowy, o równych lub prawie równych płycinach, utrzymujący się jako podstawowy podział aż po drugą połowę XIX w. Około 1700 r. popularność zyskują drzwi jednopłycinowe, a w okresie rokoka

<sup>32</sup> *Ibidem.*

<sup>33</sup> *Ibidem.*

– wariant drzwi dwupłycinowych (jednak z górną płytą zdecydowanie większą), stosowanych aż do początku XX w. W klasycyzmie, oprócz wyżej przedstawionych podziałów, najczęściej stosowano drzwi o trzech płytach, przeważnie różnej wielkości<sup>34</sup>.

### ***Opracowanie krawędzi ram oraz luster płyt***

Kształtowanie profili bądź faz na krawędziach ram od strony płyt jest typowe dla drzwi późnogotyckich, wczesnorenesansowych, rokokowych i klasycystycznych. W stolarkach neogotyckich krawędzie są także fazowane, z zakończeniami w formie spływu ostrołukowego. W XVIII i XIX w. płyty ozdabiano tzw. lustrem, z zasady umieszczonym centralnie<sup>35</sup> (il. 28-30B, 50-51). Lustra, wykonane z cienkich deseczek, przyklejano do deskowego podkładu (il. 31b i 32c). Stosowano również technikę kształtowania luster w płytach poprzez obróbkę ręczną lub maszynową powierzchni brzożnych deski (tzw. plątowanie). Wyrobione wówczas płatki, płaskie lub skośne, „wydobywały” lustro z płaszczyzny (il. 51). Sposób dekorowania krawędzi zależał od grubości luster. Krawędzie luster profilowano lub ozdabiano listwami profilowanymi – w przypadku luster mocno wysuniętych. Lustra cienkie posiadały z zasady ostry kant (il. 71).

### ***Przykrywanie styków ram i płyt***

Przykrywanie krawędzi ram na styku z płytami wykonywano za pomocą profilowanych listew zwanych dawniej prętwinami (il. 31B i 32B-C). Ten sposób dekorowania jest typowy dla późnego renesansu, baroku oraz historyzujących stolarek z drugiej połowy XIX w.<sup>36</sup> Listwy montowano do ram z reguły za pomocą kołków lub gwoździ. Spotyka się także, w drzwiach z XIX/XX w. wewnętrznych, połączenie klejowe listew z ramą, z wykorzystaniem gwoździ jako łączników montażowych. Listwy zazwyczaj nieznacznie nachodziły na ramy, konturując płyty.

<sup>34</sup> *Ibidem.*

<sup>35</sup> *Ibidem.*

<sup>36</sup> *Ibidem.*

### ***Nakładanie elementów gotowych***

W XIX w. do dekorowania awersu skrzydeł drzwiowych wykorzystywano gotowe elementy wykonywane seryjnie z białego metalu<sup>37</sup>, drewna lub mosiądzu (il. 71). W technice odlewania wykonywano najczęściej głowice, rozety, gałki i długie listwy z ornamentem ciągłym (il. 70). Z drewna wykonywano półwałki oraz – w technice toczenia – gałki, profilowane pierścienie czy sterczynki<sup>38</sup> (il. 71). Materiały te wykorzystywano w dużym asortymencie wzorów części na terenach Polski północno-zachodniej. W Toruniu drzwi z drugiej połowy XIX w. z tym rodzajem dekoracji jeszcze dzisiaj nie należą do rzadkości. W technice tej wykonywano ww. elementy również jednostkowo. Takie rozwiązania z użyciem elementów drewnianych można spotkać także w konstrukcjach deskowych (il. 72).

### ***Intarsjowanie***

Technika ozdabiania powierzchni drewnianych innymi gatunkami drewna i materiałami, znana w Egipcie, w antycznej Grecji i w Rzymie, zaczęła być stosowana w Europie od końca XIV w. i na stałe zdomowała się w architekturze monumentalnej wnętrz pałacowych i kościelnych – pod postacią elementów wyposażenia i wystroju (drzwi w Palazzo Ducale w Urbino we Włoszech wykonał w latach 1479-82 Baccio Pontelli)<sup>39</sup>. Do Polski mogła dotrzeć nie później niż około połowy XVI w. Pochodzący z Nysy Jorg Szwarz, od 1531 r. czynny na Wawelu jako stolarz królewski, do początku lat 60. XVI w. posiadał już w swoim dorobku m.in. dziewięć par drzwi intarsjowanych wykonanych dla zamku do *pokojów pałacu Króla J.Mci*<sup>40</sup>. O poziomie stolarstwa krakowskiego i stopniu opanowania techniki intarsji świadczą drzwi wykonane w 1593 r. przez Piotra Kalinę do Izby Pańskiej ratusza krakowskiego (il. 73). Intarsję stosowano do początku XX w., głównie w drzwiach wewnętrznych, a w drzwiach zewnętrznych – sporadycznie (il. 74-75).

<sup>37</sup> Jest to stop na bazie cynowo-ołowianej z dodatkiem antymonu i miedzi. Spotyka się także określenie *szajsmetal*.

<sup>38</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 275.

<sup>39</sup> Z. Mączyński, *op. cit.*, s. 468 i 470.

<sup>40</sup> M. Wrede, *Królewscy stolarze. Ludzie i narzędzia w służbie Jagiellonów*, „Mówią Wieki”, 1995, nr 11, s. 30.



### ***Opracowanie prześwitów***

Prześwity wykonywano w płaszczyźnie skrzydeł drzwiowych w celu doprowadzenia światła i ukazania wnętrza pomieszczeń. Są charakterystyczne dla drzwi ramowo-płycinowych, ale spotyka się je – chociaż rzadko – także w drzwiach deskowych (il. 76). Prześwity dzielono szczeblinami, wypełniano kratami, niekiedy o bardzo ozdobnej formie (il. 77), szybami (w tym trawionymi i barwionymi) (il. 35-38), witrażami (il. 78), łącząc te rodzaje wypełnień ze sobą. Drzwi z kratą w prześwicie nazywamy ażurowymi, z szybą – szklonymi. W czasach nowożytnych, aż do XIX w., drzwi szklone stosowane są sporadycznie i tylko we wnętrzach. W drzwiach zewnętrznych przeszklenie, zazwyczaj z kratą, pojawia się w dobie klasycyzmu, upowszechnia się w drugiej połowie XIX w.<sup>41</sup>, stanowi także podstawowe rozwiązanie dekoracyjne w architekturze modernistycznej.

### **Problematyka konserwatorska**

Oryginalne stolarki zachowane w zabytkach architektury posiadają charakter zabytkowy. Prawda ta odnosi się tak do drzwi o wielowiekowym rodowodzie, jak i do drzwi w zabytkach architektury modernistycznej bądź socrealistycznej, wykonanych w technologii przemysłowej (il. 79-80). Drzwi takie są zabytkami w przypadkach jednostkowych – wrota, drzwi do pomieszczeń reprezentacyjnych, na klatkę schodową, jak i w zespole – drzwi do mieszkań. Przystępując do sporządzenia projektu prac budowlano-konserwatorskich w zabytkach architektury, obejmującego swoim zakresem także stolarkę architektoniczną, **należy w pierwszej kolejności zabiegać o zachowanie, konserwację i pozostawienie oryginalnych drzwi *in situ***<sup>42</sup>. Argumenty przemawiające za jej ochroną oraz informacje niezbędne do prawidłowego przeprowadzenia prac konserwatorskich, restauracji, renowacji bądź – w ostateczności – uzasadnionej wymiany drzwi można pozyskać realizując następujące etapy procesu konserwatorskiego:

<sup>41</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 275.

<sup>42</sup> *Ibidem*, s. 277.

- **Dokumentacja fotograficzna, pomiarowo-rysunkowa oraz opisowa.** Należy sporządzić ją w pierwszej kolejności dla stolarek, którym zagraża wymiana, reprezentowanych jednostkowo. Rysunki, widoki w podziałce 1:10 i przekroje w podziałce 1:1 winny odwzorować miejsce i sposób osadzenia drzwi w otworze, formę drzwi (w tym profile, ornament, okucia – zawsze w podziałce 1:1), jak i ich budowę<sup>43</sup>, zarówno na poziomie głównych cech konstrukcyjnych, identyfikujących zastosowany typ bądź typy konstrukcji, jak i złożonej budowy podzespołów oraz poszczególnych części, z jakich składają się skrzydła i odrzwia. Wymagane jest także rozpoznanie rodzajów materiałów użytych w drzwiach oraz występujących w oprawie otworu drzwiowego (bardzo miękkie oraz miękkie gatunki, takie jak drewno świerkowe, sosnowe, modrzewiowe itd., oznaczamy w przekrojach cienką pojedynczą linią; średnio twarde, tj. drewno dębowe – podwójną). Rysunek powinien pokazać stan zachowania obiektu (zakres ubytków) w chwili inwentaryzacji, a także – na ile jest to możliwe – odtworzyć jego wygląd pierwotny sprzed przekształceń lub zniszczenia, wyróżniając uzupełnione partie drzwi linią przerywaną. Deformacje kształtu, jako wynik opuszczenia się skrzydeł czy rozklejenia połączeń, wytarte i obite krawędzie itp., należy utrwalić w dokumentacji fotograficznej. Materiały dekoracyjne, takie jak cienkie forniry (użyte także w intarsji) oraz farby i lakiery, które ze względu na zbyt małą grubość nie mogą być ukazane w podziałce 1:1, opisujemy. Szczegółowe informacje dotyczące budowy warstw dekoracyjnych i charakterystyki użytych materiałów, których na etapie badań makroskopowych nie jesteśmy w stanie pozyskać, należy włączyć w szczegółowe badania stratygraficzne. Sporządzoną dokumentację należy archiwizować i w miarę potrzeby udostępniać.
- **Konieczne jest przeprowadzenie analizy historycznej.** W oparciu o materiały ikonograficzne oraz badania warstw stratygraficznych i rozwiązań konstrukcyjnych, w czym pomocna jest inwentaryzacja, należy podjąć próbę odtworzenia pierwotnego wyglądu drzwi, w tym ich kolorystyki.
- **Należy przeprowadzić ocenę stanu zachowania i ustalić przyczyny zniszczenia.**

---

<sup>43</sup> *Ibidem.*

czeń (tzw. analiza techniczna)<sup>44</sup>. Zniszczenie bądź uszkodzenie drzwi może być spowodowane nie tylko długotrwałym użytkowaniem, dewastacją, źle wykonanymi naprawami lub całkowitym ich brakiem, ale także istnieniem w badanym obiekcie rozwiązań obciążonych tzw. błędem konstrukcyjnym.

- **Zabytkoznawcza analiza wartościująca** polega na rozpoznaniu wartości historycznych, estetycznych (artystycznych) i użytkowych<sup>45</sup>. Wartościowanie jest bodaj najsilniejszą kartą, którą w grze o ochronę zabytkowych stolarek architektonicznych możemy się posłużyć. Jej siła przetargowa zależy w dużej mierze od wnikliwości, z jaką podejmiemy do rozpoznania badanego obiektu. Wartościowanie ma wyjątkowe znaczenie dla zabytków, przy ocenie których użytkownicy, inwestor przywołują tylko prawo budowlane i normy określające parametry użytkowe w zakresie wymiarów gabarytowych, kierunku otwierania, izolacyjności termicznej itp.<sup>46</sup> Zabytkowe drzwi, pochodzące przecież z innej epoki, po latach użytkowania przeważnie nie spełniają tych wymagań. Wartościowanie ma wykazać, że ten detal to coś więcej niż ruchoma przegroda ochraniająca i izolująca wnętrze.

Na *wartość historyczną* składa się wartość historyczno-naukowa, istotna dla historii kultury materialnej, architektury, sztuki, rzemiosł, a także historyczno-emocjonalna – wyrażająca się w wartościach dawności i symbolu. W badaniach historycznych należy więc podjąć próbę poznania historii obiektu, ustalenia projektanta i wykonawcy drzwi, czasu ich powstania<sup>47</sup>, rozpoznania konstrukcji, technologii i techniki wykonania (rękodzieło, wyrób przemysłowy), wykorzystując także wnioski wynikające z przeprowadzonej inwentaryzacji.

Starzenie się materiałów i eksploatacja drzwi, nawet ta oszczędna, pozostawiają z upływem czasu na każdym zabytku ślady zniszczeń (nie mówimy tu o dewastacji), składające się na *wartość dawności*. Te ślady to deformacje kształtu i powierzchni, spękania i ubytki drewna, warstw malarskich oraz patyna, która na drzwiach

<sup>44</sup> *Ibidem*.

<sup>45</sup> W. Frodl, *Pojęcia i kryteria wartościowania zabytków. Ich oddziaływanie na praktykę konserwatorską*, „Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków”, Seria B, t. 13, Warszawa 1966. Ten etap procesu konserwatorskiego w zastosowaniu do drzwi został szczegółowo omówiony przez J. Krawczyka, *op. cit.*, s. 257-260.

<sup>46</sup> Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. Prawo Budowlane (Dz.U. z 2006 r. Nr 157 poz. 1118 ze zmianami)

<sup>47</sup> Nie chodzi tu o badania archiwalne, ale oparcie się na dostępnej literaturze przedmiotu, co w przypadku obiektów o niewysokiej wartości estetycznej jest wystarczające.

zabezpieczanych transparentnymi materiałami malarskimi zawsze ma kolorystykę odmienną od pierwotnej. Prace ukierunkowane na przywrócenie chociażby walorów estetycznych są w konflikcie z wartością dawności. Nie sprzyjają jej również wyobrażenia na temat zadbanego zabytku, preferujące jako właściwe tylko takie zabiegi, które mają za cel przywrócenie pierwotnego wyglądu poprzez usunięcie, na ile jest to możliwe, wszystkich zniszczeń. W pracach konserwatorskich, renowacyjnych konieczny jest kompromis. Dobro zabytku wymaga usunięcia tych zniszczeń, które uniemożliwiają użytkowanie zabytku *in situ* i obniżają jego wartość estetyczną, co jest zrozumiałe, gdy mówimy o drzwiach do wnętrz mieszkalnych, pałacowych, kościelnych etc. Natomiast wytarte krawędzie, niewielkie deformacje kształtu, a w szczególności patyna, są tymi śladami starości, które – nie obniżając wartości estetycznej i bez jakiegokolwiek negatywnego wpływu na wartość użytkową – tylko uwiarygodniają metrykę zabytku i należy rozważyć ich zachowanie (il. 89).

Ustalenie w badaniach historycznych związku ze znaną postacią bądź ważnym wydarzeniem „odsłania” wartość symbolu. Ten składnik wartości historyczno-emocjonalnej zawsze ma związek z historią miejsca, w którym drzwi się znajdują – pomieszczenia, budynku, miasta. Ich symbolika ma najczęściej wymiar lokalny (regionalny, narodowy), ale bywa i tak, że zawarty w nich przekaz ma znaczenie uniwersalne – ponadnarodowe<sup>48</sup>. Dla Warszawy, pozbawionej w czasie II wojny światowej większości historycznej zabudowy, także zachowane przykłady drzwi świadczą o wspaniałej, jak i tragicznej historii ponad siedemsetletniego miasta. Za drzwiami prowadzącymi z Sali Balowej do Sali Rady Zamku Królewskiego obradowała w latach 1775-1778 Rada Nieustająca pod przewodnictwem króla Stanisława Augusta, wrota kamienicy czynszowej z ulicy Bagatela 10 prowadzą do obiektu, w którym urodził się Krzysztof Kamil Baczyński (il. 35), a ślady po pociskach i pożarze, zachowane na wielu warszawskich drzwiach, przywołują wydarzenia powstania warszawskiego (il. 82). Wartość symboliczna bywa w tym mieście niekiedy składnikiem dominującym wartości zabytkowej, kształtującym świadomość historyczną.

<sup>48</sup> Wartość symbolu zyskały poprzez współuczestnictwo w ważnym wydarzeniu drzwi do katedry w Wittenberdze, do których 31 października 1517 r. Marcin Luter przybił 95 tez, rozpoczynając tym reformację. Pomimo że spłonęły one podczas działań wojennych (w październiku 1760 r.), wydarzenie sprzed bez mała pięciu wieków nadal jest kojarzone z tym miejscem i nowymi już drzwiami.

Skonfrontowanie uzyskanych wyników z podstawową wiedzą w zakresie analizowanych zagadnień wartościuje zabytkowe drzwi. W ich świetle badany obiekt może być cenny ze względu na nazwisko projektanta, wykonawcę, ale także i użyte rozwiązania, które mogą być rozpoznane jako nowatorskie bądź powszechnie stosowane, ale będące podstawą do poszerzenia granic czasowych ich występowania. Jeśli jednak na podstawie uzyskanych wyników zabytkowe drzwi wpisują się tylko w długi ciąg typowych stolarek, to z reguły i tak wyróżniają się pozytywnie na tle wyrobów współczesnego stolarstwa – wyższym poziomem rzemiosła.

Na *wartość estetyczną*<sup>49</sup> składają się: jakość zastosowanych rozwiązań dekoracyjnych, w tym kształtujących formę, zwartość i integralność wrażenia artystycznego, zależną od stopnia zachowania (kompletności) drzwi oraz wartość ujawniającą się w ich relacji z rozwiązaniami formalno-stylowymi najbliższego otoczenia, wnętrza lub elewacji budynku, do których przynależą<sup>50</sup>. Toteż wartość estetyczną posiada, nawet w niewielkim stopniu, każdy z oryginalnych obiektów, jeśli powstały one jako część większej kompozycji, realizującej zamysł wykonawcy-rzemieślnika czy projektanta-artysty w standardzie odpowiednim do przeznaczenia. Odnajdziemy ją zarówno w drzwiach biegunowych, nawet bez dekoracyjnego opracowania bieguny, ale harmonijnie wkomponowanych w drewnianą ścianę stodoły (il. 4a, 5a i 7), jak i w drzwiach produkowanych seryjnie w technologii przemysłowej, z wykorzystaniem elementów gotowych. Jednak już w drzwiach płaskorzeźbionych z Domu Eskenów czy intarsjowanych, przykładowo z zakrystii kościoła św. Anny w Warszawie – wyrobach niepowtarzalnych (il. 66 i 81) – jakość zastosowanych rozwiązań dekoracyjnych osiągnęła poziom artyzmu, pomimo że ten kostium przykrywa, odpowiednio, konstrukcję deskowo-szpungową i ramowo-płycinową ciesielskiej i stolarskiej roboty. W takich przypadkach możemy mówić o wartości artystycznej.

*Wartość użytkowa* ujawnia się w funkcjonalności drzwi, m.in. w zakresie wymiarów gabarytowych, w spełnianiu wymogów ochrony wnętrza, do którego

<sup>49</sup> W metodzie W. Frodla ten komponent wartości zabytkowej posiada przymiotnikowe określenie *artystyczna*. W odniesieniu do stolarki architektonicznej J. Krawczyk posługuje się w pierwszej kolejności terminem *wartość estetyczna*, stosując jedynie jej stopniowanie, a określenie *artystyczna* rezerwuje dla obiektów unikatowych, wyróżniających się bardzo wysokim poziomem rozwiązań dekoracyjnych (jak np. Drzwi Gnieźnieńskie), a więc niebędących powszechnie występującymi wyrobami rzemiosła stolarskiego, powielającymi tradycyjne czy gotowe wzory dekoracyjne.

<sup>50</sup> J. Krawczyk, *op. cit.*, s. 258.

prowadzą, przed czynnikami zewnętrznymi i zarazem łatwego dostępu do niego (zależna jest m.in. od sprawności mechanicznej okuć umożliwiających otwieranie i zamykanie). Utrata, nawet częściowa, tej wartości prowadzi niejednokrotnie do szkodliwych przeróbek, a nawet wymiany drzwi. Stąd kluczowe dla ochrony zabytkowych stolarek jest podtrzymywanie wartości użytkowej. Konieczne prace naprawcze podtrzymujące tę wartość, a w szczególności prace nastawione na podwyższenie funkcjonalności drzwi poprzez zastosowanie współczesnych okuć łączących, zamykających i zabezpieczających, niosą ze sobą ryzyko obniżenia wartości estetycznej i wartości dawności.

Przeprowadzenie inwentaryzacji, analizy historycznej, technicznej i zabytkoznawczej, składających się na pierwszy etap procesu konserwatorskiego, omówionego skrótowo powyżej, jest podstawą do sformułowania wniosków i wytycznych konserwatorskich oraz opracowania programu prac konserwatorskich.

Ochrona zabytkowej stolarki drzwiowej może być więc realizowana poprzez jej konserwację, restaurację bądź renowację i pozostawienie na miejscu. Stosownie do wartości zabytkowej tego detalu prace powinny być wykonywane pod nadzorem gwarantującym realizację wytycznych konserwatorskich bądź przez konserwatorów.

Jej ochrona może być realizowana w pewnych przypadkach także poprzez dodatkowe działania profilaktyczne, polegające na ograniczeniu intensywności użytkowania. Przykładowo, funkcję ochronną wrót w przejazdach bramnych mogą przejąć nowe drzwi, neutralne w zastosowanych rozwiązaniach dekoracyjnych, ale zachowujące adekwatny do zabytkowych drzwi poziom rozwiązań formalnych (il. 90). Ich lokalizacja nie może przekształcać układu przestrzenno-funkcjonalnego, przesłaniać widoku na zabytkowe drzwi, zakłócać wystroju wnętrza. Wymaganiom tym najlepiej odpowiadają drzwi szklone i ażurowe (w formie kraty). Na nich mogą być montowane domofony, dodatkowe zamki, automaty zamykające skrzydła.

W przypadku koniecznej wymiany zabytkowych drzwi, uzasadnionej złym stanem zachowania, uniemożliwiającym ich użytkowanie i naprawę, na wykonawcy spoczywa obowiązek zrekonstruowania drzwi, jeśli stanowiły one integralną część elewacji bądź wnętrza zabytkowych<sup>51</sup>. Zasada ta dotyczy również drzwi w zabytkowych

---

<sup>51</sup> J. Tajchman, *op. cit.*, s. 277.

budynkach, w których cechy stylowe zostały częściowo zatarte przez celowe usunięcie dekoracji z fasad. W takich obiektach drzwi, wraz z zachowanym wystrojem przejazdu bramnego czy klatki schodowej, stanowią jedyne oznaki pierwotnego wyglądu i powinny być bezwzględnie chronione, stosownie do stanu zachowania, poprzez odpowiednie prace konserwatorskie, bądź zrekonstruowane<sup>52</sup>.

Rekonstrukcja, jako rodzaj ingerencji konserwatorskiej, powinna być „uczyniona” poprzez umieszczenie na drzwiach w miejscu widocznym informacji o wykonawcy repliki i dacie jej wykonania<sup>53</sup>. Wskazane jest, o ile pozwala na to stan zachowania przeznaczonych do wymiany drzwi, **przeniesienie na nową tafelę skrzydła oryginalnych dekoracji** – listew profilowanych, rzeźbiarsko opracowanych ornamentów i gotowych elementów odlewanych, okuć, szyb i witraży, a nawet dobrze zachowanych płycin. W przypadku cennych obiektów należy także rozważyć możliwość ochrony zabytkowej stolarki poprzez ulokowanie jej w przydomowym lapidarium. Po przeprowadzeniu niezbędnych prac konserwatorskich, skrzydła drzwiowe można np. eksponować w przejeździe bramnym w sąsiedztwie nowych drzwi lub w innym dostępnym miejscu, zapewniającym ochronę przed czynnikami atmosferycznymi. Przykładem takich działań jest przeniesienie głównych wewnętrznych drzwi z zachodniego wejścia kościoła Bożego Ciała w Krakowie do przyległej kruchty, w której powieszono je tuż przy wejściu na ścianach bocznych przedsionka<sup>54</sup> (il. 40).

<sup>52</sup> Liczne przykłady tak okaleczonych zabytków znajdujemy w Warszawie. „Degradacja stylowa”, oprócz również częstych wyburzeń, była planowo realizowana podczas powojennej odbudowy miasta, przede wszystkim wobec zabudowy pochodzącej z drugiej połowy XIX i pocz. XX wieku.

<sup>53</sup> *Postanowienia i Uchwały II Międzynarodowego Kongresu Architektów i Techników Zabytków w Wenecji w 1964 r.* Dokument 1: *Międzynarodowa karta konserwacji i restauracji zabytków i miejsc zabytkowych*, art. 9.

<sup>54</sup> Do działań o tym charakterze należy również ochrona w muzeach, jednak stosuje się ją do obiektów unikatowych, o wysokich wartościach historycznych i artystycznych. Porta del Paradiso (*Drzwi do Raju*) Lorenzo Ghibertiego znajdują się dzisiaj w Museo dell’Opera del Duomo we Florencji, a oczy turystów odwiedzających baptysterium San Giovanni cieszy replika. Repliki doczekały się późnorennesansowe drzwi kamienicy z Rynku Staromiejskiego 9 i ul. Łaziennej 26 w Toruniu (il. 83, 84), po przeniesieniu oryginału do sąsiadującego z kamienicą Muzeum Okręgowego, mieszczącego się w Ratuszu Miejskim. Muzealną ochroną objęto również rzeźbione drzwi z Domu Eskenów (il. 66). Ten cenny zabytek manieryzmu, ze sceną odjazdu syna marnotrawnego, przypisywany Willemowi van den Blocke, stanowi dzisiaj część stałej wystawy poświęconej rzemiosłu toruńskiemu. Oryginalne dwuskrzydłowe łamane drzwi dębowe, których rzeźbiarska dekoracja awersu skrzydła współgrała z dekoracją kamiennego portalu, nie doczekały się jeszcze repliki. Zastąpiono je nową konstrukcją – dwuskrzydłowymi drzwiami z opierzeniem deskami szalunkowymi, całkowicie odmiennymi w zakresie rozwiązań dekoracyjnych i konstrukcyjnych.

Dopuszczalne jest stosowanie w rekonstruowanych stolarkach innych materiałów drzewnych, wyróżniających się lepszymi właściwościami mechanicznymi i fizycznymi, które potwierdzone zostały odpowiednimi badaniami, jeśli nie wpływa to na zmianę wyglądu drzwi. Materiał wykorzystany w zabytkowych drzwiach tylko do uszlachetnienia powierzchni można więc zastosować w rekonstruowanych drzwiach w szerszym zakresie. Przykładowo, fornirowane dębiną sosnowe elementy mogą być w całości wykonane z masywu dębowego. Nie powinno się natomiast montować w zabytkowych obiektach drzwi plastikowych bądź aluminiowych udających dawne stolarki.

W odtwarzanych stolarkach dopuszczalne są również – w ograniczonym zakresie – zmiany konstrukcyjne, polegające na uproszczeniu budowy niektórych podzespołów, składających się na skrzydła i odrzwia, o ile nie powodują obniżenia ich wytrzymałości i trwałości (il. 84 i 85). Wprowadzone rozwiązania mogą nawet przyczynić się do wyeliminowania nieprawidłowości konstrukcyjnych, będących przyczyną zniszczeń. Odnosi się to przede wszystkim do drzwi zewnętrznych, narażonych na działanie niekorzystnych czynników atmosferycznych, rozwiązanych w konstrukcji ramowo-płycinowej i pochodzących z przełomu XIX i XX w. Przykładowo, można zmniejszyć liczbę części, z jakich zbudowane bywają odrzwia, a zwłaszcza ślemiona, poprzez wykonanie ich w formie elementów jednorodnych z jednego gatunku drewna, eliminując ze stolarki część doklejek uszlachetniających powierzchnię. Profile zestawione z wielu członków mogą być scalone, na co dzisiaj pozwalają obrabiarki i narzędzia do obróbki drewna. Także płyciny, niejednokrotnie budowane jako element złożony z doklejonym lustrem bądź lustrami, można wykonać jako element jednorodny. Zmiany te są kolejnym ze sposobów uczynienia interwencji konserwatorskiej (il. 86). Oczywiście, nie w każdym przypadku te rozwiązania nadają się w pełni do zastosowania i są konieczne. Tam, gdzie spotykamy płyciny zdwojone (zazwyczaj oddzielone od siebie szczeliną) bądź płyciny z wydatnymi lustrami (budowane wielowarstwowo jak skrzynki), zastosowane rozwiązania zapewniały wymaganą masywność formy przy jednoczesnym zmniejszeniu ciężaru. Powtórzenie ich jest wskazane.

Należy zabiegać o zachowanie bądź przywrócenie pierwotnego sposobu malowania powierzchni farbami kryjącymi (rozwiązanie podstawowe na zachowanych stolarkach) albo transparentnymi, ukazującymi rysunek drewna. W przypadku dużych



zespołów stolarek drzwiowych prace tego rodzaju powinny być realizowane kompleksowo, a tam gdzie jest to niemożliwe – nadzorowane. Owocem nieskoordynowanych prac remontowych, realizowanych zazwyczaj w dłuższej perspektywie czasu przez troskliwych właścicieli, jest najczęściej wielobarwne opracowanie zabytkowych stolarek w jednym obiekcie. Dzisiaj obserwujemy tendencję do odślaniania rysunku drewna podczas prac renowacyjnych. Jednostkowy efekt końcowy jest niekiedy bardzo dobry<sup>55</sup>, ale takie działania niszczą jednorodność kompozycyjną całego zespołu, przyzwalając jednocześnie na dalsze zmiany. Stolarki XIX-wieczne w budownictwie miejskim, wykonane w całości z sosny, z reguły malowane były farbami kryjącymi, w tym w technice mazerowania. Transparentne krycie lakierami stosowano w drzwiach oklejanych dębiną, rzadziej wykonanych z drewna dębu, w których wykorzystywano materiał nie tylko bez wad anatomicznych, ale o jednolitej barwie i dobranym rysunku usłojenia. Tego rodzaju rozwiązania dekoracyjne drzwi spotykamy w Warszawie od końca XIX w. w budynkach użyteczności publicznej i kamienicach czynszowych, głównie w obrębie przejazdów bramnych. Wykonane drzwi najczęściej patynowano tu w kolorze ciemnego dębu i lakierowano. Transparentne krycie ekspozycjonowało dekoracyjne cechy zastosowanego materiału i w zabytkowych stolarkach, na których pierwotnie występowało, powinno być przywrócone, choć będzie się to niejednokrotnie wiązało z niezbędnymi naprawami powierzchni licującej drzwi.

W przypadku zabytkowych obiektów, w których nie zachowały się oryginalne stolarki, gdy brakuje materiałów ikonograficznych, pozwalających szczegółowo odtworzyć ich wygląd, w projektowaniu nowych drzwi należy unikać rekonstrukcji w oparciu o wzory pochodzące z innych obiektów, interpretując współczesnym językiem cechy historycznych rozwiązań dekoracyjnych, charakterystycznych dla danego okresu stylowego, i konstrukcyjnych w standardzie odpowiednim do funkcji i rangi budynku. Oznacza to konieczność powtórzenia w projekcie drzwi podstawowych cech, z których część jest widoczna przy oglądzie otworu drzwiowego w ścianie. Ochronie podlegają:

- kształt i wymiary gabarytowe drzwi, w tym wymiary otworu drzwiowego, pomimo że może to oznaczać niezgodność z obowiązującą normą,

<sup>55</sup> Na takie rozwiązania pozwala dobra jakość materiału drzewnego, używanego wówczas do wyrobu stolarek architektonicznych, bezszęsnego, co świadczy o wysokim poziomie stolarstwa minionych wieków.

- sposób osadzenia w otworze (drzwi bez odrzwi albo z krosnem, ościeżnicą) oraz kierunek ich otwierania, jeśli jego zmiana wiązałaby się z przekształceniami ościeży otwory drzwiowego,
- podział pola otworu drzwiowego: dzielność i krotność (liczba skrzydeł, nadświetle, furtka – niektóre rozwiązania można imitować),
- sposób dekorowania awersu skrzydła z dopuszczalnymi uproszczeniami profili, ornamentu,
- rodzaje materiałów typowych dla dawnych stolarek, ale z możliwością zmian zakresu ich użycia.

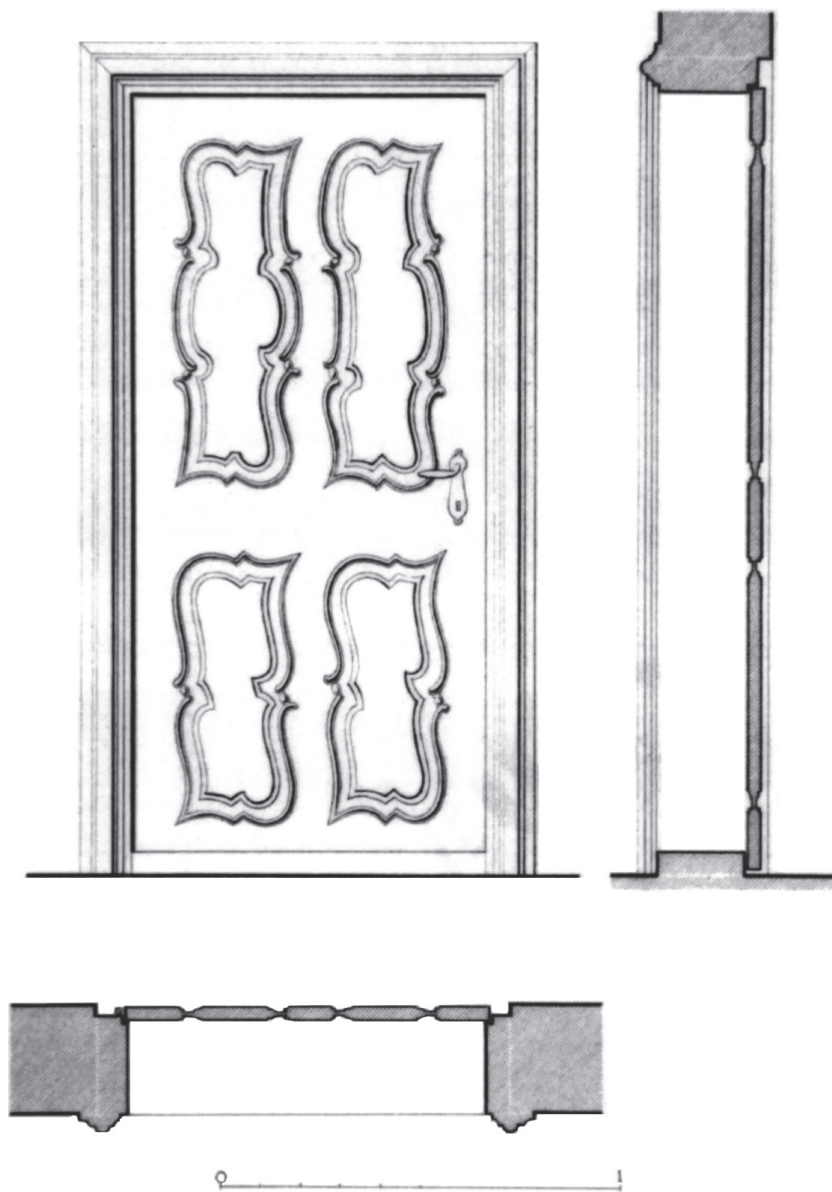
Powyższe wymogi uwzględniono odtwarzając niezachowane skrzydła drzwiowe w kompleksie przedbramia Muzeum Bursztynu. Zaprojektowana nowa stolarka powieliła cechy wyglądu oryginalnych drzwi deskowych zdwojonych, za wzór przyjmując rozwiązania skrzydeł z pierwszej i drugiej kondygnacji z deskowaniem poziomym ograniczonym do dwóch desek. Ale w odróżnieniu do oryginałów metalowe łączniki (w postaci gwoździ o dużych główkach spinających deski) zastąpiono złączem płetwowym krytym (il. 91).

Ze względu na powyższe wymogi projektowanie nowych drzwi powinno być powierzone architektom z przygotowaniem konserwatorskim.

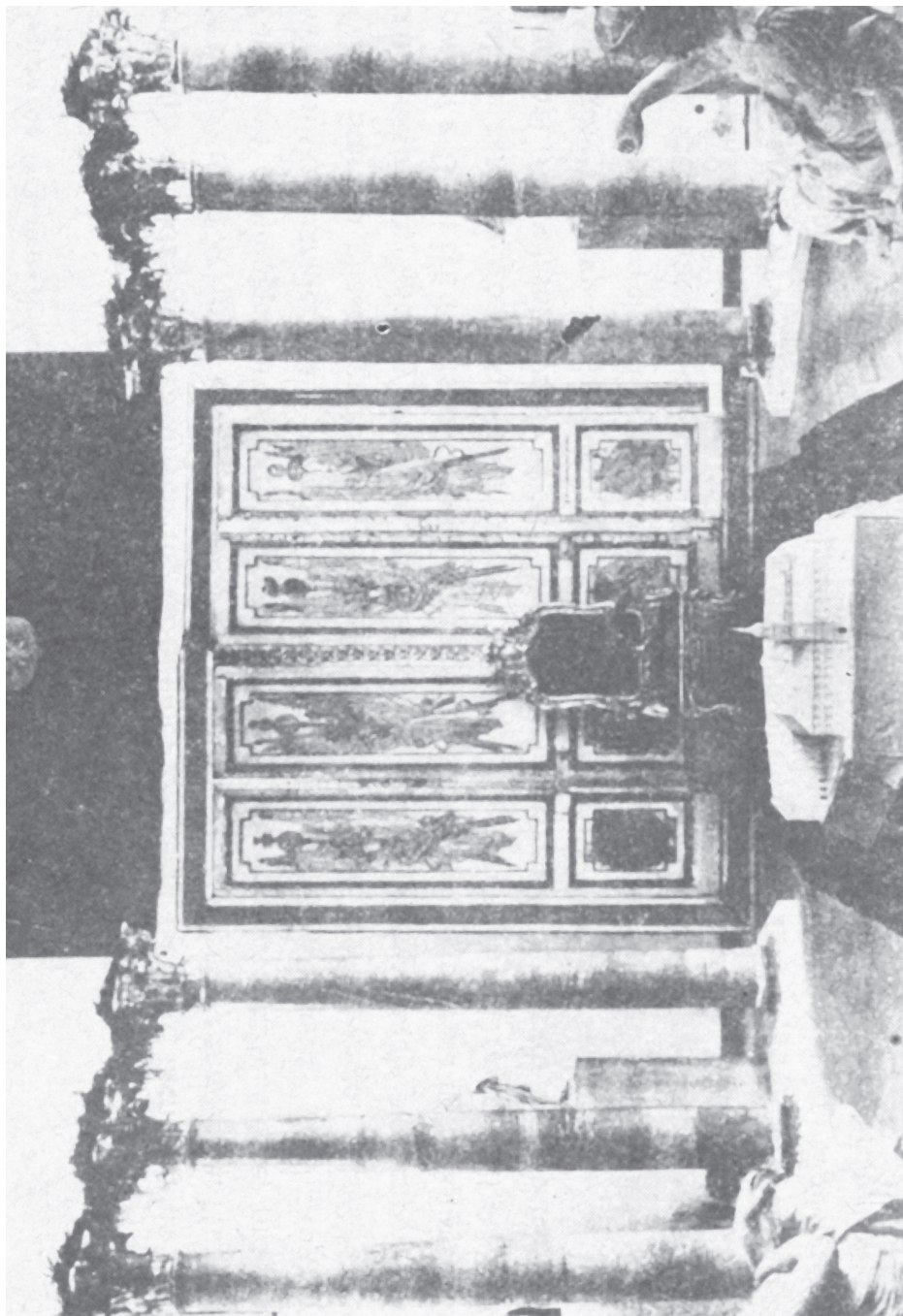
W wyjątkowych przypadkach wymiana drzwi łączyć się może z wprowadzeniem do zabytku współczesnej sztuki. Przedsięwzięcia tego rodzaju zawsze realizowane są w porozumieniu i za zgodą konserwatora. Nowe drzwi powinny wniesić do zabytkowego obiektu wysoką jakość artystyczną, wyższą niż ta, jaką posiadała wymieniona stolarka. Do wartościowych już dzisiaj przykładów takich realizacji zalicza się *Drzwi Anielskie*, projektu Igora Mitoraja, czy *Milito Pro Christo* Andrzeja Renesa (il. 88-90). W obu przypadkach dzieła tych artystów zastąpiły drzwi wtórne, z lat odbudowy tych świątyń – oryginalne stolarki wymagałyby wówczas ochrony w lapidariach (il. 40). Nawiązują one jednak do niezachowanych stolarek poprzez wykorzystanie do licowania i ochrony awers, materiału niedrzewnego, który w dawnych stolarkach z okresu budowy tych świątyń był popularnym sposobem dekorowania drzwi<sup>56</sup>.

<sup>56</sup> O żelaznych drzwiach do kościoła jezuitów pisał A. Jarzębski, *Gościńiec abo krótkie opisanie Warszawy*, Warszawa 1974, s. 90, wers 613-614.

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...

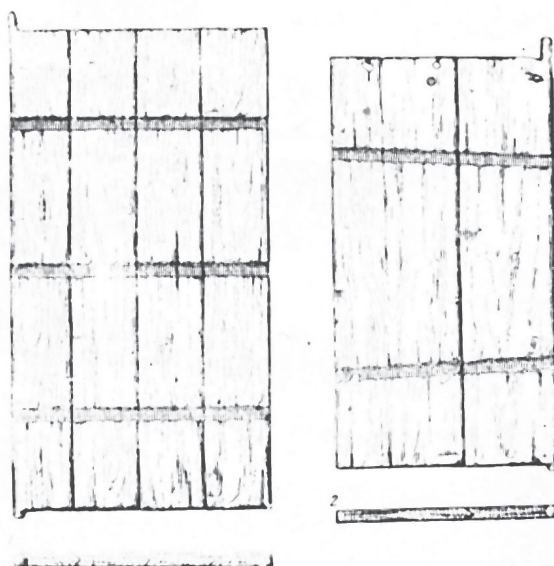


1. Późnobarokowe drzwi wewnętrzne ramowo-płycinowe z klasztoru augustianów w Warszawie, ul. Piwna 11. Pomiar: Referat Inwentaryzacji Zabytków Wydziału Technicznego Zarządu Miejskiego w Warszawie, 1942 r.



2. Fragment ekspozycji z wystawy Warszawa oskarża z ocalonymi elementami wystroju wnętrza zamkowych, w tym z drzwiami autorstwa Victora Louisa, pochodzącymi z sali balowej (il. za: S. Lorentz, Co pozostało z zamku...)

### ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



3. Przykłady skrzydeł drzwiowych do budynków mieszkalnych ze stanowisk archeologicznych. U góry – fragment drzwi, Gdańsk, pocz. XIII w. (wg R. Barnycz-Gupieniec, *Studia nad drewnianym...*), u dołu – drzwi biegunowe, Nowogród, XII/XIII w. (wg P. Zasurcew, [w:] R. Barnycz-Gupieniec, *Studia nad drewnianym...*)



4. Lublin, Muzeum Wsi Lubelskiej (dalej MWL). Stodoła z Janiszowa, druga poł. XIX w. Widok ze wewnątrz strony drzwi biegunowych i szczegóły połączeń czopów deski biegunowej z elementami konstrukcyjnymi ściany. Osadzenie skrzydeł w świetle otworu drzwiowego i ścięcie krawędzi czołowych podwalin odcinkowych umożliwiło ruch wahadłowy skrzydeł. Zwraca uwagę gładka płaszczyzna deskowania i brak poziomych listew usztywniających, osadzonych wyjątkowo na wewnętrznej stronie drzwi – zamykane są od środka. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



5. Lublin, MWL. Stodoła z Bukowej, 1839 i 1857 r. Widok drzwi biegunowych z dekoracyjnie opracowanym biegunem i szczegóły połączeń czopów z elementami konstrukcyjnymi ściany. Fot. A. Cichy



6. Lublin, MWL. Dawny Gozd Lipiński. Drzwi biegunowe do wiejskiej chaty, druga połowa XIX w. Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



7. Lublin, MWL. Roztocze, Huta Dzierżyńska. Drzwi biegunowe, pierwsza połowa XIX w. Widok drzwi do stodoły i szczegóły połączeń czopów deski biegunowej z jarzmem i panewką przypominającego zasadą działania łożysko ślizgowe wzdłużne. Fot. A. Cichy

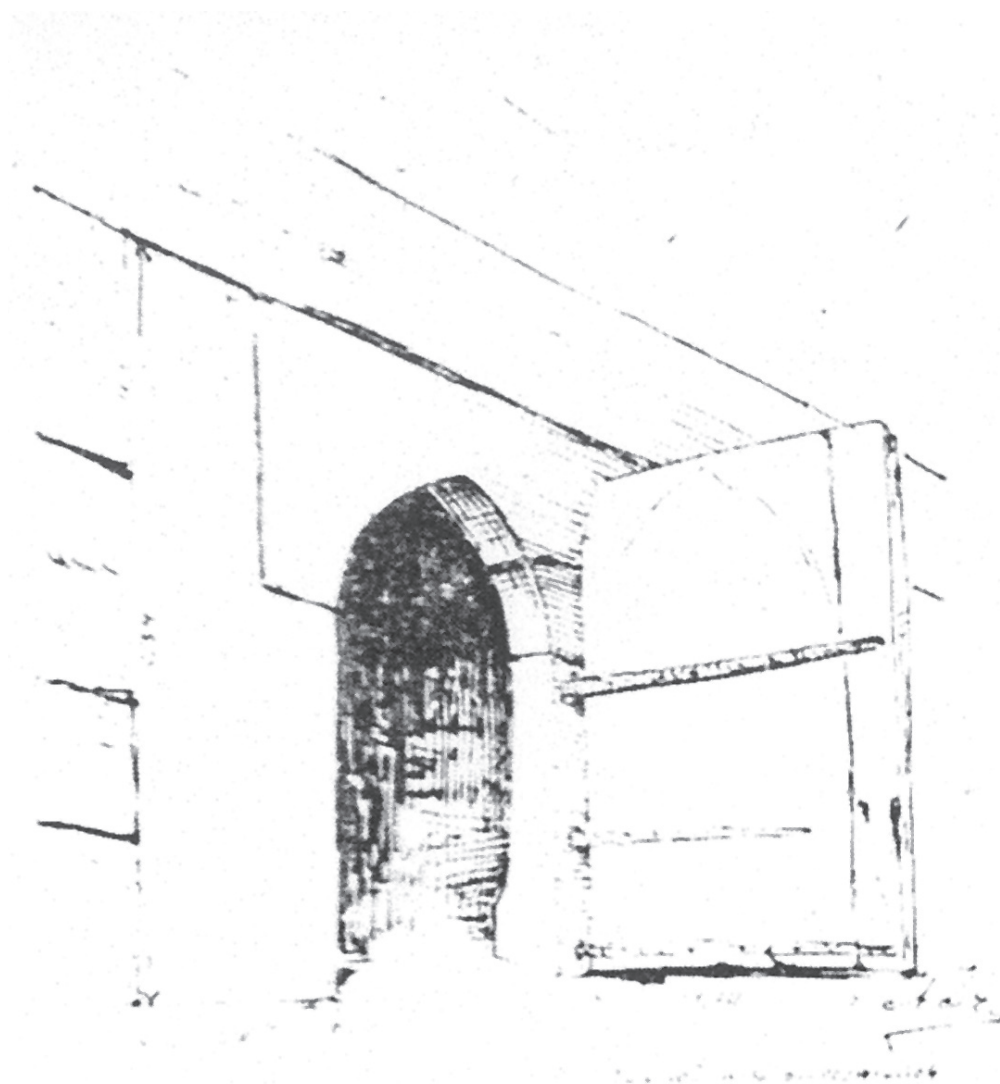


8. Lublin, MWL. Roztocze, Teodorówka. Drzwi biegunowe, przełom XIX i XX w. Awers drzwi i widok połączenia dolnego czopa deski biegunowej z panewką. Skrzydło jest zabezpieczone przed wypadnięciem czopa z panewki za pomocą metalowej obejmy osadzonej w podwalinie i przechodzącej przez otwór w desce. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...

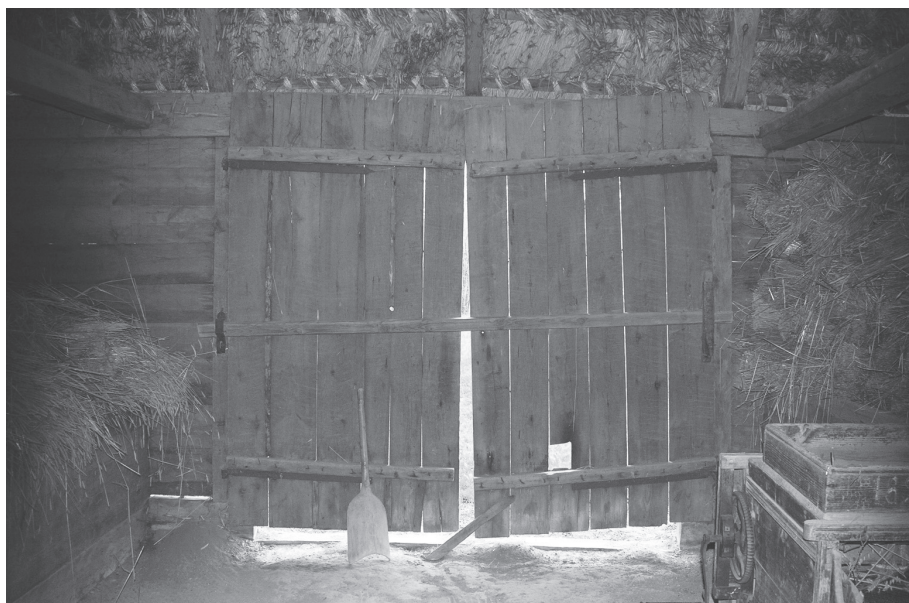


9. Niedzica. Zamek. Rewers drzwi deskowych bramy głównej zamku dolnego. Szerokie deski połączone zawiasami i klamrami. Fot. A. Cichy



10. Kościół parafialny p.w. św. Wawrzyńca w Olbierzowicach (1468), rozebrany w 1910 r. Elewacja południowa. Drzwi deskowe. Prosta zawiasa kowalskiej roboty, obejmująca całą szerokość skrzydła, oprócz połączenia z odzwiami zabezpieczała jednocześnie taflę przed rozpadnięciem się na części w wyniku pęknięcia deski (il. za: R. Brykowski, *Drewniana architektura ...*).

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



11. Lublin, MWL. Wyzyna Lubelska, Żabno. Zewnętrzna i wewnętrzna strona drzwi deskowo-listwowych do stodoły z widocznym objawem opuszczenia się prawego skrzydła, koniec XIX w. Fot. A. Cichy



12. Łowicz. Skansen, chata ze wsi Goleńska, druga połowa XVIII w.  
Drzwi wewnętrzne deskowo-listwowe do izby mieszkalnej. Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



13. Dębno. Kościół parafialny św. Michała Archanioła. Drzwi desko-  
wo-listwowe wejścia zachodniego i południowego. Skromna deko-  
racja - wewnętrzna strona drzwi sciana kolorystycznie ze ścianą, awers  
ozdabiają i wzmacniają zawiasy. Fot. A. Cichy





14. Lublin, MWL. Wyzyna Lubelska, Żabno. Zewnętrzna i wewnętrzna strona drzwi deskowo-listwowo zastrzałowych, prowadzących na podwórze okólnika gospodarczego, koniec XIX w. Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



15. Szczawnica, ul. Szalaya 15. Drzwi deskowe listwowo-zastrzałowe. Fot. A. Cichy



16. Radomsko. Klasztor franciszkanów Narodzenia NMP i Podwyższenia Krzyża Świętego, 1728-1737. Wrota deskowo-szpungowe bez odrzwi. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



17. Lublin, MWL. Cerkiew Narodzenia NMP z Tarnoszyna, 1759. Drzwi deskowo-szpungowe.  
Fot. A. Cichy





18. Kraków. Kościół misjonarzy p.w. Nawrócenia św. Pawła. Widok strony wewnętrznej skrzydeł drzwiowych o konstrukcji de- skowo-szpungowej bez odrzwi wzmocnionych dekoracyjnymi okuciami, 2. ćw. XVIII w. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



19. Kraków, ul. Kanonicza 7. Drzwi deskowo-szpungowe bez odrzwi z pionowymi listwami maskującymi styki desek. Fot. A. Cichy



20. Kraków, ul. Grodzka 33. Drzwi deskowo-szpungowe bez odrzwi z górnymi szpungami w układzie skośnym. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



21. Lublin, MWL.  
Kuźnia z Ciosm,  
1924 r. Drzwi de-  
skowo-szpungowe  
z zawiasami an-  
tywłamaniowymi.  
Fot. A. Cichy





22. Kraków,  
ul. Bracka 5. Drzwi  
deskowe z listwą  
czołową.  
Fot. A. Cichy





ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



23. Toruń. Bazylika katedralna św. Jana Chrzciciela i św. Jana Ewangelisty, kruchta północna. Drzwi deskowo-szpunkowe z listwą czołową, bez odrzwi. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



24. Warszawa-Wawer. Dawny pensjonat Batorówka, 1911 r. Okiennice w konstrukcji deskowej z listwami czołowymi. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY

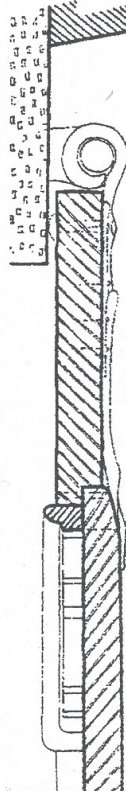
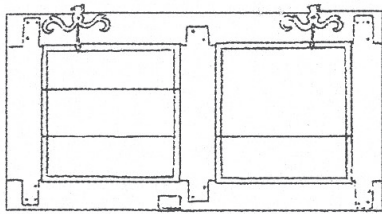
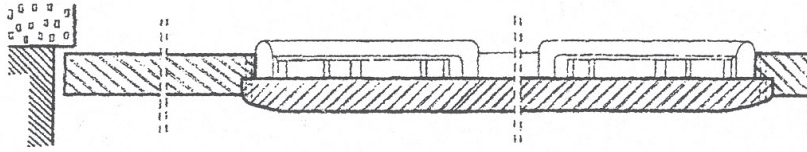
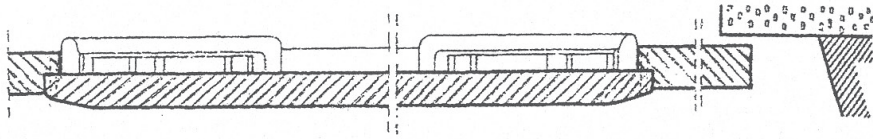


ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...

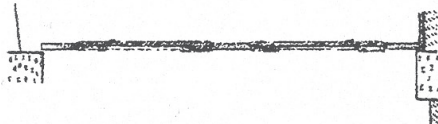


25. Gdańsk, Muzeum Bursztynu, IV i II kondygnacja dawnej wieży więziennej. Drzwi deskowe zdwojone zawieszane na drewnianych odrzwiach i bez odrzwi (poniżej), XVI (XV?) w. Fot. A. Cichy

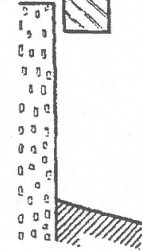
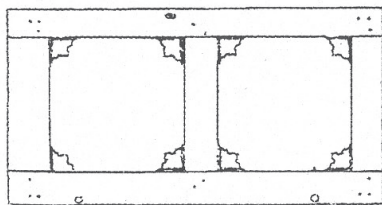
ANDRZEJ CICHY



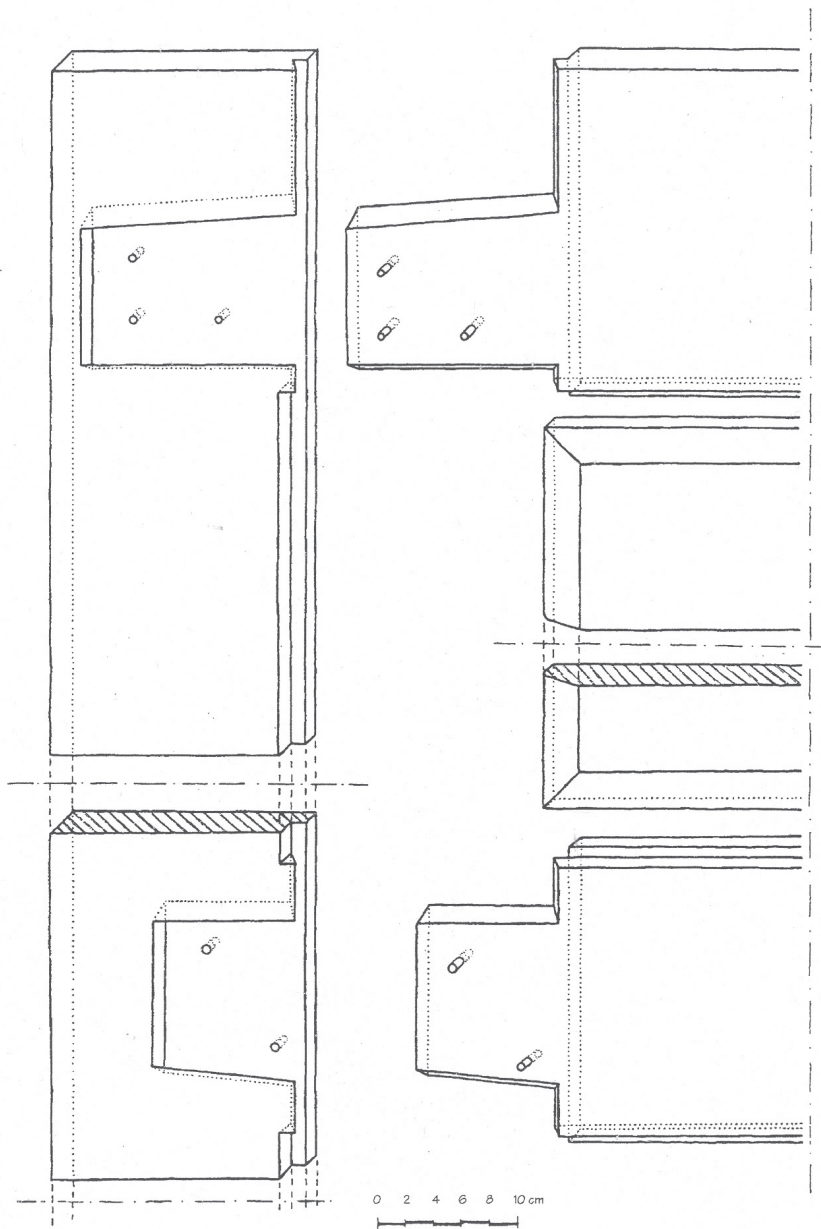
0 2 4 6 8 10 cm



0 50 cm



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



26. Sandomierz. Kościół św. Michała. Drzwi ramowo-płycinowe w południowej ścianie zakrystii oraz szczegół złącz szpungowych ramy skrzydła. Oprac. Z. Błaszczyński (rys. ze zbiorów Zakładu Konserwatorstwa UMK w Toruniu; il. za: J. Krawczyk, *Charakterystyczne cechy...*)

ANDRZEJ CICHY





ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



27. Książnica Śląska. Dwór, XVIII i XIX w. Drzwi ramowo-płycinowe prowadzące na poddasze i szczegół połączenia narożnego ramiaków na złącze czopowe płetwowe (o przekroju trapezu) nieprzelotowe odkryte. Fot. A. Cichy



28. Warszawa. Kościół wizytek św. Józefa Oblubieńca Niepokalanej Dziewicy Marii. Drzwi ramowo-płycinowe, lata 30. XVIII w. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



29. Toruń. Kościół Wniebowzięcia NMP. Skrzydło drzwi ramowo-płycinowych do Kaplicy Grobu Pańskiego, ok. 1750. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...

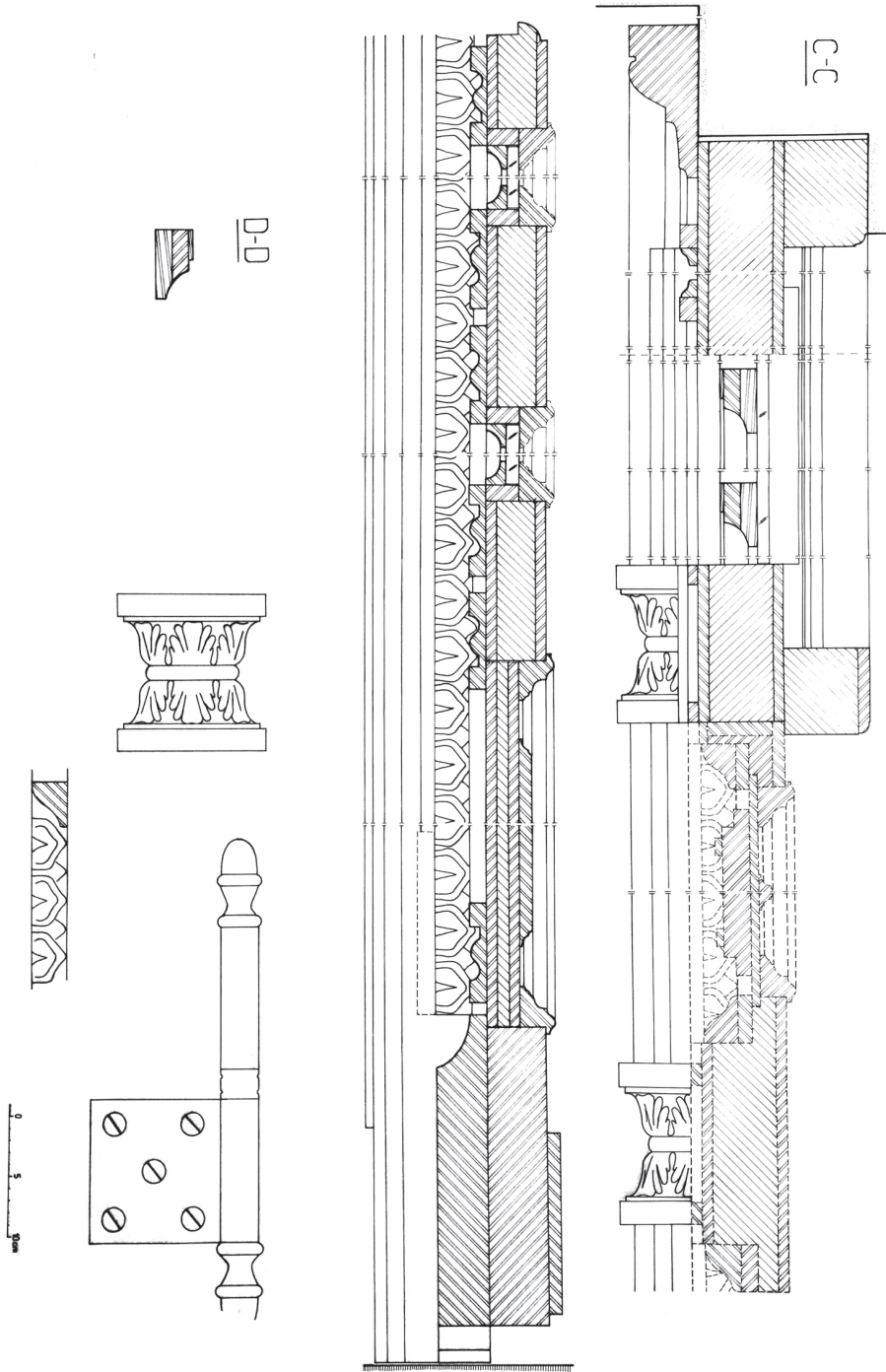


30. Radomsko, kościół św. Lamberta. Drzwi ramowo-płycinowe, połowa lat 70. XIX w. Fot. A. Cichy

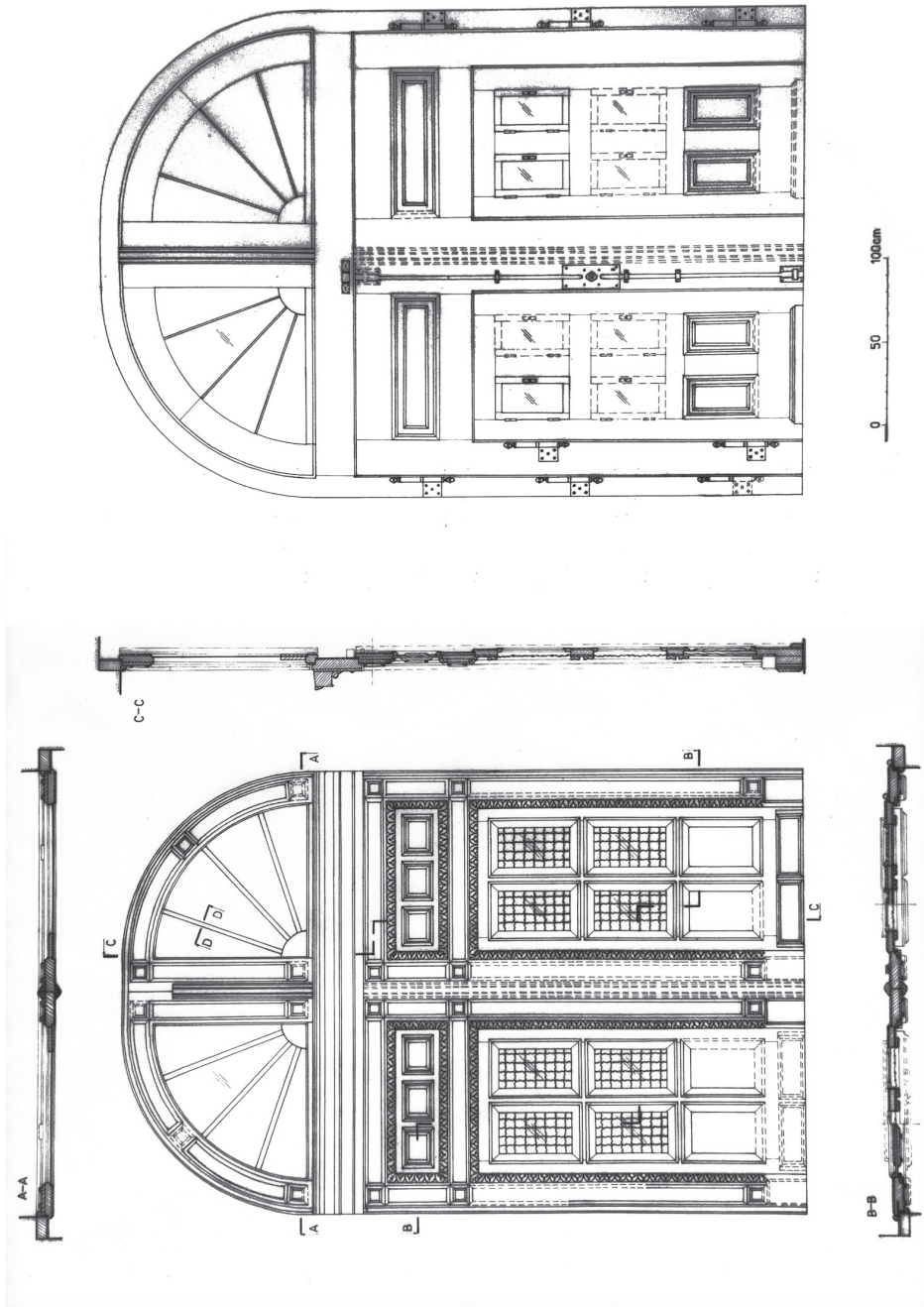


31. Warszawa, ul. Wiejska 21. Kamienica, koniec XIX w. Neorenesansowe wrota w konstrukcji ramowo-płycinowej. Obok przekrój pionowy. Zwraca uwagę złożona budowa odrzwi, ramiaków, a zwłaszcza płycin. Oprac. A. Gromadzka pod kier. autora, 2007 r. Fot. A. Gromadzka. Rys. ze zbior. ZKiTWzD SGGW w Warszawie

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



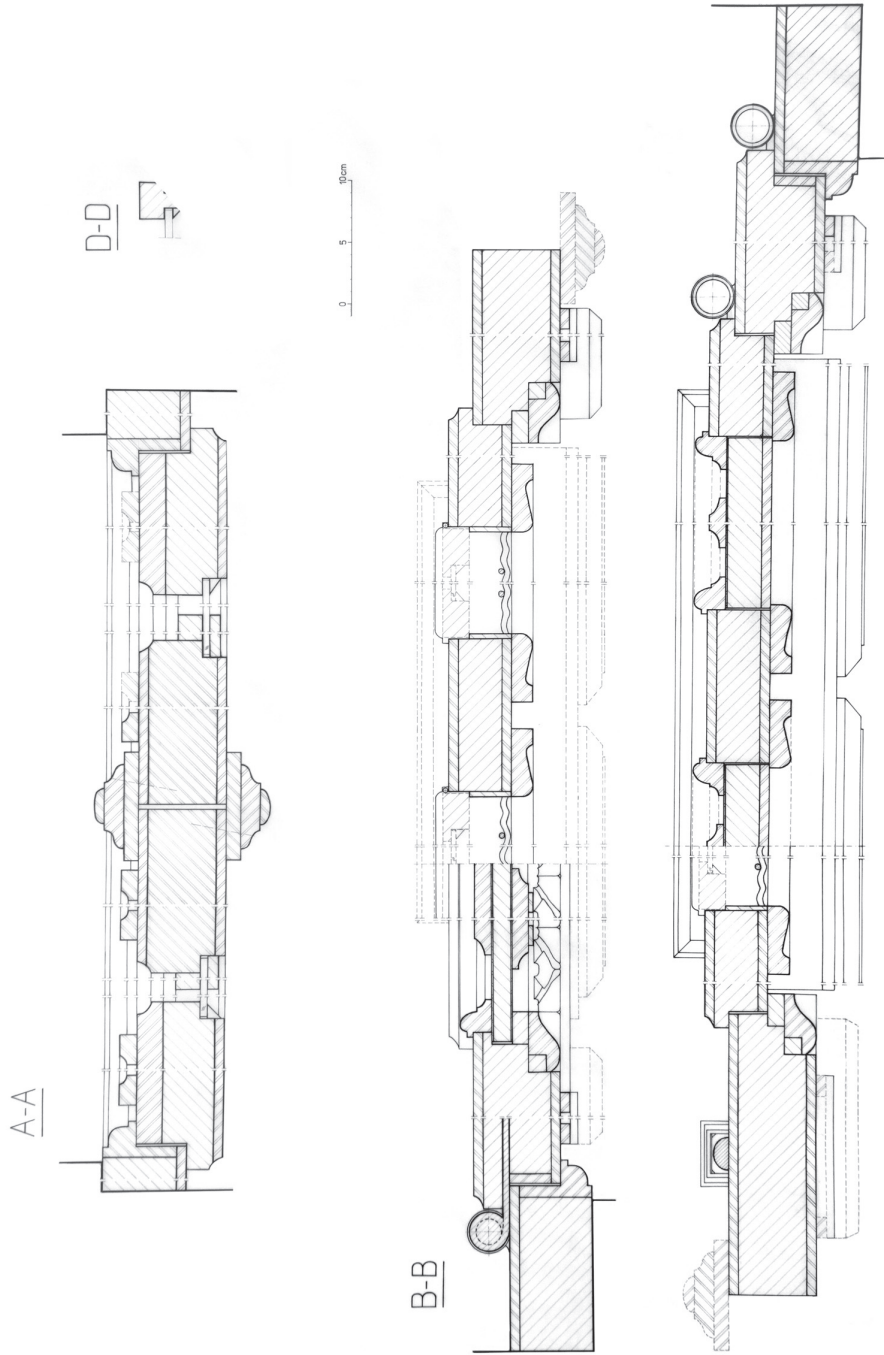
ANDRZEJ CICHY



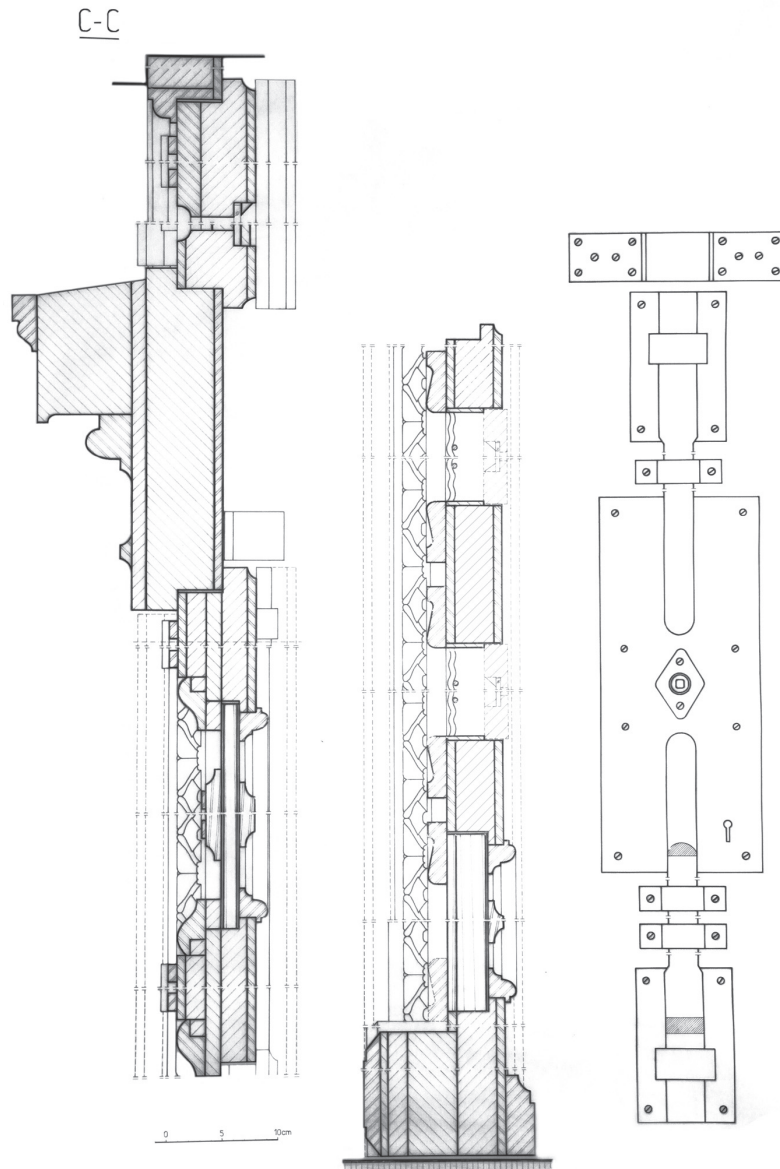
32 a



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



32 b



32c

32. Warszawa, Al. Ujazdowskie 18. Wrota przejazdu bramnego. Widoki (rys. 32a) oraz przekrój poziomy (rys. 32b) i pionowy (rys. 32c). Przekroje obrazują złożoną budowę głównych elementów konstrukcyjnych: śłemenia, krosnowych odrzwi, ramiaków i płycin skrzydeł drzwiowych (na rysunku wykonano skróty, które spowodowały zmniejszenie wysokości niektórych elementów). Oprac. E. Bach pod kier. autora, 2005 r. Rys. ze zbiorów ZKiTWzD SGGW w Warszawie

## ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



33. Warszawa, ul. Brzeska 21. Wrota przejazdu bramnego, ok. 1890. Drzwi bez odrzwi, o skrzydłach rozwiązanych w konstrukcji deskowo-szpungowej (prawe i furtka lewego) oraz ramowo-płycinowej (lewe w części powyżej furtki). Deski w układzie pionowym, wypełniające ramę, nie mają klasycznej formy płyciny o wycofanym licu, z lustrem pośrodku, ale są z nią obustronnie zlicowane, stanowiąc podkład pod nałożoną dekorację ramowo-płycinową awersu i usztywnienie szpungą lewej strony skrzydła, którą osadzono na tej samej wysokości, jak w sąsiednim skrzydle. Fot. A. Cichy



34. Kraków, ul. Floriańska. Wrota przejazdu bramnego-rewers. Skrzydła rozwiązane do podstawy łuku w konstrukcji deskowo-szpungowej, a na wysokości przeszklonego przeswitu w konstrukcji ramowej. Poniżej szczególnie połączeń stolarskich rami przeswitu: szpungowego krytego i czopowego przelotowego. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



35. Warszawa, ul. Bagatela 10. Wrota zewnętrzne ramowo-płycinowe szklone w obrębie przejazdu bramnego i zarazem wejście do tzw. kamienicy Wildera (1911-1912), w której urodził się i mieszkał Krzysztof Kamil Baczyński. Proj. J. N. Czerwiński i W. Heppen. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



36. Kraków, ul. Juliana Lea 14a, koniec I. 20. XX w. Drzwi szklone, ze szczeblinami w układzie krzyżowym i rombem pośrodku, z oddzielnym nadświetłem. Fot. A. Cichy



37. Kraków, al. Słowackiego 16, ok. 1930 r. Drzwi szklone na klatkę schodową kamienicy. Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



38. Warszawa, ul. Jaworzyńska 4. Dom mieszkalny, koniec I. 30. XX w. Drzwi płytowe, w których wewnętrzna rama wraz z wypełnieniem licowana jest drewnianymi deseczkami. Fot. A. Cichy

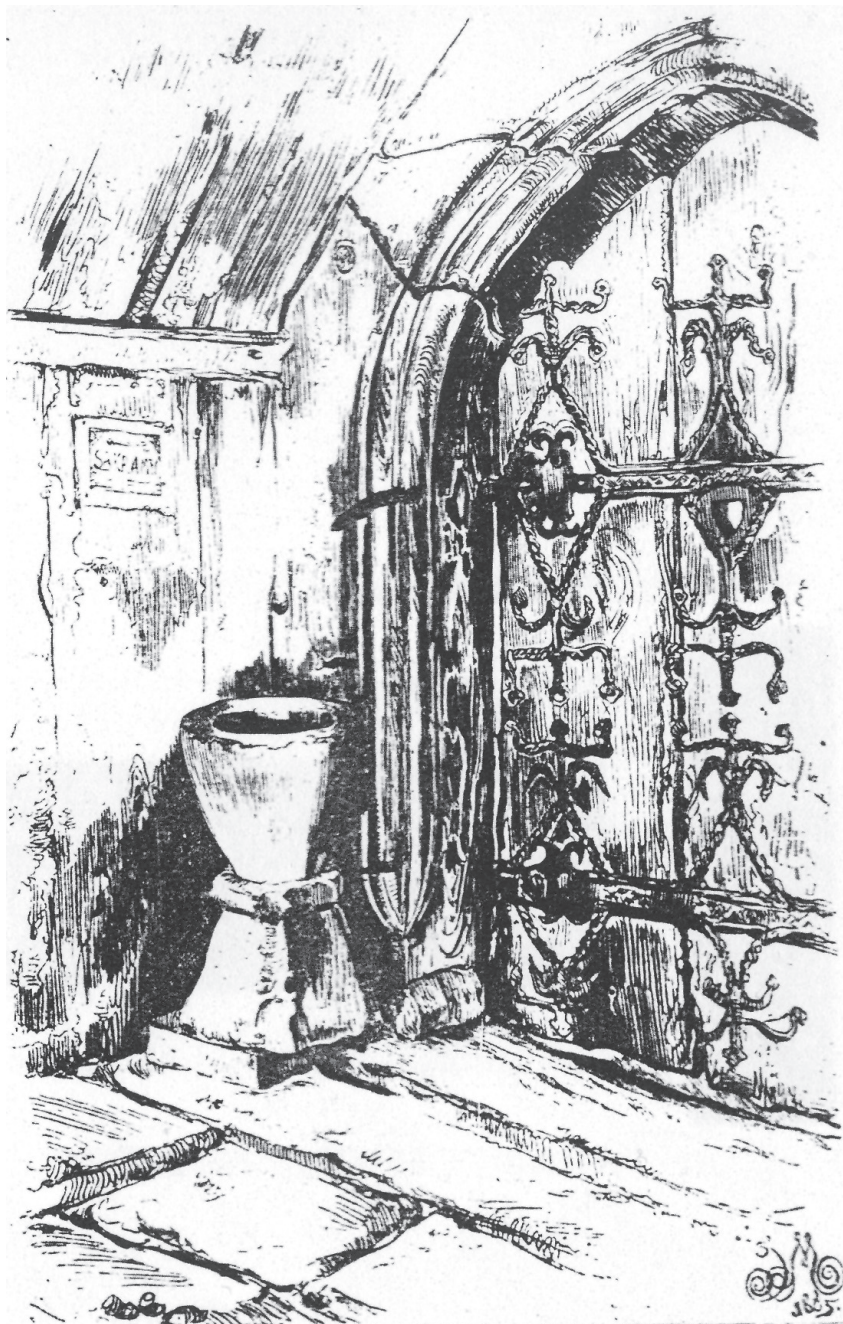


39. Przykłady dekoracji awersu skrzydeł drzwiowych, wykonanej z głowaczki, na podkładzie z ozdobnego deszkowania. A – Niedzica, spichlerz, koniec XVIII w., B – Kraków, kościół św. Marcina, C – Lublin, MWL, zagroda z Niemiec, 1896 r. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...

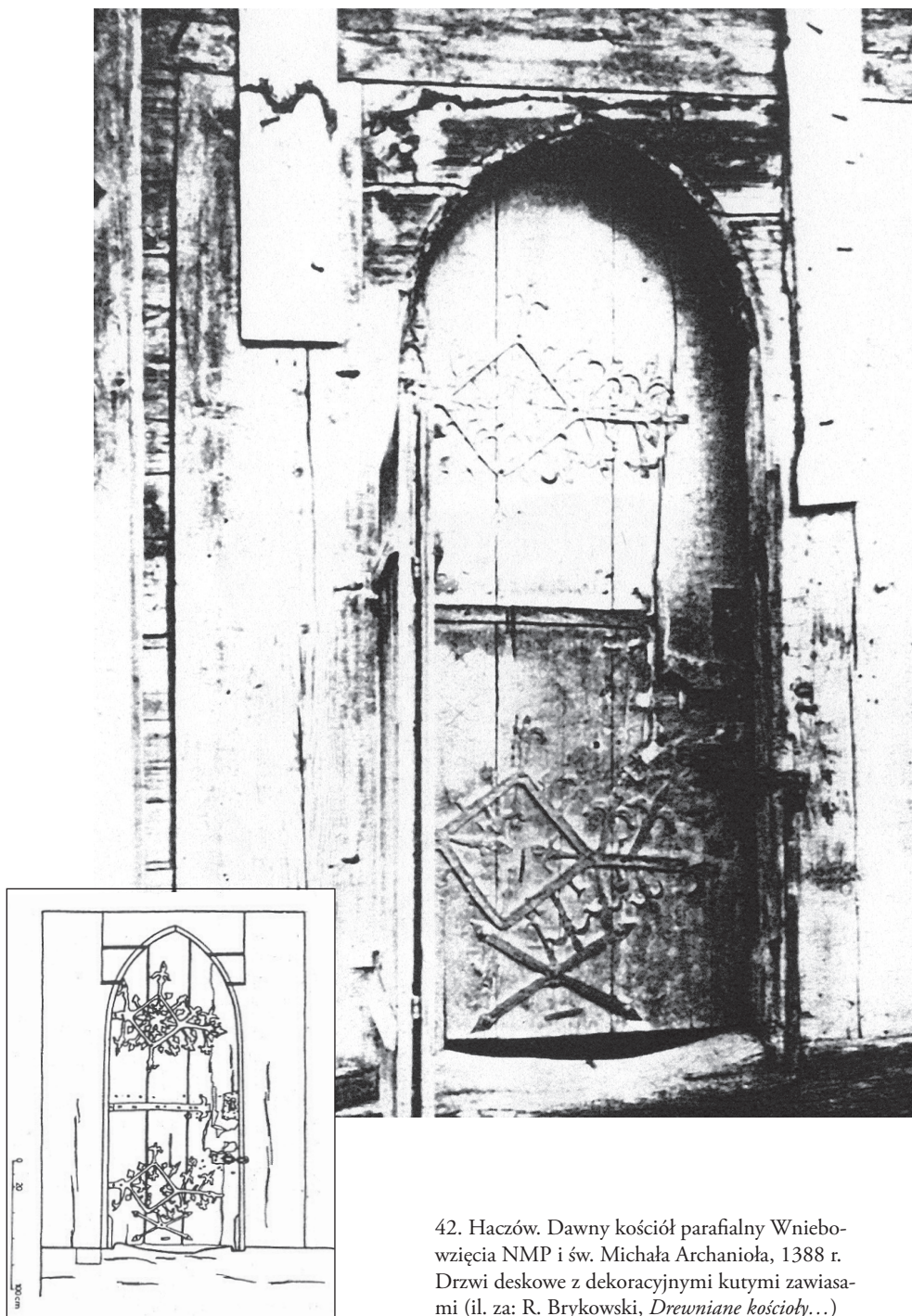


40. Kraków. Kościół Bożego Ciała, kruchta zachodnia. Widok skrzydeł drzwiowych (ok. 1600 r.?) z gotyckimi okuciami pełniącymi funkcję dekoracyjną i konstrukcyjną. Skrzydła eksponowane na przeciwległych ścianach bocznych kruchty składały się na wewnętrzne drzwi deskowe dwupoziomowe dwudzielne, które jeszcze do lat 50. XX w. zamykały wejście z przedsionka do wnętrza nawowego świątyni. Powieszono je częściowo w błędnym układzie – dolne skrzydła obrócono w pionie o 180°, co skorygowano na ilustracji. Fot. A. Cichy



41. Żegocina. Drzwi do kościoła XV-XVI w. (rozebrany ok. 1896 r.). Rys. J. Matejko, 1865 r.  
(il. za: R. Brykowski, *Drewniane kościoły...*)

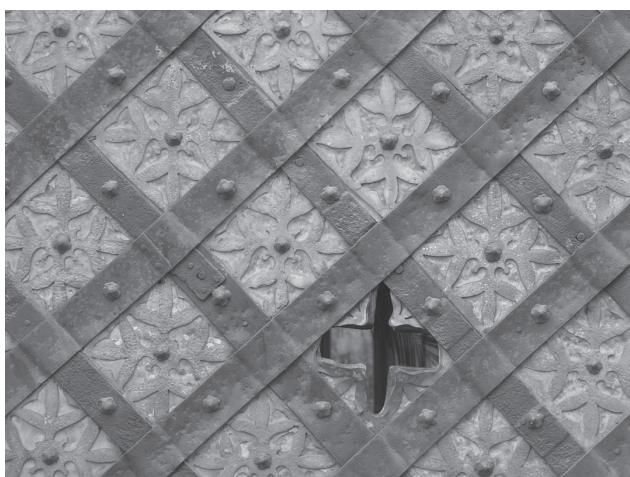
ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



42. Haczów. Dawny kościół parafialny Wniebowzięcia NMP i św. Michała Archanioła, 1388 r. Drzwi deskowe z dekoracyjnymi kutymi zawiasami (il. za: R. Brykowski, *Drewniane kościoły...*)



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



44. Kraków, ul. Kanonicza 7.  
Drzwi deskowo-szpungowe obite  
płaskownikami w układzie rom-  
boidalnym i z wypełnieniem pół  
rombów czteroliściem wyciętym  
z blach. Płaskowniki i ornament  
mocowane gwoździami o ozdob-  
nych główkach. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY





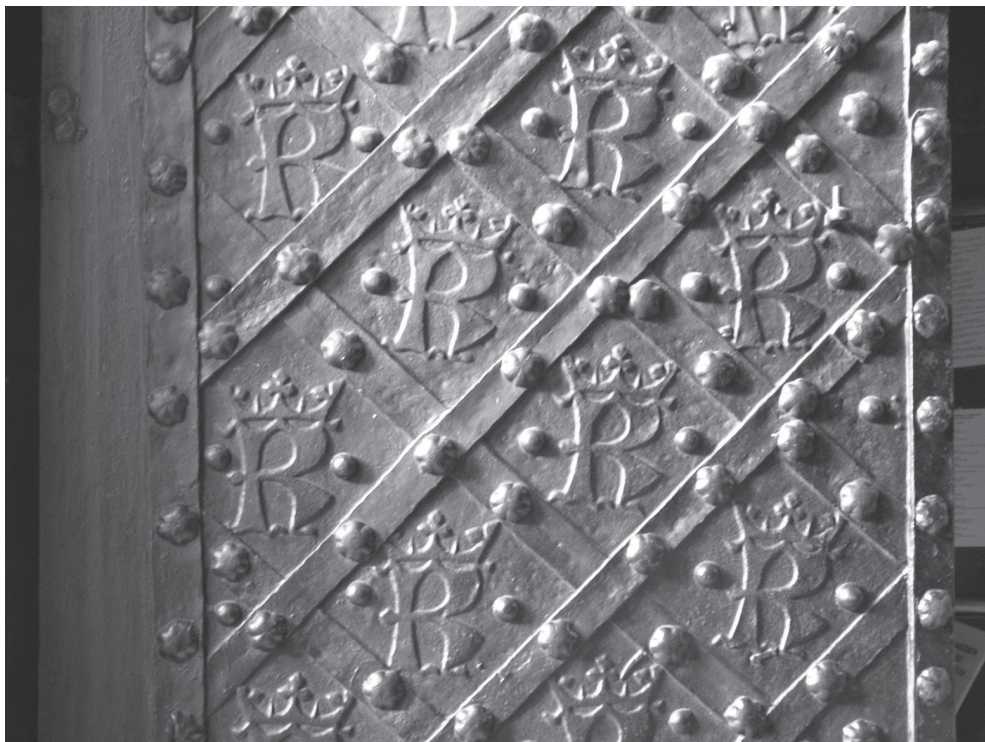
ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



45. Kraków. Kościół misjonarzy p.w. Nawrócenia św. Pawła, druga ćw. XVIII w. Drzwi deskowo-szpungowe z motywem heraldycznym lilii. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY





46. Kraków, Wawel. Drzwi do katedry, szczegół dekoracji z monogramem królewskim wytłoczonym w blasze. Na dole – Warszawa, ul Piwna 35/37. Drzwi z ornamentem wstęgowo-cegowym na podkładzie z kawałków blachy, 1742 r. Fot. A. Cichy



47. Toruń. Kościół Wniebowzięcia NMP.  
Drzwi z drewnianymi kratownicami, elewacja  
zachodnia, XV w. Fot. A. Cichy





48. Toruń. Bazylika katedralna pw. św. Jana Chrzciciela i św. Jana Ewangelisty. Drzwi deskowo-szpungowe do kruchty północnej, dekorowane drewnianymi kratownicami z czteroliściem, 2. poł. XV w. Fot. A. Cichy



49. Łowicz. Kościół pijarów p.w. Matki Bożej Łaskawej i św. Wojciecha, 1680-1690, 1720-1731 i 1744-1747. Drzwi deskowe z dekoracją pseudopłycinową. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



50. Kraków, ul. Grodzka 33. Drzwi deskowo-szpungowe z dekoracją ramowo-płycinową awersu przybitą do podkładu z desek, 2. poł. XIX w. Montaż ramy w niewielkim oddaleniu od zewnętrznych krawędzi skrzydeł tworzy rodzaj przyłgi. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY





ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



51. Muzeum w Łowiczu. Budynek mieszkalny z d. Złakowa Borowego, koniec XIX w. Drzwi wewnętrzne deskowo-szpungowe z dekoracją ramowo-płycinową awersu przybitą do podkładu deskowego. Wewnętrzny podział ramy ukształtowany w znak krzyża. Lustra ujęte skośnymi płatkami wyrobiono ręcznie w desce płyciny. Fot. A. Cichy



52. Lublin, MWL. Dawny Chrzążów, budynek mieszkalny, 1910-1914. Drzwi deskowo-szpungowe z dekoracją ramowo-płycinową awersu złożoną z ramy i luster – płyciny imitowane są przez deskowanie podkładu. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



53. Niedzica. Spichlerz, koniec XVIII w. Drzwi deskowo listwowe z opierzeniem profilowanymi szalówkami w jodełkę odwróconą. Fot. A. Cichy



54. Kraków, Augustiańska 9. Klasztor augustianów przy kościele św. Katarzyny i św. Małgorzaty. Portal późnogotycki z drzwiami deskowo-szpungowymi opierzonymi profilowanymi deskami w jodełkę. Fot. A. Cichy

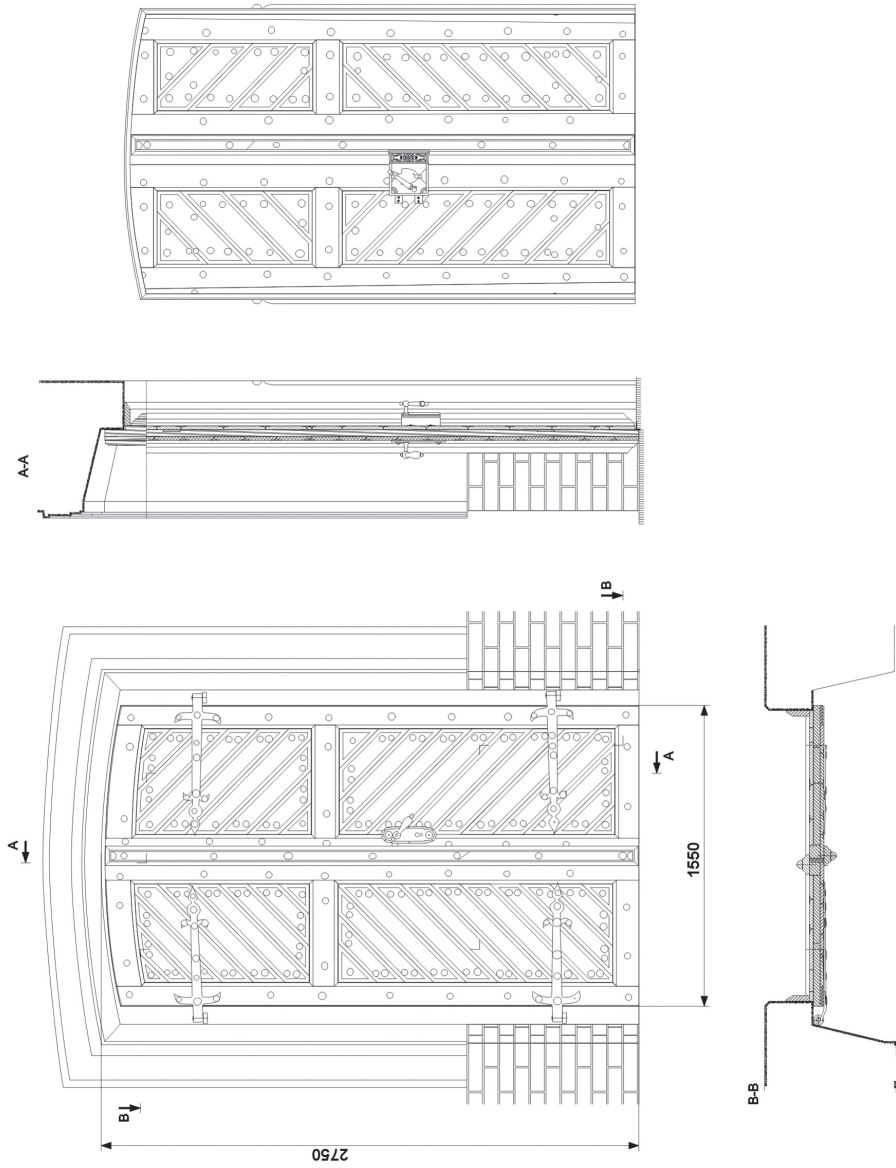


55. Kraków, ul. Kanonicza 15. Dekoracyjny układ szalunku w romby na skrzydle drzwi deskowszpungowych. Fot. A. Cichy



56. Kraków, Grodzka 58. Kościół ewangelicko-augsburski p.w. św. Marcina, 1637-40 r. Opierzenie drzwi deskowo-szpungowych w jodełkę odwróconą, o dużej szerokości desek, ujęte ramą. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



57. Warszawa, ul. Mehoffera 2. Kościół św. Jakuba Apostoła. Kruchta zachodnia, ok 1730 r. Widoki i przekroje drzwi deskowo-szpungowych z obustronnym opierzeniem profilowanymi szalówkami w jodełkę odwróconą i w romby. Oprac. M. Panz pod kier. autora, 2005 r. Rys. ze zbiorów ZKi-TWzD SGGW w Warszawie



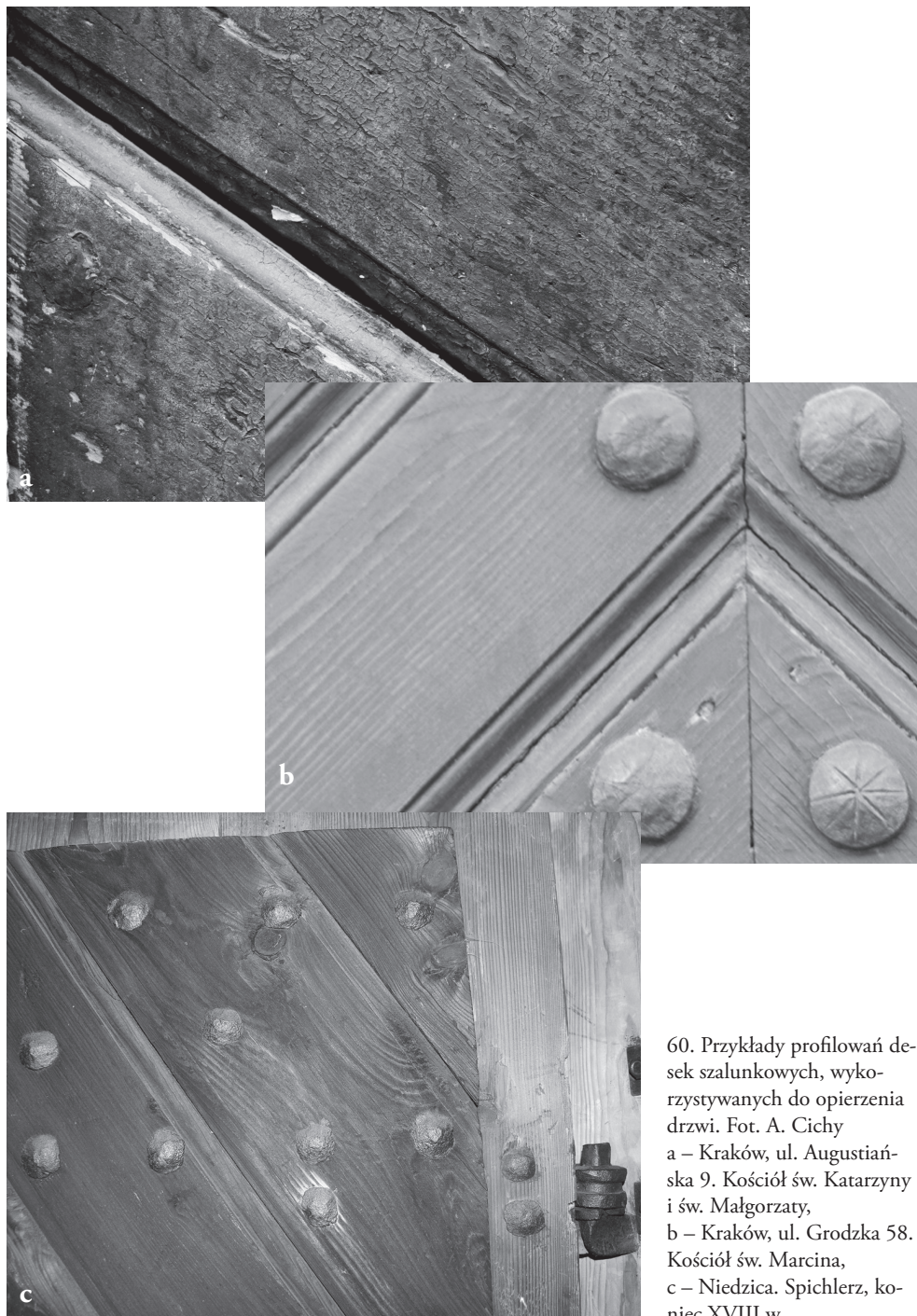
58. Kraków, ul. Bernardyńska 7. Neogotycki portal z drzwiami w konstrukcji ramowo-płycinowej z opięzieniem szalówkami awersu i ozdobnymi okuciami, 1878 r. Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



59. Lublin, MWL. Cerkiew Narodzenia NMP z Tarnoszyna, 1759 r. Awers drzwi ramowo-płycinowych z dekoracyjnym opierzeniem deskami w jodełkę i w „rauty” ujęte ramą. Fot. A. Cichy



60. Przykłady profilowań de-  
sek szalunkowych, wyko-  
rzystywanych do opierzenia  
drzwi. Fot. A. Cichy  
a – Kraków, ul. Augustiań-  
ska 9. Kościół św. Katarzyny  
i św. Małgorzaty,  
b – Kraków, ul. Grodzka 58.  
Kościół św. Marcina,  
c – Niedzica. Spichlerz, ko-  
niec XVIII w.



61. Przykłady profilowań desek szalunkowych wykorzystywanych do opierzenia drzwi.

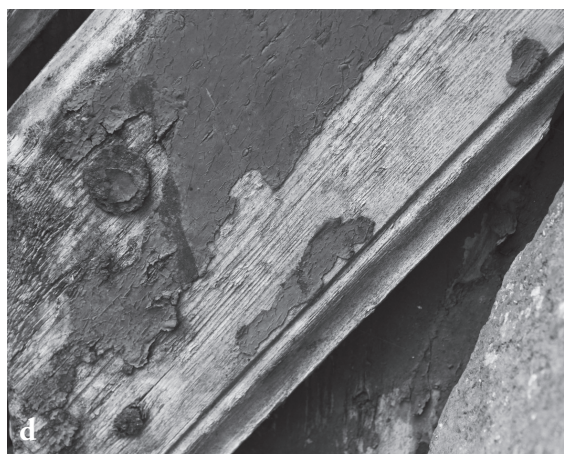
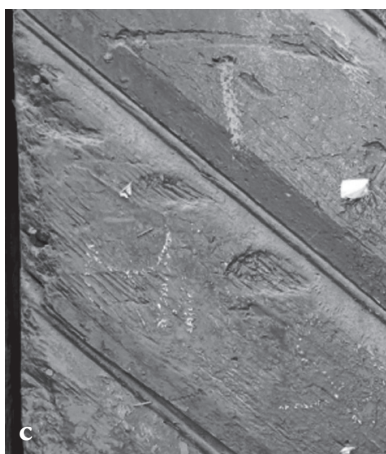
Fot. A. Cichy

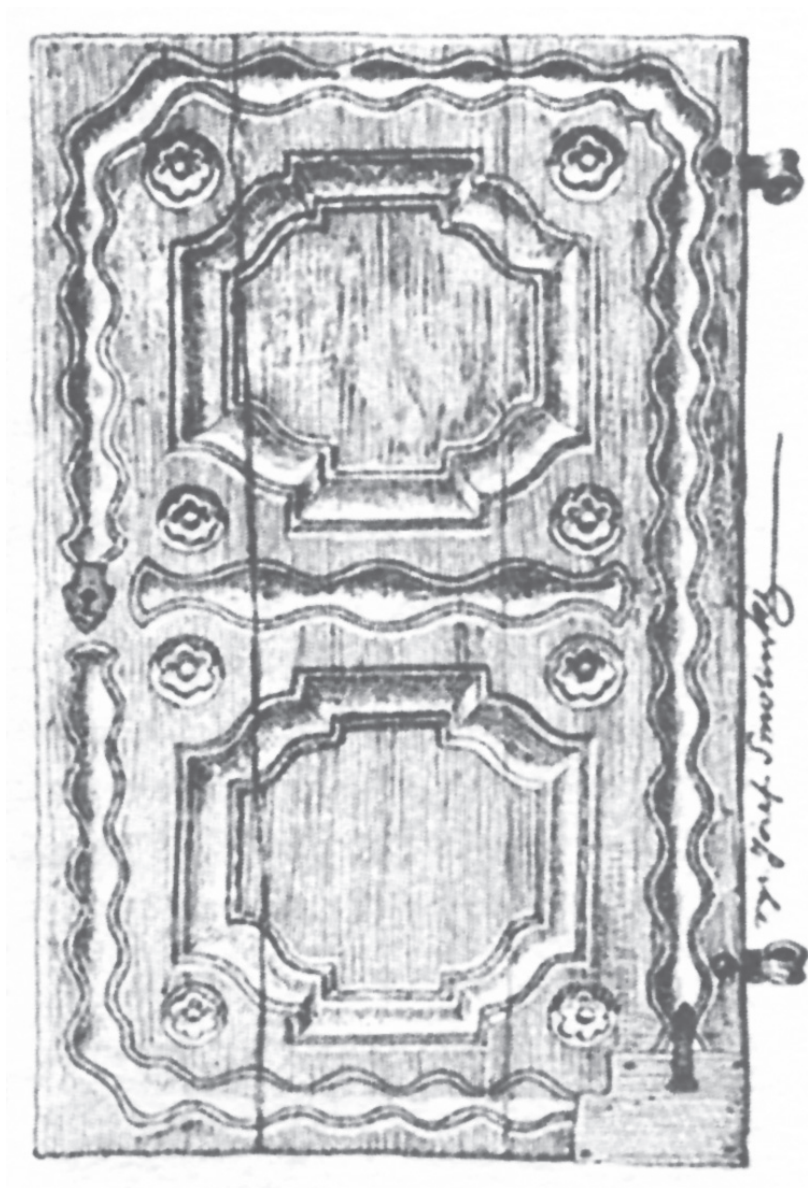
a – Gdańsk Oliwa. Opactwo cystersów, XIX w. (?)

b – Kraków, ul. Bernardyńska 7, 1878 r.,

c – Warszawa, ul. Żąbkowska 14, kamienica Elżbiety Barbary Podbielskiej, 1866 r.

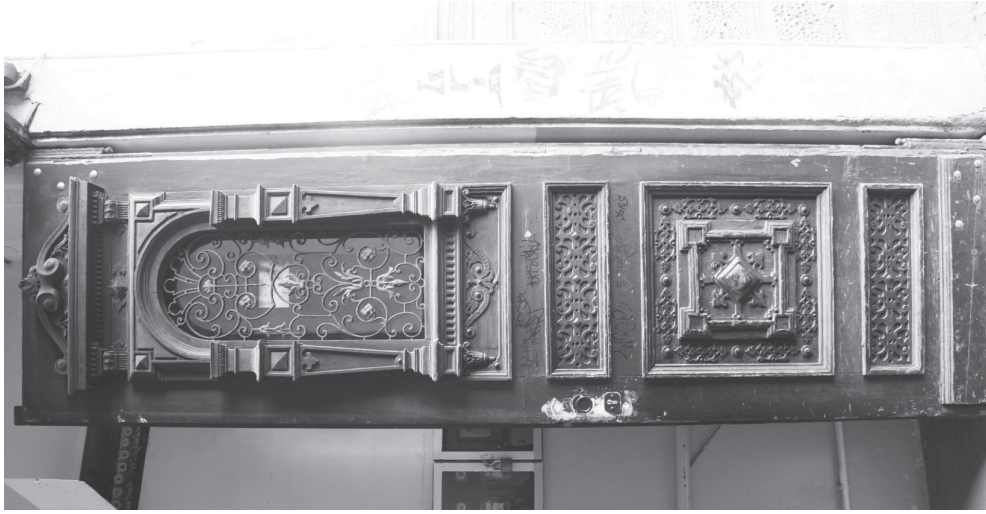
d – Kraków, ul. Jagiellońska 7/7a, XIX w.





62. Włodawa nad Bugiem. Awers drzwi dębowych do synagogi, XVIII w. Rys. J. Smoliński (za: Z. Gloger, *Budownictwo drzewne...*)

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



63. Kraków, ul. Św. Marka 21a. Wrota w konstrukcji deskowej z opierzeniem dekoracją ramowo-płycinową i detalem architektonicznym, XIX w. oraz Bielsko-Biała, ul. 3 Maja 3. Neorenesansowe drzwi ramowo-płycinowe z dekoracją architektoniczną awersu. Kamienica K. T. Forstera, 1898 r., proj. K. Korn. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



64. Wrota ramowo-płycinowe o dekoracji architektonicznej awersu: Łódź, ul. Piotrkowska 104/104a, koniec XIX w.; Warszawa, ul. Zielna 49, pałac Jakuba Janasza, 1874-1875, proj. J. Heurich st. (replika drzwi). Fot. A. Cichy



65. Warszawa, ul. Fredry 8. Gmach d. banku dyskontowego, 1896-1897, proj. K. Löwe. Neorenesansowe drzwi ramowo-płycinowe z architektoniczną oprawą awersu skrzydeł. Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



66. Toruń, ul. Łazienna 16. Dom Eskenów. Renesansowy portal z rzeźbionymi dębowymi drzwiami, ok. 1590 (il. za „Słowo Pomorskie”, 1931 r.). Poniżej – te same drzwi z d. Domu Eskenów jako eksponat stałej wystawy w Muzeum Okręgowym w Toruniu. Fot. A. Cichy



67. Toruń, Rynek Starego Miasta 29. Dom pod Aniołem. Drzwi z ornamentem roślinnym nakładanym na skrzydło i odrzwią, 1699 r. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



68. Wrocław, Rynek Główny 8. Kamienica Pod Siedmioma Elektorami. Drzwi ramowo-płycinowe z dekoracją snycerską nakładaną na awers taflí skrzydeł, ok. 1730 r. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



69. Warszawa, ul. Senatorska 38. Dawny Bank Landaua, 1904-1906, proj. S. Grochowicz i G. Landau.  
Drzwi ramowo-płycinowe szklone ze snycerskim opracowaniem listwy przymykowej i płycin.  
Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



70. Toruń, ul. Mostowa 8. Drzwi ramowo-płycinowe szklone z elementami dekoracyjnymi wykonanymi z białego metalu, 2. poł. XIX w. Fot. A. Cichy



71. Kraków, ul. Grodzka 33. Drzwi deskowo-szpungowe z dekoracją ramowo-płycinową awersu i elementami gotowymi wykonanymi z drewna i mosiądzu, 2. poł. XIX w. Fot. A. Cichy



72. Muzeum w Łowiczu. Drzwi deskowo-szpungowe z opierzeniem dekoracją ramowo-płycinową i elementami toczonymi z drewna, obiekt z d. Złakowa Borowego, koniec XIX w. Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



73. Kraków. Collegium Maius. Intarsjowane drzwi do Izby Pańskiej d. ratusza krakowskiego, proj. P. Kalina, 1593 r. Fot. K. Wolski (za: J. Krawczyk, *Charakterystyczne cechy zabytkowej stolarki...*)



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



74. Toruń. Kościół Ducha Świętego. Drzwi intarsjowane zakrystii, 1756 r. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



75. Warszawa, ul. Marszałkowska 6. Kamienica, ok. 1912 r., proj. L. Panczakiewicz (kamienica własna architekta). Wrota w przejeździe bramnym – fragment awersu skrzydeł intarsjowanych z motywem wazonu z wydobywającym się zeń płomieniem, na tle dekoracji geometrycznej wykonanej z cienkich dębowych deseczek. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



76. Kraków, ul. Grodzka 39. Drzwi deskowo-szpungowe z opierzeniem dekoracją ramowo-płycinową awersu i przeszwitem wyciętym w deskach podkładu. Fot. A. Cichy



77. Kraków, ul. Juliusza Lea 17. Drzwi szklone okładane blachą z dekoracyjną kratą, koniec lat 20. XX w.  
Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...





78. Dzierżoniów. Willa von Einem, początek XX w., proj. H. Foerster. Witraż drzwi wewnętrznych do pokoju. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



ANDRZEJ CICHY



## ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



79. Kraków, ul. Żółwskiego 8A. Kamienica, lata 30. XX w. Drzwi wewnętrzne w konstrukcji płytowej pełne i przykłady oryginalnych okuć drzwiowych (kolorystyka wtórna). Jest to rodzaj konstrukcji, w której często tylko okucia i kolorystyczne opracowanie powierzchni, w architekturze modernistycznej zawsze współgrające z wnętrzem, składają się na dekorację drzwi. Stąd konieczność ochrony tych oszczędnych środków wyrazu plastycznego. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



80. Warszawa. Pałac Kultury i Nauki. Drzwi ramowo-płycinowe szklone wejścia głównego. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY





ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



81. Warszawa. Kościół św. Anny. Intarsjowany portal z drzwiami do zakrystii, 1754 r. Ozdobna przeszklona krata dodana w celu ukazania wystroju wnętrza i jego ochrony. Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



82. Warszawa. Kościół ewangelicko-reformowany, 1866-1880, proj. A. Löwe. Drzwi wewnętrzne ze śladami spalenizny pozostawionymi dla upamiętnienia tragicznych wydarzeń z okresu powstania warszawskiego. Fot. A. Cichy



83. Toruń, ul. Łazienna 26. Replika drzwi manierystycznych z ok. 1640 r. (u góry) i oryginał przechowywany w Muzeum Okręgowym w Toruniu (u dołu). Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



84. Toruń, Rynek Staromiejski 9. Replika późnorenesansowych drzwi z pierwszej połowy XVII w. (oryginał w Muzeum Okręgowym w Toruniu). Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



85. Kraków, ul. Urzędnicza 14. Nowe drzwi w kamienicy z końca XIX w., nawiązujące do rozwiązania historycznego, ale wykonane z zastosowaniem złącz o niewielkiej trwałości – szczeliny, zazwyczaj połączone z ramą złączem czopowym, tu przyklejono do szyby taśmą obustronnie klejącą. Fot. A. Cichy



86. Przykłady wrót z kamienic warszawskich o różnym stopniu rekonstrukcji wykonanej na podstawie oryginalnych stolarek. A – Al. Ujazdowskie 18, B – ul. Wiejska 21. W drzwiach z Al. Ujazdowskich odtworzono wszystkie podzespoły, upraszczając konstrukcję poprzez wykonanie jej z jednego gatunku drewna (por. il. 32). W drzwiach z ul. Wiejskiej poddano renowacji tylko odrzwia i nadświetle (prace w toku), wymieniając skrzydła, którym (pomimo rozległych zniszczeń) można było przywrócić wartość użytkową. Błędem było również wykonanie skrzydeł jako konstrukcji w pełni przeszklonej (por. il. 31). W obu przypadkach zmieniono kolorystykę, odpowiednio: z malowania kryjącego na transparentne i z transparentnego na ciemny brąz. Fot. A. Cichy



ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...





87. Warszawa. Kościół jezuitów p.w. Matki Bożej Łaskawej. Drzwi Anielskie, wykonane według projektu Igora Mitoraja, odsłonięte 12 września 2009 r. Przykład nowych drzwi o wysokich walorach artystycznych, zastępujących obiekty o niewielkiej wartości estetycznej, niebędące zabytkami. Fot. A. Cichy

ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



88. Warszawa. Katedra polowa Wojska Polskiego. Spizowe drzwi do katedry ze scenami batalistycznymi, ilustrującymi dzieje oręża polskiego, 1994 r., proj. A. Renes. Fot. A. Cichy



89. Wartość dawności wyrażona w deformacji powierzchni drewna wydobytanej przez efekty światłocieniowe. Fragment pilastra drzwi manierystycznych z ok. 1640 r. Muzeum Okręgowe w Toruniu. Fot. A. Cichy

## ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



90. „Gustowna poręcz i krata ochronna” w sąsiedztwie rozpadających się wrót secesyjnych – typowy przykład dbałości o zbytki. Taki stalowy detal, rodem z punktu złomu, pozbawiony jakichkolwiek walorów estetycznych, należy od ostatniej ćwierci XX w. do popularnych rozwiązań, wprowadzanych bezkarnie do obiektów zabytkowych. Fot. A. Cichy

ANDRZEJ CICHY



## ZABYTKOWA STOLARKA DRZWIOWA...



91. Gdańsk. Muzeum Bursztynu. Nowe drzwi deskowe (po lewej), imitujące budowę oryginalnych drzwi zdwojonych, wyróżniają się, oprócz sposobu połączenia desek poziomych z pionowymi, gładką powierzchnią i powtarzalnością wymiarową wszystkich części, osiągniętą w wyniku obróbki maszynowej.  
Fot. A. Cichy





*Konserwacja szkła jako  
wystroju architektonicznego  
obiektów zabytkowych*

Marcin Czeski





Szkoło aż do wieku XX w zasadzie nie występowało jako samodzielny element architektury w postaci innej niż okno. Przez całe stulecia było towarem droгим i luksusowym, o czym dziś zapomina się zupełnie. Dawniej jedynie w znacznej rangi budowłach pozwalano sobie na szklone okna.

Ze względów technologicznych szkło było niedoskonałe i jego forma użytkowa obejmowała dość niewielkie tafle. Optymalnym rozwiązaniem było więc użycie szkła jako elementu struktury (witrażu), łączącej niewielkie kawałki szkła za pomocą swego rodzaju rusztowania, wykonanego z kamienia, stiuku, drewna, bądź metalu – ołowiu.

W niniejszym opracowaniu zajmiemy się takim właśnie użyciem szkła, zadamy sobie pytanie o jego pochodzenie oraz zastosowanie na przestrzeni wieków. Szczególnie ważne jest użycie szkła w sztuce witrażowej, którą to dziedziną zajmę się bardziej szczegółowo.

## 1. Czym jest szkło?

Zestaw szklarski składa się z surowców krystalicznych. Podczas topienia składniki jego tracą (wskutek działania energii cieplnej oraz reakcji chemicznych) swą krystaliczną budowę i przechodzą w stan ciekły o budowie wewnętrznej nieuporządkowanej. Po ostygnięciu nie wracają do poprzedniej, uporządkowanej struktury. Tworzą stan zwany szklistym (jest to stały stan skupienia, w którym materia nie posiada uporządkowania dalekiego zasięgu). Cząsteczki rozmieszczone w stanie szklistym przypominają rozmieszczenie cząsteczek w cieczy, lecz cząsteczki te nie poruszają się.

Na szkło składa się zarówno szkłotwórcza krzemionka, jak i substancje modyfikujące – w postaci tlenków metali jednowartościowych i dwuwartościowych – pozwalające na obniżenie temperatury topnienia i stabilizujące zestaw.

Głównym składnikiem szkła jest jednak krzemionka ( $\text{SiO}_2$ ), która po stopieniu i ostygnięciu nie przechodzi w stan krystaliczny, lecz zachowuje budowę bezpostaciową. W jej wyniku szkło ma specyficzne właściwości fizyczne, takie jak: kruchość, mała przewodność cieplna oraz mały współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Surowcami do wyrobu szkła pospolitego są: piasek kwarcowy, wapień i soda. W procesie wytopu szkła wapień przechodzi w tlenek wapnia, a soda w tlenek sodu. Zmieniając te substancje na inne, np. tlenki potasu, boru czy fosforu, można znacząco zmieniać właściwości zarówno fizyczne, jak i chemiczne szkła.

Ważne jest to szczególnie w badaniach nad procesami korozji dawnych szkieł. Nie wszystkie one reagują tak samo z otoczeniem, a różnice te wynikają właśnie ze składu zestawu szklarskiego.

Trzeba dodać, że mniej więcej do XIII w. koegzystowały w Europie dwie tradycje wytwarzania szkła. Jedną z nich była tradycja rzymska, która w składzie szkła używała jako źródła popiołu wodorostów. W efekcie powstawało szkło sodowe (relatywnie trwałe i odporne na korozję). Innym sposobem było wykorzystywanie popiołu otrzymanego z drzew, posiadającego w swoim składzie dużo potasu. Takie szkła, niestety, nie miały tak dobrych właściwości fizyczno-chemicznych, jak szkło sodowe.

Szkło używane w przeszkleniach czy też witrażach zabytkowych to szkło krzemianowo-wapniowo-potasowe.

Mnich Teofil w swoim traktacie *De diversis artibus* podaje, że szkło produkuje się z mieszaniny składającej się z dwóch części popiołu bukowego i jednej części oczyszczonego piasku. Tu piasek był źródłem krzemionki, a popiół bukowy – źródłem potasu i wapnia. Do zmiany zabarwienia stosuje się liczne związki manganu (Mn), żelaza (Fe), kobaltu (Co) i miedzi (Cu).

Dawniej szkło produkowano na kilka różnych sposobów: lano roztopioną masę szklaną na płaszczyznę, dmuchano duże bańki ze szkła lub wykonywano *gomółki* – poprzez wprowadzanie porcji szkła na pieszczeli szklarskiej w ruch wirowy, w wyniku czego tworzyła się duża okrągła tarcza ze szkła (przypominająca trochę podstawkę od kieliszka, tyle że w innej skali). W XIX w. wdmuchiwało się bańkę szklaną do kubicznych form, otrzymując prostopadłościenną butelki, które następnie rozcinano na krawędziach, otrzymując szklane prostokąty.

Trzeba podkreślić, że wszystkie te metody stosuje się także dzisiaj – do otrzymywania szkła witrażowego.

Nie jest możliwe podanie dokładnej daty powstania szkła. Przypuszcza się, że pierwsze szkła były dziełem przypadku i wiązać je możemy z najstarszymi cywilizacjami basenu Morza Śródziemnego. Na dużą skalę szkło zaczęto produkować w Rzymie oraz – ze skutkiem jeszcze lepszym – w Fenicji, której przypisuje się wynalezienie puszczeli szklarskiej.

Rozkwit szklarstwa odnotowujemy w Bizancjum, a następnie w związanej z cesarstwem Wenecji.

## 2. Rys historyczny zastosowania oszkleń w architekturze europejskiej

W początkach budownictwa szkło nie było materiałem ważnym. Na Bliskim Wschodzie, gdzie człowiek raczej chowa się przed słońcem, nie było potrzeby wpuszczania dużej ilości światła do wnętrza.

Nawet w starożytnym Rzymie szkło było tylko jednym z materiałów – obok alabastru, nawoskowanego lnu, muszli, rogu czy miki – stosowanych do przesłaniania otworów okiennych, które montowane były w ramach wykonanych z drewna, kamienia, stiuku, a nawet brązu. Pozostałości przegród z alabastru zachowały się w bazylice Sant'Apollinare in Classe w Rawennie. Tego typu „przeszklenia” stosowano we Włoszech jeszcze w XI i XII w. Szkło było zazwyczaj lane i pojawiało się w postaci niewielkich, mało transparentnych elementów.

W północnej Europie zapotrzebowanie na światło było większe, w związku z tym stosowanie szkła jako przezrocza wydawało się koniecznością. Jednak cena szkła i możliwości budowniczych nie pozwalały na jego stosowanie na większą skalę – przykładowo pierwsze kościoły miały okna przesłonięte tkaninami, nawierconymi płytami lub deszczólkami.

Nie bez znaczenia było także przesłanie metafizyczne światła, zawarte w tekstach biblijnych. Boskie *fiat lux* dało niewątpliwy impuls w rozwój techniki szklenia obiektów sakralnych. Choć najdawniejsze witraże nie zachowały się,

to świadectwa o kolorowych obrazach ze szkła dotarły do naszych czasów za pośrednictwem literatury. Z niej wiemy o kolorowych oknach bazylik Konstantynopola czy kościołów z czasów Merowingów.

Wiadomym jest zastosowanie szkieł w wypełnianiu okien w sakralnej architekturze średniowiecznej. Co jednak z budownictwem mniej okazałym? Otóż rozwój przeszkleń w architekturze o charakterze niepublicznym, prywatnym przebiegał dużo wolniej. Był skromniejszy i mniej zróżnicowany, uzależniony od rozwoju stolarki okiennej, w której szkło mogło zaistnieć. Czymś innym był otwór okienny w kościele, którego zadaniem było wpuszczanie światła, ale też oddziaływanie jako obraz, a czymś innym – otwór okienny w budowlach świeckich, pełniący rolę wyłącznie użytkową. Przez okna się wyglądało, wciągało ładunki, sprzedawało towary, przy oknach się pracowało, czytało...

Odmienne funkcje rodziły też odmienne formy. W swoich najwcześniejszych czasach okna domostw średniowiecznych nie posiadają w ogóle oszkleń. To otwory zamykane na noc i w chłody szczelną okiennicą, często mocowaną bezpośrednio do muru. Z czasem wytworzyła się opaska drewniana, do której okiennice przylegały. Cały ten zestaw zamykany był od wnętrza pomieszczenia na rygiel drewniany, mocowany w murze. Ślady takich mocowań zachowały się np. w wieży mieszkalnej z XIV w. w Siedlęcinie. Nie wiadomo, czy okiennice te były szczelne, czy też miały jakieś prześwity. Można domniemywać, że – w zależności od przeznaczenia – mogły mieć prześwity (w pomieszczeniach mieszkalnych) lub być ich pozbawione (pomieszczenia gospodarcze).

Kolejnym etapem rozwoju okna, już bardziej interesującym ze względu na szkło, jest powstanie okna dwudzielnego. W części górnej doświetlało ono pomieszczenie za pomocą szkła lub błony montowanej na stałe, w części dolnej, nieoszklonej i większej – nadal funkcjonowała zamykana okiennica. Do naszych czasów przetrwały relikty w postaci zachowanych elementów takich okien, np. z pałacu wielkiego mistrza w Malborku – kamienne oboknia (z XIV w.) w górnej partii mają wręby przystosowane do osadzenia błony szklanej, w dolnej zaś wręby innego rodzaju, dostosowane prawdopodobnie do grubości zamykanych okiennic. Wiele przedstawień tak rozwiązanych

okien można zobaczyć na licznie zachowanych dziełach malarstwa średniowiecznego<sup>1</sup>.

Tego rodzaju okna dwudzielne z okiennicą występują w architekturze jeszcze do końca wieku XVII. Inwentarz wawelski z 1665 r. wspomina, że okna miały zarówno przeszklenia, jak i okiennice – w dolnych partiach<sup>2</sup>.

Z czasem następuje rozwój stolarki okiennej. Pojawiają się ramy w górnej i dolnej partii okien, a co za tym idzie – całe okno może już zostać przeszklone. Warto w tym miejscu powołać się na doskonałe opracowanie dotyczące rozwoju stolarki okiennej w Polsce, pióra prof. Jana Tajchmana, z którego pochodzi niniejsza charakterystyka.

Pomimo zmian wyglądu i rozwiązań technicznych samej stolarki – przeszklenie do pewnego stopnia zachowuje niezmienność. Każdorazowo jest to błona szklana (w różnej formie plastycznej) – łączona za pomocą ołowiu tafla, złożona z mniejszych kawałków szkła, od średniowiecza aż do wieku XVIII – kiedy to wprowadzono szklenie na kit w szprosach drewnianych. Rozmiary szybek w owych błonach nie były duże. Same okna dzielone były zazwyczaj na kilka lub kilkanaście kwater stanowiących ramiak dla szkła.

Do najdawniejszych sposobów łączenia szkieł w błony należało szklenie w romby, występujące w końcu XIV oraz w XV i XVI w. (il. 1).

Kolejnym rodzajem oszklenia było szklenie gomółkowe, występujące od drugiej połowy XV oraz w wieku XVI (częściej na terenach południowych), gdzie-ś niedługo aż do końca XVIII w. Szklenia te występowały w dwóch odmianach: z przesunięciem i bez przesunięcia (il. 2).

W wiekach XVI i XVII występowały szklenia sześcioboczne i ośmioboczne (il. 3).

Błona szklana złożona z dużych krążków to wiek XVII (il. 4).

Dość dużą trudność stanowi datowanie szklenia w prostokąty małymi szybami. Sporadycznie pojawia się ono już w XVI w. na terenach północnych, a apogeum swoje osiąga w wiekach XVIII i początku wieku XIX<sup>3</sup> (il. 5).

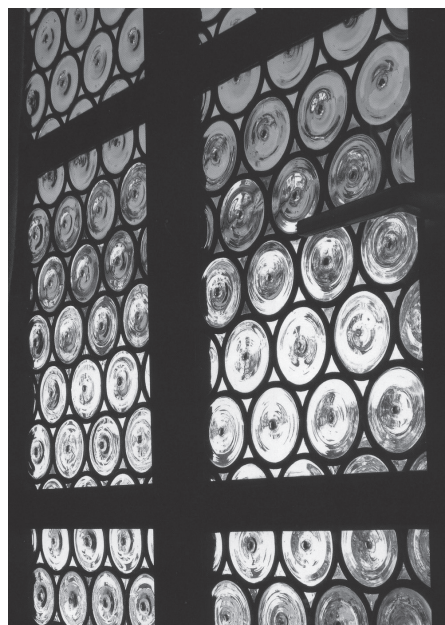
<sup>1</sup> J. Tajchman, *Stolarka okienna w Polsce. Rozwój i problematyka konserwatorska*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, Seria C – *Studia i materiały* tom V, Ośrodek Dokumentacji Zabytków, Warszawa 1990, s. 9.

<sup>2</sup> *Ibidem*, s. 10.

<sup>3</sup> J. Tajchman, *Stolarka okienna*, [w:] *Słownik terminologiczny architektury*, Warszawa 1993, s. 21.



1. Szklenie w romby. Francja, XIX w. Fot. M. Czeski



2. Szklenie w gomółki. Fragment drzeworytu XVI w. Fot. M. Czeski



3. Szklenie w sześciokątne gomółki. Niemcy, XVIII w. Fot. M. Czeski



4. Szklenie w duże krążki. *Zwiastowanie*, Jan van Eyck, 1434-1436. Fragment. [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)





5. Szklenie w prostokąt. Polska, XIX w. Fot. M. Czeski

W XVIII w. pojawiają się okna szklone dużymi prostokątami, których odmianą są okna z wiatrownicami, czyli prętami żelaznymi, wpuszczonymi w ołów i ozdobnymi rozetkami.

Ta uproszczona periodyzacja daje tylko ogólne pojęcie o typach i zakresach czasowych występowania przeszkleń. W rzeczywistości można odnaleźć znaczne odstępstwa od tego schematu. Trzeba zauważyć, że równoległe do sposobu szklenia wykorzystującego dwuteowniki ołowiane, stosowano tańszą metodę, w której nafrezowane listewki zastępowały pręty ołowiu. Jednocześnie w tańszej wersji okna nadal szklono błonami zwierzęcymi czy nawoskowanym papierem.

Okna szklone na kit w szprosach krzyżowych pojawiają się w Polsce w drugiej ćwierci XVIII w., we Francji stosowano je już od wieku XVII. Powstanie ich wiąże się ze zmianami stylowymi w architekturze, jak też z wynalezieniem kitu szklarskiego. Pojawiły się okna o większej powierzchni szklanej i zwiększonych gabarytach – układ krzyżowych szprosów zdecydowanie wzmacniał sztywność okna, co z kolei umożliwiło wprowadzenie w architekturze okien wysokich na całą kondygnację. Przykłady takich okien można mnożyć, wystarczy obejrzeć kilka wedyt Warszawy pędzla Canaletta z lat 1767-1789, gdzie większość pałacowych okien prezentuje ten właśnie sposób szklenia. Jednak wciąż zdarzało się szklenie dawnym sposobem – w ołów – w obiektach nie tylko remontowanych, jak miało to miejsce na Wawelu w latach 1728-1729, ale też w nowo wybudowanym skrzydle Zamku Królewskiego w Warszawie (z lat 1741-1746).

Ten typ szklenia pojawia się jeszcze w XIX w., o czym świadczy choćby budynek loży masońskiej w Toruniu przy ul. Łaziennej 18, budowany w pierwszej połowie XIX w., a remontowany w drugiej połowie tegoż wieku, który takie właśnie szklenie otrzymał<sup>4</sup>.

W latach 70. XVIII na dobre wchodzi w użycie duże tafle szkła osadzone na szprosach tylko poziomych. To okna już klasycystyczne. Początkowo pojawiają się w pałacach, później – od połowy XIX w. – praktycznie spotykamy je już wszędzie. Taki typ szklenia przechodzi nawet do pierwszej połowy XX w., przy czym zdarzają się już tafle znacznej wielkości. Trzeba dodać, że właściwie do końca XIX w. technika wykonywania przezroczystych tafli szkła była jednakowa.

<sup>4</sup> J. Tajchman, *Stolarka okienna w Polsce. Rozwój i problematyka...*, *op. cit.*, s. 23.

Dawniej, jeśli nawet potrafiono wykonywać większe tafle, to cena szkła zmuszała do stosowania go w mniejszych formatkach. Z tego też wynikać może tak długa żywotność szklenia w ołów czy w okna o szczelinach krzyżowych.

Jako ciekawostkę można przy tym podać, że w XIX w. pojawiały się w przeszkleniach szyby wypukłe na zewnątrz.

Ostatnią fazą rozwoju szklenia były okna bezszczeblinowe, wypełniające całą płaszczyznę skrzydła okiennego, występujące w ostatniej części XIX w. i na początku wieku XX.

Ciekawostką są okna secesyjne, które poza dużymi taflami w dolnej części okna wprowadzają podział na szprosy krzyżowe w swojej górnej części. W tych oknach chętnie stosowano specjalne szkła witrażowe: barwione, matowe, ornamentowe, łączone w ołów lub w pręty mosiężne.

### 3. Czym jest witraż?

Witraż to przegroda budowlana, wykonana ze szkła i ołowiu, osadzona bezpośrednio w otworze okiennym lub ramie wykonanej z różnych materiałów, najczęściej z drewna lub z metalu, choć spotyka się ramy wykonane z cegły, kamienia, betonu.

Inna definicja witrażu to: *wypełnienie okna barwnymi szklami, ułożonymi na zasadzie mozaiki w kompozycję figuralną bądź ornamentalną. Kawałki szkieł w witrażu łączy się ołowianymi listwami, zwanymi również szprosami (czasem także dwuteownikiem od kształtu przekroju listwy ołowianej).*<sup>5</sup>

Od samego początku zatem dostrzec można dwie zasadnicze funkcje witrażu: jest on po pierwsze rodzajem konstrukcji budowlanej, po drugie zaś nosi znamiona dzieła sztuki. Obie te cechy są w witrażu niepodzielnie łączone.

Technologicznie witraż wykonuje się poprzez łączenie do wzoru kawałków szkła w jedną całość, za pomocą elastycznych (dopasowujących się do formy szkieł)

<sup>5</sup> M. Ławicka, B. Fekecz-Tomaszewska, *Problemy z nazewnictwem technik witrażowych*, [w:] *Polska sztuka witrażowa*, Kraków 2002, s. 221.

lasek ołowianych (o przekroju zazwyczaj dwuteownika). Niekiedy zamiast ołowiu używa się cienkich pasków blachy miedzianej, którą owija się krawędzie szkieł, by potem połączyć je w całość lutem cynowym. Podobnie, miejsca łączenia prętów ołowianych lutuje się stopem cynowym. Końcową czynnością w pracy nad witrażem jest kitowanie – wcieranie plastycznej masy składającej się z kredy i pokostu lnianego w przestrzenie pomiędzy szkłem a ołowiem. Dodaje to witrażowi sztywności oraz zapewnia mu szczelność i trwałość. Szklą, z których witraż jest wykonywany, mogą być przedtem opracowywane plastycznie na wiele sposobów.

Malarskie przetwarzanie szkła to oddzielne rzemiosło, które na terenach niemieckojęzycznych nosi nazwę *Glassmalerei*, w odróżnieniu od *Kunstglaserei*, obejmującego tylko cięcie szkła i składanie witraży w całość. Tam także istnieją dwa oddzielne zawody związane z rzemiosłem witrażowym. Przy czym, oczywiście, nie zakłada to rozłączenia obu umiejętności. Z tym rozróżnieniem nie spotykamy się na terenie Polski.

Malarskie przetwarzanie szkła odbywa się na wiele różnych sposobów: malarstwo konturowe (tworzenie graficzne linii na szkłe), patynowanie (poprzez tworzenie na szkłe światłocienia), malowanie emaliami (poprzez nanoszenie barwnego, przezroczystego szkliva na szkło, niekoniecznie bezbarwne), lazurowanie srebrem (uzyskuje się wówczas całą gamę odcieni koloru żółtego, na szkłe najczęściej bezbarwnym), trawienie szkieł warstwowych (w efekcie powstają bądź miękkie przejścia kolorystyczne, bądź kontrastowe zestawienia barwne). Z najnowszych technik doszło w ostatnich latach stosowane na szeroką skalę powierzchniowe zastosowanie stapiania szkieł ze sobą oraz piaskowanie. Techniki te znane były już wcześniej, jednak współczesne możliwości techniczne ułatwiły ich stosowanie. Niektóre z technik odchodzą dziś w zapomnienie, jak odłupywanie płaszczyzn za pomocą klejów czy frezowanie powierzchni. W technikach tradycyjnych wszystkie prace malarskie wykonuje się metodą na gorąco, stapiając powierzchniowe warstwy szkła ze szklivem łatwotopliwym, jakim są emalie i patyny do szkła.

Nie sposób w tym miejscu nie powołać się na fundamentalne dzieło – powstałe prawdopodobnie w początkach XII w. – *De diversis artibus* mnicha Teofila, stanowiące doskonały opis technik malarskich, metalurgicznych i szklarskich – w tym witrażowniczych – epoki średniowiecza. Trzeba dodać, że wiele z nich jest stosowanych do dziś.

Witraże mogą być różne. Witraż *klasyczny* (lub inaczej – wykonany w *klasycznej technice witrażowej*<sup>6</sup>) to dzieło powstałe poprzez połączenie ze sobą (za pomocą ołowiu) malowanych, podmalowanych patyną, trawionych kawałków szkła barwionego w masie. W technice tej rysunek uzyskuje się zarówno za pomocą malarstwa na szkle, jak i linii ołowiu (il. 6a). Inny rodzaj to witraże malowane emaliami. Magda Ławicka i Beata Fekecz-Tomaszewska, polskie autorki klasyfikacji witraży, proponują nazwę *malowidło witrażowe*. Charakterystyczne dla tej techniki jest zastosowanie jako podobrazia głównie bezbarwnego szkła oraz rozbudowanie warstwy malarskiej tworzonej przez wielokrotne nawet nanoszenie emalii, patyn oraz lazurowania srebrem i trawienie szkła warstwowego. Ołów stosowany do łączenia szkieł stanowi tylko dodatek do malarstwa (il. 6b).

Tą techniką wykonywano z reguły tzw. szkła gabinetowe, czyli małe formy w postaci medalionów, rondli (dużych krążków szkła), prostokątów lub wieloboków, wprawianych w płaszczyznę jednobarwnego z reguły przeszklenia okiennego. Tego typu realizacje szczególnie często spotykane są na terenie Niemiec, Szwajcarii, Francji czy Niderlandów – od XVI w., aż po wiek XVIII. Realizacje te naśladowano potem od połowy XIX w.

Kolejną odmianą witraża jest *oszklenie mozaikowe*<sup>7</sup>. Są to bardzo różnorodne witraże, od najbardziej skomplikowanych do najprostszych. Łączy je z reguły brak warstwy malarskiej na szklach, a różni rodzaj szkła i kompozycja: od prostych przeszkleń (nazywanych też *bloną szklaną*) do finezyjnych witraży secesyjnych (il. 6c).

Występuje ponadto *technika mieszana*, łącząca różne techniki w jednym witrażu (il. 6d).

W Polsce nie wykształciła się jednoznaczna terminologia dotycząca technik witrażowych. Stąd do wspólnego określenia „witraż” zwykło się podciągać każdą z omówionych technik oraz różne ich warianty. Brak zdecydowanego ich rozróżnienia stanowi duży kłopot, szczególnie przy wykonywaniu dokumentacji konserwatorskiej czy inwentaryzacji.

<sup>6</sup> *Ibidem*, s. 226.

<sup>7</sup> *Ibidem*, s. 225.



6a. Klasyczna technika witrażowa. Francja, XIV w. Fot. M. Czeski



6b. Malowidło witrażowe. Polska, XVI w. Fot. J. Pałubicki

MARCIN CZESKI



6c. Szklenie mozaikowe / błona szklana – Polska, XIX w. Fot. M. Czeski





6d. Technika mieszana. Francja, XVI w. Fot. M. Czeski

W przeważającej części na terenie Polski spotykać będziemy witraże tworzone *klasyczną techniką witrażową*, wzbogaconą kilkoma modyfikacjami, czy z oszkleniem mozaikowym. Takie wykonawstwo zdominowało bowiem XIX- i XX-wieczną sztukę witrażową.

#### 4. Historia sztuki witrażowej

Szczegółowe przedstawienie przebogatyh dziejów sztuki witrażowej wykracza poza ramy niniejszego opracowania, z konieczności skupimy się tylko na najważniejszych faktach.

Już w czasach przedromańskich witraże występowały w wybranych, bardziej znaczących kościołach. Znane było też malowanie i wypalanie farby na szkle, czego dowodem może być odnaleziona na początku XX w., podczas remontu bazyliki San Vitale w Rawennie, malowana szklana płytką z przedstawieniem głowy Chrystusa. Nie jest pewne, czy była montowana w oknie za pomocą ołowiu, jednak w tej samej warstwie archeologicznej odnaleziono pręty ołowiane<sup>8</sup>. O dawnym stosowaniu zaawansowanej techniki witrażowej w Europie świadczą też odnalezione fragmenty witraży z Lorsch (il. 7) i Weissenburga (il. 8). Datowanie pierwszego nie jest pewne, choć styl wskazuje na XI w. Drugi pochodzi z ok. 1060 r. Najważniejszy zespół witraży z tego najwcześniejszego okresu to zachowane w katedrze w Augsburgu monumentalne postaci proroków (z roku 1100), zachowane *in situ*. Jakość wykonania i opracowanie malarskie świadczą o wysokim kunszcie wykonawców, co pozwala na wysnuć przypuszczenia, że podobnym poziomem wiedzy i techniki mogli dysponować także inni mistrzowie, których dzieła znamy tylko z opisów.

Okna okresu romańskiego, zachowane głównie we Francji i Niemczech, charakteryzują się relatywnie niewielkimi rozmiarami, stosowano w nich płaskie przestrzenie jasnych szkieł. W początkowym okresie tego stylu w przedstawieniach dominują duże, hieratyczne postaci z mocnym, graficznym modelunkiem szat i rysów twarzy. Tło gra w tych przedstawieniach rolę drugorzędną, z czasem

<sup>8</sup> S. Brown, *Stained glass. An illustrated history*, London 1992, s. 11.



7. Witraz z przedstawieniem głowy Chrystusa z Lorsch.  
[www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)



8. Witraż z przedstawieniem głowy Chrystusa z Weissenburga, XI w.  
[www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)

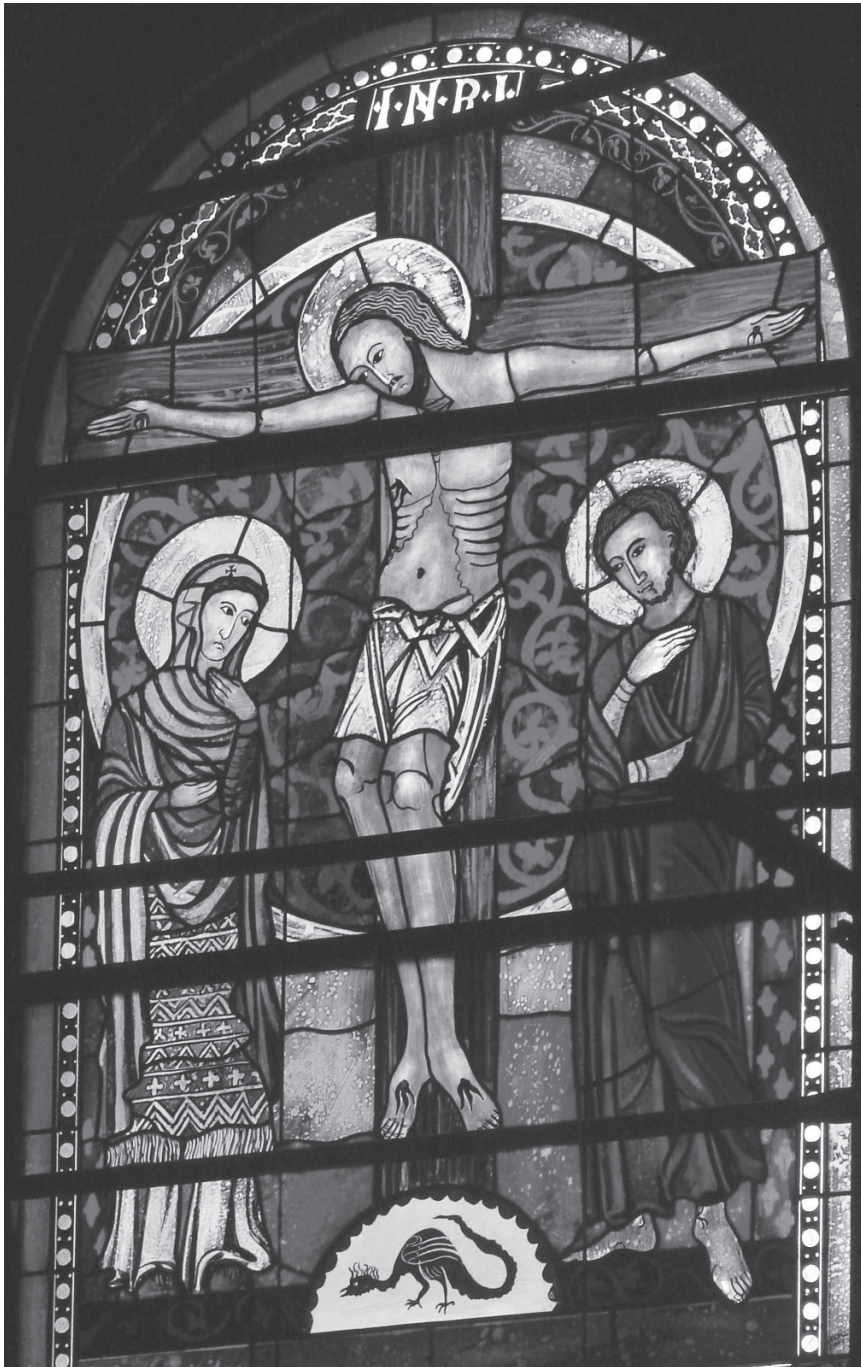
jednak proporcje zmieniają się na korzyść tła. Postacie zmniejszają się, grupują w cykle narracyjne. Grupowane są horyzontalnie, w rzędach (il. 9).

Osobnym rozdziałem sztuki witrażowej są okna w opactwach i kościołach cysterskich, gdzie – zgodnie z regułą – stosowanie bogatej kolorystyki oraz przedstawień było zabronione. Otwory okienne wypełniają więc witraże w postaci monochromatycznych arabesk, o często bardzo skomplikowanym przebiegu linii ołowiu (il. 10).

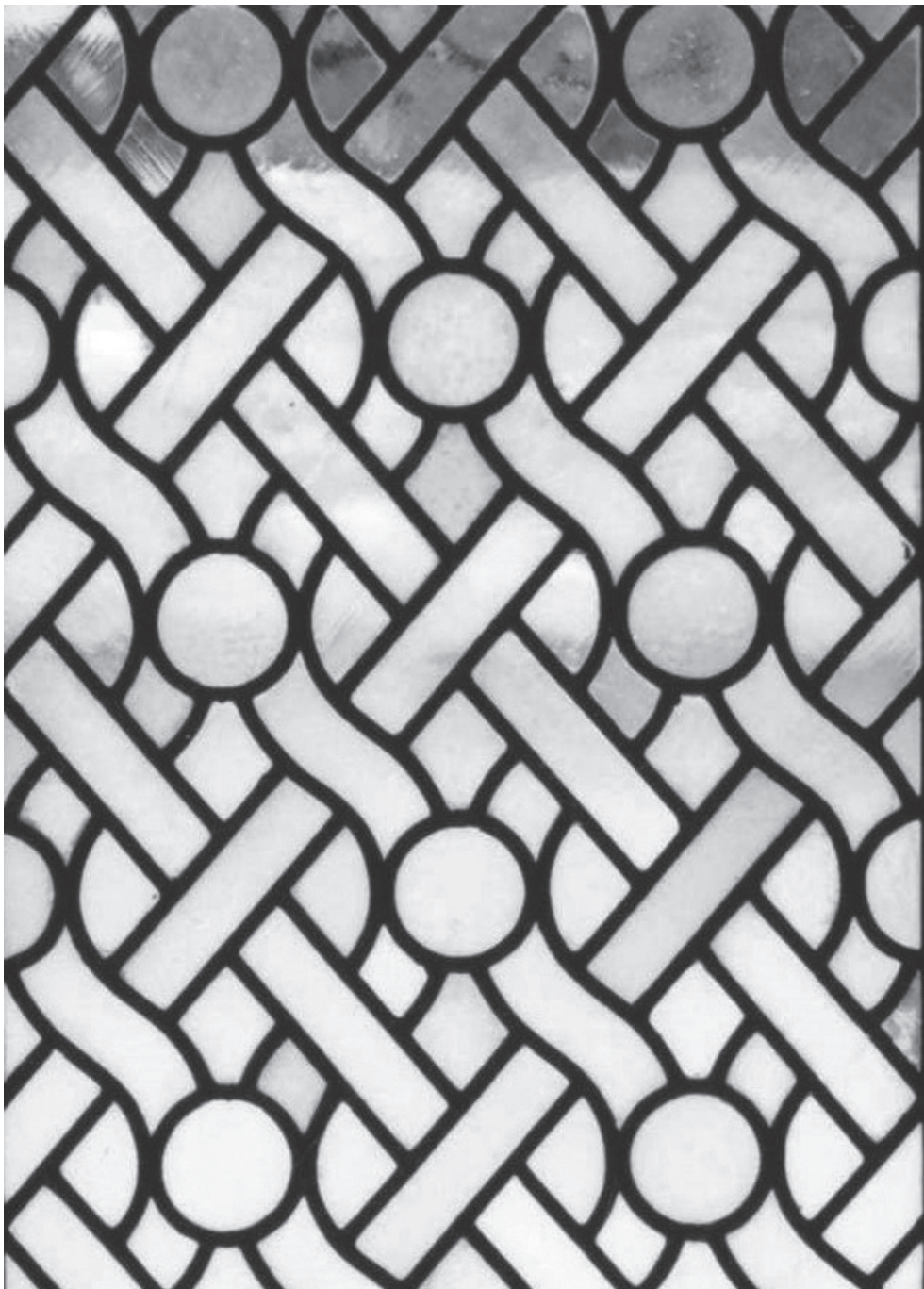
Inne są okna gotyckie. Sięgają wyżej i są szersze niż w czasach wcześniejszych. Implikuje to podzielenie powierzchni okien na mniejsze części i powstanie wielu metalowych ram w przestrzeni otworu okiennego. Ta armatura metalowa, dokładnie przemyślana, wykonywana jednocześnie z projektem witraży, tworzy koła, prostokąty lub duże wieloboczne medaliony, w których umieszczano kolejne sceny narracyjne (il. 11). Nie spotykamy tego typu rozwiązań w oknach romańskich.

Trzynastowieczne cykle narracyjne stają się bardzo bogate, wielowątkowe, rozbudowane. Nie ma płaskich, jasnych powierzchni. Każdy centymetr kwadratowy zostaje dokładnie pokryty konturem i patyną. Tło jest bogate, zdobione w liście, palmety, przedstawienia zwierząt. Kolorystyka zmienia się na głębsze tony, czerwienie, błękity, zielenie. Same okna, podzielone na małe części, przypominają najdroższe bizantyńskie mozaiki, z tym że złote tło zamieniono na purpurę i niebiański, głęboki błękit. To z tego okresu pochodzą rozety *Rose Windows* – rozbudowane, koronkowe prześwietla w fasadzie zachodniej bądź transepcie katedry (il. 12). Znakomitym przykładem witrażowej sztuki gotyckiej są zachowane prawie w całości wielkie witraże katedry w Chartres czy Saint Chappelle w Paryżu.

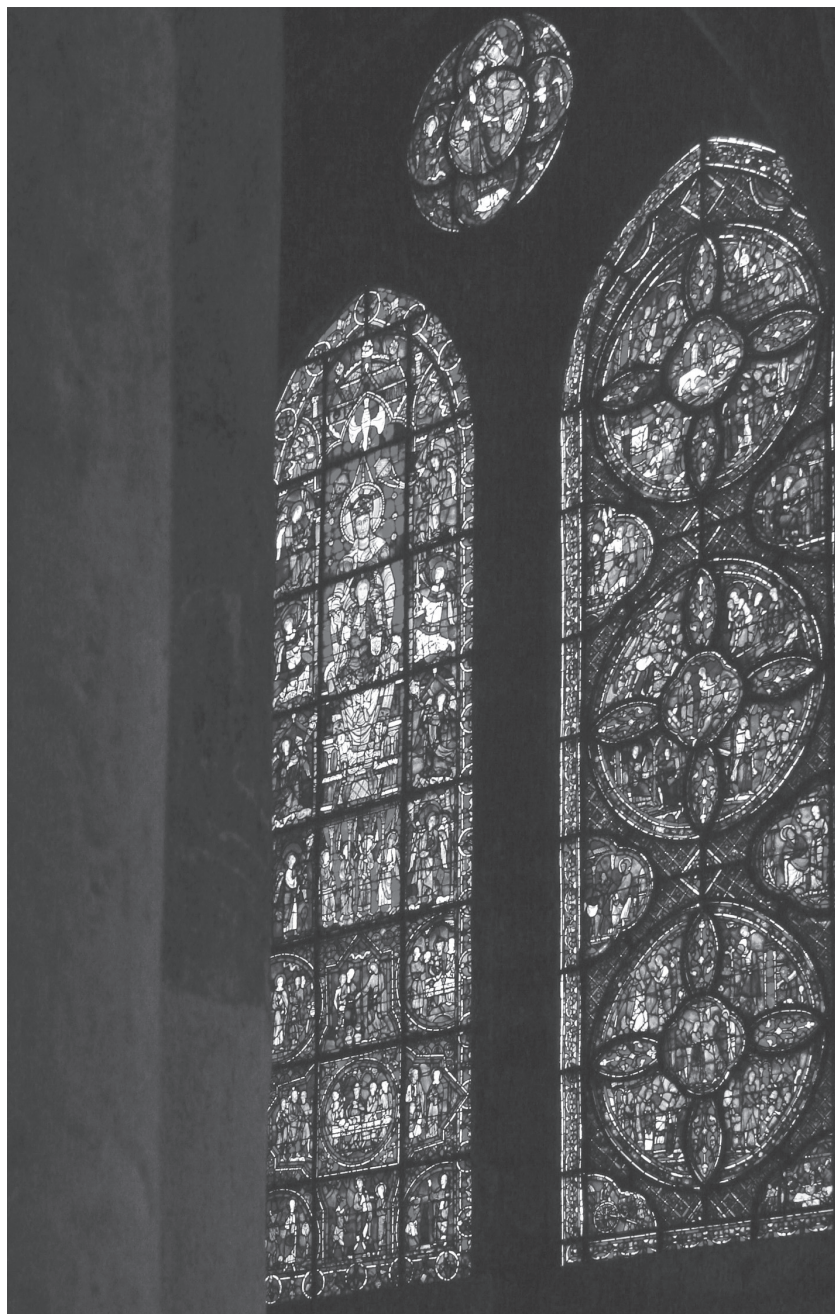
W wieku XIV doszło do zasadniczej zmiany w praktyce witrażowej. Po wszechnie stosowano lazurę srebrową, która pozwoliła na wzbogacenie kolorystyki witraży. Możliwe stało się stosowanie większych elementów szkła, malowanych i lazurowanych, co pozwalało uzyskać bardziej spektakularne efekty. Zmienia się też kompozycja i rysunek figur. Oddzielone są one od siebie w poziomie – już nie geometryczno-abstrakcyjnym tłem, ale iluzją architektury. W kompozycji wertrykalnej postaci następują po sobie poprzedzielane dystansem jasnego, pokrytego lazurą srebrową tła. Dominują kolory ziemi: brunatne, nasycone zielenie,



9. Witraż romański. Fot. M. Czeski

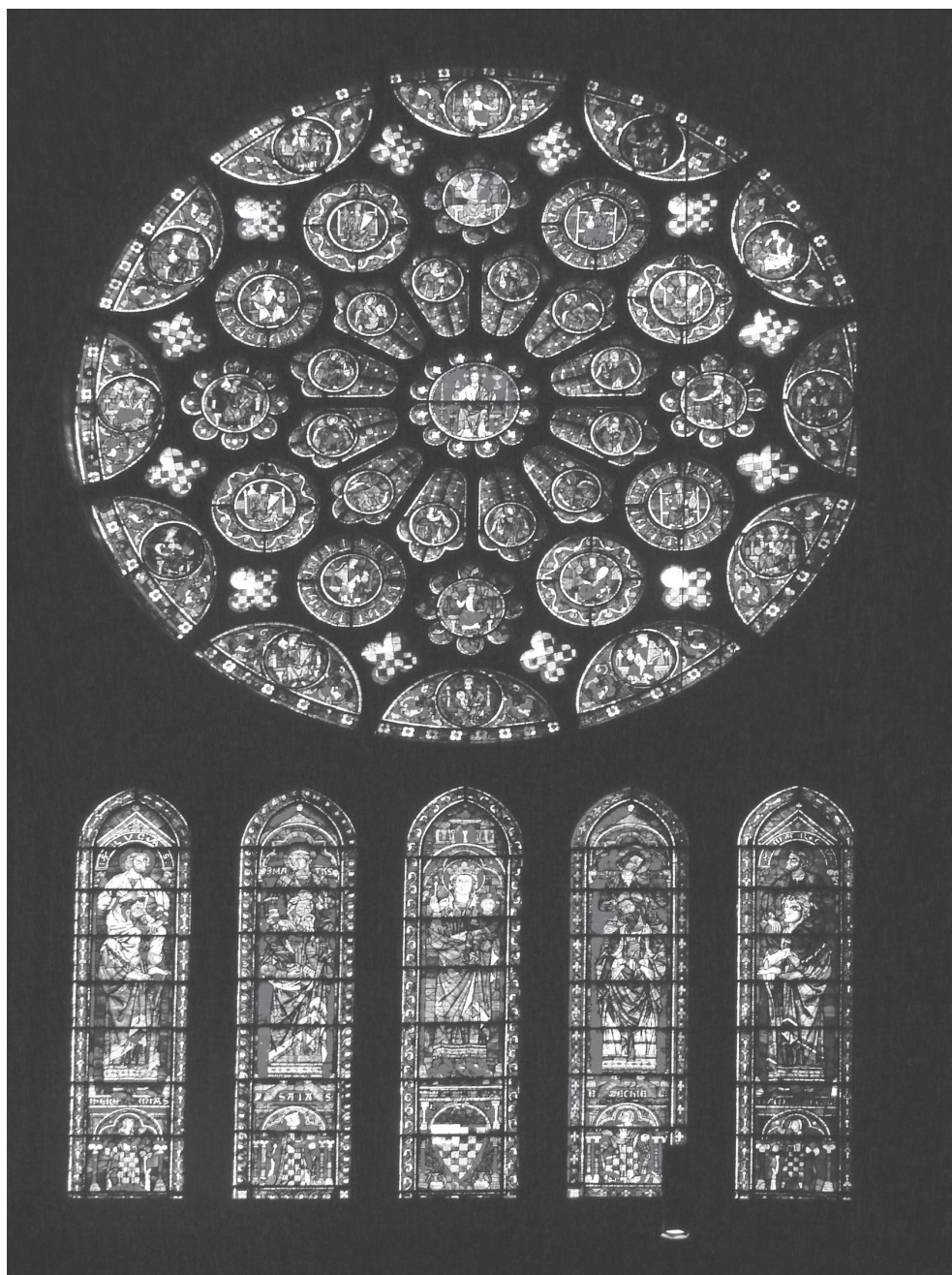


10. Arabski cysterskie. Fot. M. Czeski



11. Witraże: romański (XII w.) i gotycki (XIII w.), katedra w Chartres. Fot. M. Czeski





12. Rozeta i witraże w południowym transepcie katedry w Chartres, XIII w. Fot. M. Czeski

brązy, fiolety z domieszką czerwieni. Stosuje się dużo jasnego, często bezbarwnego szkła. Zmienia się zatem zarówno kolorystyka witraży, jak i kompozycja.

Dynamiczny rozwój sztuki witrażowniczej nie kończy się wraz z przejściem ze średniowiecza do renesansu. Koniec średniowiecza to szczyt malarstwa witrażowego. Z tego czasu pochodzą znani z nazwisk twórcy, których spuścizna artystyczna zachowała się do dziś i budzi podziw swoją maestrią. Witraże końca wieku XV to dzieła doskonałe technicznie, wysublimowane barwnie, pełne ekspresji. Operują pełnym kolorem, wzbogaconym obfitym użyciem lazurowania oraz trawienia czy szlifowania szkła. Prace te funkcjonują niemal jak wielkie dzieła malarskie tego okresu. Wystarczy zobaczyć witraże Petera Hemmela von Andlau w katedrze w Ulm i w Augsburgu czy cykl chrystologiczny Guillaume'a de Marcillat w katedrze w Arezzo, godny mistrzów włoskiego renesansu (il.13).

Zasadniczo dopiero reformacja spowodowała powolne odejście od przedstawieniowej sztuki witrażowej. Powoli zredukowano witraże do kolorowych (często o charakterze heraldycznym) wypełnień bezbarwnych przeszkleń – *blon szklanych* – zarówno we wnętrzach prywatnych, jak i sakralnych. Nie składano zamówień, brakowało należytego szkła, ponieważ na ten okres przypada upadek wielu hut szkła, jak to przykładowo miało miejsce we Francji za panowania króla Ludwika XIII<sup>9</sup>.

Tradycja witrażowa przetrwała np. w Szwajcarii, w której bogata klasa średnia tradycyjnie zamawiała witraże niewielkich rozmiarów, za to doskonałe technicznie, które umieszczane były we wnętrzach prywatnych.

Z czasem technika powoli zmieniała się z tradycyjnej, klasycznej – w *malowidło witrażowe*. Poza nielicznymi wyjątkami, niewiele monumentalnych realizacji witrażowych z tego okresu zachowało się do dzisiaj. Możemy ich szukać w Anglii, Francji, Niderlandach i Szwajcarii.

W okresie baroku i rokoka z reguły nie wprowadzano mocno nasyconych kolorystycznie szyb w oknach budowli. Barokowe freski, rzeźby oraz sztukaterie projektowane były pod kątem silnie działających efektów światłocienia, a kolorowe szkło mogłoby te efekty osłabiać. Witraże tego czasu to właściwie *blony*

<sup>9</sup> *Ibidem*, s. 114.



13. Witraże z XVI w.,  
Arezzo, Włochy.  
Fot. M. Czeski

*szklane* lub – inaczej – „oszklenia mozaikowe”, złożone z prostokątnych, okrągłych lub wielobocznych szybek, ewentualnie wzbogaconych emaliowanym medalionem.

Odrodzenie sztuki witrażowej możemy wiązać z okresem romantyzmu. Powrót do gotyku, neogotyku, zakładał w odtwarzanych wnętrzach również powrót witraży. Na początku nikt jednak nie potrafił odpowiednio ich wykonać. Brakowało odpowiednich materiałów, szczególnie szkła witrażowego, jak też wykwalifikowanych rzemieślników. Powoli, w ciągu wieku XIX, ulegało to zmianie. Powstało wiele firm witrażowych, które nie tylko wykonywały prace, ale też prowadziły badania i eksperymenty. Ruch odnowy witrażownictwa szczególnie intensywnie rozwinął się na terenach państw niemieckich oraz w Anglii i Francji, gdzie tradycje witrażowe nie do końca zaginęły.

Podczas konserwacji zabytkowych witraży najczęściej mamy do czynienia z niemieckim dorobkiem sztuki witrażowej. Do połowy XIX w. rzemiosło to rozwinięte było na wielką skalę. Władcy niemieckich państw wspierali rodzime zakłady witrażownicze, by wspomnieć Królewski Instytut Witrażowy, powstały w 1827 r., a założony przez króla Bawarii Ludwika I, czy też Królewski Instytut Witrażowy w Berlinie (1843)<sup>10</sup>. Pracowni było bardzo dużo, pracowały w licznych obiektach. Witraże wykonywane były w różnych technikach, od *malowidła witrażowego* do *klasycznej techniki witrażowej*, często bardzo skomplikowane, pracochłonne i doskonałe technicznie. Naśladowały one wszelkie odmiany stylistyczne znane z historii, mieszały je ze sobą, wprowadzały też nowe ich warianty.

## 5. Praktyka konserwatorska dotycząca witraży i innych przeszkleń

Zasadniczym zagadnieniem, które należy sobie uświadomić przed przystąpieniem do prac konserwatorskich przy witrażach, jest to, że powinny być one traktowane jak każdy inny obiekt zabytkowy. Co za tym idzie, dotyczyć ich

<sup>10</sup> M. Ławicka, *Zapomniana pracownia. Wrocławski Instytut Witrażowy Adolpha Selera (1846-1945)*, Wrocław 2002, s. 25.

powinna taka sama jak w przypadku pozostałych zabytkowych obiektów procedura konserwatorska.

*Podjmując działania konserwacji i restauracji, musimy sobie uświadomić, że zabytkiem (...), posiadającym pełny zakres wartości, jest dzieło kompletne, tj. nie tylko jego kompozycja i forma, ale także układ funkcjonalno-przestrzenny oraz jego struktura budowlana, a więc autentyczne rozwiązania konstrukcyjne i materiałowe. Rozwiązania te muszą być także chronione. Mówimy wtedy o konieczności poszanowania autentycznej substancji zabytkowej.*<sup>11</sup>

Ten postulat, wypowiedziany przez prof. Jana Tajchmana, a dotyczący praktyki konserwatorskiej obiektów architektonicznych, jak najbardziej odnieść można do witraży. Są one przecież (przy odpowiednim zachowaniu proporcji) zarówno dziełem sztuki, jak i wystrojem budowlanym.

Z tego też względu przy konserwacji witraży należy, podobnie jak przy zabytku architektury, przyjąć określoną metodę postępowania, gdzie po wstępnym rozpoznaniu zabytku przeprowadzamy prace przedprojektowe. A zatem:

- a) prowadzimy szczegółową inwentaryzację okna witrażowego,
- b) prowadzimy badania historyczne obiektu,
- c) rozpoznajemy stan techniczny badanego zabytku,
- d) prowadzimy proces wartościowania,
- e) po przeprowadzonej analizie sporządzamy wytyczne konserwatorskie do przygotowania projektu konserwatorskiego.

Następnym etapem jest przygotowanie projektu konserwatorskiego, zawierającego szczegółowe projekty konserwacji poszczególnych elementów, składających się na okno witrażowe.

Projekt konserwatorski powinien również zawierać koncepcję sposobu zamocowania witraża po przeprowadzanych pracach, sposób jego zabezpieczenia przed warunkami zewnętrznymi, z uwzględnieniem dopasowania wyglądu okna do charakteru zabytkowej budowli, w której witraż się znajduje. Nie zawsze jest bowiem możliwość powtórzenia pierwotnego sposobu zamocowania witraży.

---

<sup>11</sup> J. Tajchman, *Metoda konserwacji i restauracji dziedzictwa architektonicznego w zakresie zabytkowych budowli*, [w:] *Problemy konserwacji i badań zabytków architektury*, red. A. Kociałkowska, Gdańsk 2008, s. 36.

Właściwa konserwacja nie jest zadaniem prostym, ponieważ na witraż składa się nie tylko szkło i ołów, ale często także patyna na szkłe (bywa, że zanieczyszczona i skorodowana), ubytki w szkłe spowodowane wieloma czynnikami, ołów o wartości zabytkowej, elementy mocujące, wiatrowniki, skoble, zabytkowe gwoździe, zabytkowe elementy żelazne (tworzące ramę nośną dla pól witrażowych – często starsze niż sam poddany konserwacji obiekt). Wszystkie te elementy muszą zostać na wstępie właściwie rozpoznane, by można było przygotować odpowiedni sposób ich konserwacji. Niewątpliwie jest to zadanie nie tylko dla konserwatora witraży, ale też konserwatora metalu czy detalu architektonicznego.

Po fazie projektowej przechodzimy do fazy realizacyjnej, podczas której kontynuujemy badania historyczne (odnalezienie sygnatur, napisów i in.) oraz badania nad technologią wykonania obiektu (rodzaj szkła, skład patyn itp.). Po dokonaniu konserwacji oraz podczas prac należy prowadzić dokumentację fotograficzną i opisową. Tylko takie podejście do konserwacji witraży gwarantuje nam, że zostanie ona prawidłowo wykonana, a obiekt nie ulegnie dewastacji. Aby proces konserwacji przebiegał prawidłowo, warto zastanowić się, co wpływa na niszczenie witraży oraz co jest tegoż niszczenia efektem. Jeśli zdamy sobie z tego sprawę, unikniemy wielu nieprzemyślanych poczynań i niepotrzebnych zabiegów, a witraże będą chronione w sposób należyty.

Niestety, praktyka konserwacji witraży w Polsce znacznie odbiega od norm. Renowacją i konserwacją witraży zajmują się często nieprofesjonalni wykonawcy, pozbawieni niezbędnej wiedzy teoretycznej na temat zasad konserwatorskich, a ich wiedza praktyczna sprowadza się zazwyczaj do rozwiązań współczesnych.

Bardzo dokładne badania nad szkłem witrażowym, jego składem, stanem zachowania, efektami korozji, prowadzą naukowcy krakowscy: Paweł Karaszkiwicz, Lesław Heine czy Elżbieta Greiner-Wronowa, których badania stanowią podstawę działalności praktycznej przy konserwacji witraży.

### **Przyczyny niszczenia witraży**

Niezależnie od tego, czy witraż składa się z materiałów odpornych na niszczące działanie czasu czy też nie, w momencie gdy znajduje się w oknie budowli, narażony

jest na liczne zagrażające jego strukturze czynniki. Są to z jednej strony czynniki fizyczne, z drugiej – czynniki o charakterze czysto chemicznym. Do tych fizycznych, przyspieszających dezintegrację obiektu witrażowego, zaliczają się przede wszystkim czynniki mechaniczne, np. szkodliwe parcie wiatru na powierzchnie okien, ścieranie powierzchniowe niesionymi przez wiatr cząsteczkami piasku i kurzu, zmiany naprężeń wywołane czynnikami termicznymi. Przykładowo, zauważalne jest dużo większe odkształcenie pól witrażowych osadzonych w południowej ścianie budynku niż po jego stronie północnej. Zgubne jest też mechaniczne działanie wody, która w elementach witraża czy jego zamocowań zmienia swój stan skupienia pod wpływem temperatury. Również działalność człowieka bywa przyczyną zniszczeń, czy to celowych, czy też nieświadomych (np. niewłaściwe czyszczenie).

Spośród czynników chemicznych, powodujących zmiany chemiczne elementów witraży, wymienić należy właśnie wodę w każdej postaci. W postaci gazu, cieczy czy lodu – woda umożliwia i przyspiesza szereg niekorzystnych dla szkła i metalu reakcji chemicznych, wiążąc się z zawartymi w powietrzu zanieczyszczeniami.

### **Efekty korozji witraży**

Parcie wiatru na witraż od strony zewnętrznej wypycha go do wnętrza budowli, a podciśnienie z kolei wypycha na zewnątrz. Drgania wywołane tymi zjawiskami powodują rozciąganie się prętów ołowianych, czasem rozkruszanie zlutowanych miejsc. Pola witrażowe odkształcają się trwale (ołów cechuje bardzo mała sprężystość), a w dodatku – w wyniku wykruszania się kitu – zaczynają przepuszczać wodę, szczególnie tę niesioną wiatrem. Podobny efekt – odkształcanie się pól witrażowych – obserwujemy w przypadku dużych zmian temperatury. Jest to skutek różnej rozszerzalności cieplnej szkła i ołowiu. Przy zmianie temperatury pola witrażowego o 100 K, długość prętów ołowianych zwiększa się o ok. 3%<sup>12</sup>. W przypadku szkła mamy do czynienia z rozszerzalnością trzydziestokrotnie mniejszą.

<sup>12</sup> P. Karaszkiwicz, *Badania średniowiecznych witraży Kościoła Mariackiego w Krakowie*, [w:] *Studia i materiały Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie*, Kraków 1997, tom VII, s. 127.

Z podobnej przyczyny następuje pęknięcie ołowiu tuż przy lucie cynowym. To wszystko prowadzi do odkształcania się poszczególnych pól witraża. Ołów i cyna nie reagują chemicznie w sposób bezpośrednio szkodliwy dla witraży. Możemy zaobserwować raczej efekty korozji tych metali – pojawienie się tlenków czy siarczanów jako białawych nalotów na powierzchni prętów, szczególnie w pomieszczeniach o słabej wentylacji lub w źle rozwiązanych konstrukcjach z przeszkleniem ochronnym. Pogarsza to estetykę odbioru witraży, a w szczególnych przypadkach, przy źle zastosowanym oszkleniu ochronnym, powoduje zmatowienie i zabrudzenie powierzchni szkła tymi substancjami, które w połączeniu z wodą wchodzi w dalsze reakcje ze szkłem.

Zupełnie innym zagadnieniem jest korozja szkła. Przyczyny jej zostały w zarysie omówione. Dotyczą zarówno budowy i składu szkła, jak i czynników zewnętrznych.

Efekty zaś są różne. Może to być pęknięcie szkieł – w wyniku zmieniających się warunków zewnętrznych, spowodowanych zmianami temperatury, może być to solaryzacja, czyli zmiana barwy szkła pod wpływem promieniowania UV zawartego w widmie światła słonecznego. Najważniejsze jednak zmiany zachodzą w szkłe w wyniku korozji chemicznej. Jej skutkiem jest powolny rozpad struktury szkła, nawarstwienia korozyjne, utrata przezroczystości, a nawet całkowite zniszczenie elementów szkła. Są to procesy długotrwałe, najbardziej widoczne na szklach bardzo starych – średniowiecznych, jednak sprawa dotyczy wszystkich witraży. W ostatecznym rezultacie działania wody na powierzchni szkła zostaje już sama krzemionka, jako pozbawiony modyfikatorów żel. Te reakcje zachodzą głównie od strony wewnętrznej witraża, gdzie woda adsorpcyjna przez długi czas pokrywa powierzchnię okna i niesie ze sobą różne zanieczyszczenia gazowe. Reakcje chemiczne wywołane obecnością wody postępują dalej, tym razem z resztami kwasowymi, pochodzącymi z reakcji z zanieczyszczeniami powietrza. W efekcie ponownie powstaje warstwa żelowa, ale nad nią (od strony zewnętrznej) pojawia się warstwa produktów korozji, np. gips.

Częstym objawem rozpoczętej korozji szkła jest zanikanie warstwy malarskiej – cieńszej i mniej odpornej od właściwego podłoża. Co prawda, w niektórych przypadkach może ona działać zabezpieczająco, jednak często, przez swoją



porowatość i niską temperaturę topnienia oraz niedokładny wpał, jest elementem łatwiej wiążącym wodę i wywołującym korozję. Takie zjawisko obserwować można zarówno w witrażach XIX-wiecznych, jak i w powstałych w wieku XX (il. 14).

Oczywiście przyspieszenie tempa zniszczenia możemy przypisywać także zanieczyszczeniu środowiska.

W wyniku korozji szkiele ginie zatem często istotna warstwa malarska – niezbędna dla zachowania wartości artystycznej witraża jako dzieła sztuki.

Na koniec wspomnijmy o korozji elementów stalowych, które często stanowią ramę nośną dla pól witrażowych, a z biegiem czasu tracą swoją sprawność techniczną. Produkty korozji stalowych wiatrowników, elementów przylegających do płaszczyzny witraża, naciekają na szkło, wchodząc z nim w powierzchniowe reakcje – co widoczne jest w postaci niedających się usunąć brunatnych plam na powierzchni szkła (często przebiegają one horyzontalnie w poprzek całej kwatery witraża).

### **Zalecane sposoby postępowania przy konserwacji witraży**

Jak z powyższego wynika, konserwacja i restauracja witraży nie są sprawą prostą. Wiele czynników prowadzić może do ich niszczenia. Dopiero uświadomienie sobie wielości problemów i różnorodności czynników, które mogą oddziaływać niszcząco, pozwala zająć się ich konserwacją. Podobnie, nie powinno się podejmować konserwacji i restauracji bez gotowego, zatwierdzonego programu i projektu konserwatorskiego, o czym już wspomniano wcześniej. Kwestie te są jednak w naszej praktyce konserwatorskiej często lekceważone.

Jak zatem należy podejść do konserwacji witraży?

Po spełnieniu wymogów teoretycznych, przychodzi czas na działania praktyczne. Zacząć należy od ustalenia, jeszcze przed wyjęciem witraży z okien, w jaki sposób są one zamocowane do obramienia, jak uszczelniona jest przestrzeń pomiędzy witrażem, a jego ramą, jaki jest stan ołowiu – wszystko po to, by witraż nie rozsypał się przy próbie wyjęcia go z ram (il. 15). Oczywiście, konieczna jest dokumentacja fotograficzna pól i detali armatury metalowej, gdyż – uważa – może być starsza niż witraż i to nawet o kilka wieków!



14. Witraże z końca XIX/pocz. XX w., Polska. Fot. M. Czeski



15. Zniszczone witraże przed demontażem. Fot. M. Czeski

Okna należy oznaczyć zgodnie z ogólnie przyjętym sposobem numeracji: zawsze od wnętrza budowli, zaczynając od okna centralnego w prezbiterium i oznaczając je cyfrą I. Licząc od niego, numerujemy okna rosnąco, te po lewej stronie oznaczamy n II, n III, a po prawej – s I, s II itd. Z kolei w pionie każde okno numerujemy w pasach a, b, c, a rzędy poziome od dołu okna numerami 1, 2, 3 (o ile zachodzi taka potrzeba). Schemat ten będzie potrzebny przy montażu okien po konserwacji.

Następnym etapem jest demontaż pól witraża. Przed demontażem musimy zabezpieczyć pęknięte szkła czy zniszczony ołów tak, by udało się wyciągnąć witraż w całości. Na tym etapie oceniamy też stan zachowania elementów ramy metalowej.

Po demontażu witraża z obramień i przetransportowaniu go do pracowni, odrysowujemy siatkę ołowianą na papierze metodą przecierki lub przerysowujemy ją na podświetlaczu. Oznaczamy szkła numerami i zaznaczamy ubytki lub szkła nieautentyczne. Oceniamy stan szkieł, warstwy malarskiej, stan ołowiu – zawsze z szacunkiem dla zabytku, nie traktujemy go jako elementu całkowicie przeznaczonego do wymiany.

Dokumentujemy stan witraża, wykonując fotografie zarówno w świetle przechodzącym, jak i odbitym. Aby pokazać stan zachowania, można wykonać zdjęcie w świetle bocznym. Należy też wykonać dokumentację rysunkową stanu zachowania witraża, posługując się oznaczeniami zalecanymi przez Corpus Vitrearum Medii Aevi.

Konserwacja właściwa powinna ograniczyć się do niezbędnego minimum. Pierwszą czynnością jest konsolidacja warstwy malarskiej, do czego używa się kompozycji żywicy akrylowej Paraloid B-72 z acetonem. Jest to związek sprawdzony i bezpieczny. Następnie usuwa się resztki kitu oraz niewłaściwe uzupełnienia. Jeśli zachodzi taka potrzeba, to dopiero na tym etapie wykonuje się demontaż siatki ołowianej, którą to czynność powinno się wykonywać z niebywałą ostrożnością, ponieważ w trakcie zniszczyć można bezpowrotnie szkło. Należy zatem uważać, a jeśli to możliwe, demontować tylko konieczne fragmenty.

Kolejnym etapem jest usuwanie zabrudzeń i efektów korozji szkła. Ten etap jest niezwykle trudny i wymaga precyzji oraz doświadczenia. Stosunkowo łatwo usuwa się zanieczyszczenia powstałe na wewnętrznej stronie witraża –

w przypadku szkielek dobrze zachowanych i nieskorodowanej warstwy malarskiej – wystarczy zazwyczaj usunąć zabrudzenia wacikami nasączonymi rozpuszczalnikami organicznymi lub wodą. Nie zaleca się używania detergentów. Oczywiście, nie należy moczyć witraży w wodzie, ani też mechanicznie ścierać zabrudzeń twardymi narzędziami. Zdecydowanie trudniej wyczyścić stronę zewnętrzną pola. Istniejące tam zabrudzenia i produkty korozji potrafią bardzo mocno przywierać do szkła. Konieczne jest niekiedy wykorzystanie szczoteczek czy dość twardych pędzli z włosia. Takie postępowanie jest możliwe, jeśli szkła od tej strony nie były patynowane lub patyna jest bardzo dobrze związana ze szkłem. Trzeba też wiedzieć jak postępować, by nie usunąć delikatnych często podmalowań po zewnętrznej stronie witraża. Niezmiernie istotna jest stała kontrola, doświadczenie oraz odpowiednie warunki pracy – na podświetlanym stole.

Kolejnym etapem procesu konserwacji są naprawy i uzupełnienia. Dotyczyć mogą zarówno ołowiu, jak i szkła. W pierwszym wypadku sprawa jest na ogół prosta: staramy się uzupełnić braki ołowiu, wstawiając fleki i sztukując brakujące odcinki. Należy zwrócić przy tym uwagę, by wymiary prętów były maksymalnie do siebie zbliżone.

Naprawy szkielek dokonuje się przez ich klejenie. Dawna metoda – wstawianie w miejsca pęknięć prętów ołowianych – w zasadzie nie jest już stosowana, niszczy bowiem autentyczną myśl twórcy, który nie przewidywał licznych dodatkowych podziałów. Kleje do szkła muszą oczywiście spełniać normy konserwatorskie, muszą być skuteczne i jednocześnie odznaczać się wystarczającą odwracalnością. Najczęściej używane są kleje epoksydowe – dość wytrzymałe i nadające się do uzupełniania ubytków w szkłe, ponieważ możemy je barwić w masie, pod kolor szkła. Nadają się one również do klejenia pękniętych szkielek bez rozmontowywania pola, z tego względu, że dobrze penetrują szczeliny. Nie zaleca się stosowania innych klejów – są one bądź zbyt sztywne bądź narażone na działania mikroorganizmów – jak kleje silikonowe. Kolejnym etapem jest uzupełnianie ubytków szkła. Oczywiście priorytetem jest zachowanie każdego oryginalnego kawałka. Jeśli jednak zachodzi taka potrzeba, staramy się dobrać odpowiednie szkło współczesne. W przypadku szkielek dawnych trzeba często po wielokroć ponawiać próby kolorystyczne, by trafić na zbliżony odcień. Inna sytuacja występuje w przypadku dużej części szkielek XIX- i XX-wiecznych. Technologia ich wytwarzania

jest do dzisiaj utrzymana w kilku zaledwie hutach szkła witrażowego w Europie. Daje to jednak pewną możliwość (a nawet konieczność) czerpania z ich zasobów. Są to szkła dmuchane, zwane szklami antycznymi, oraz szkła katedralne – lane. Każdy rodzaj ma swoją odmienną strukturę i zastosowanie. Huty te czynią udane próby odtworzenia efektów szkieł, np. XVII- i XVIII-wiecznych. Znalazło to już zastosowanie przy renowacji wybranych zabytkowych obiektów.

Każda rekonstrukcja natomiast (czy uzupełnienie wykonane wspólnie) powinna być oznaczona, by nie fałszowała obrazu całości.

Osobnym tematem są szkła secesyjne. Ten okres w sztuce witrażowej charakteryzuje się wielką różnorodnością dostępnego materiału – szczególnie w szklach ornamentowych, których wytwórczością zajmowało się wiele małych hut szkła. Większość z nich już nie istnieje, a wytwarzane wzory kolorowego szkła nie są nigdzie odtwarzane. Z praktyki konserwatorskiej zatem wiadomo, jak trudno jest dokonać renowacji prostych – wydawałoby się – secesyjnych *oszkleń mozaikowych*.

Często zachodzi potrzeba uzupełnień zniszczonej warstwy malarskiej. Zalecane jest wykonywanie ich na zimno, bez powtórnego wypalania oryginalnych, zabytkowych szkieł. Jako farby najczęściej używa się obecnie Paraloidu B-72.

Dopiero teraz – jeśli witraż był rozłożony (czyli pozbawiony siatki ołowiu) – następuje etap ponownego składania obiektu w całość. Prace warsztatowe kończymy kitowaniem witraży, uszczelnieniem miejsc styku ołowiu i szkła. Przy starych szklach musimy robić to delikatnie i miejscowo, nie tak, jak w przypadku okna nowego. To bardzo ważna czynność, bowiem kit nie tylko uszczelnia, ale i stabilizuje oraz usztywnia okno.

Końcowym etapem powinno być zastosowanie dodatkowych usztywnień pola witrażowego w postaci metalowych ramek obwiedniowych. Nie zawsze jest to jednak konieczne – zależy od jakości ołowiu oraz wielkości pola witrażowego.

Na tym etapie jeszcze raz dokumentujemy prace, a każde uzupełnienie nanosimy na schemat rysunkowy.

Ostatnią fazą prac jest ponowny montaż witraży. Na ten etap należy zwrócić szczególną uwagę. Z wielu względów nie powinno się ponownie montować witraży w pierwotnym ich leżu. Powodem jest zastosowanie zalecanego obecnie

szklenia ochronnego. Nie tylko jest ono ważne z uwagi na izolację cieplną budynku, ale przede wszystkim chroni witraż przed czynnikami zewnętrznymi, takimi jak parcie wiatru, woda oraz działalność ludzka. Raczej nie stosuje się już obecnie siatek zewnętrznych, chroniących przed uszkodzeniami mechanicznymi. Zamiast tego można zastosować szybę klejoną, odporną na uderzenia. Równie ważnym powodem stosowania oszkleń zabezpieczających jest uniknięcie problemu wody kondensacyjnej, skraplającej się na powierzchni okien. Problem ten dotyka w szczególności wnętrz kościelnych, gdzie często mamy do czynienia ze skraplaniem pary wodnej na przegrodzie okiennej. Zaleca się zatem stosowanie dystansu pomiędzy witrażem, a szkleniem ochronnym, tak by pomiędzy nimi była dobra cyrkulacja powietrza.

Zapewnia to już szczelina ok. 50 mm. Raczej niemożliwym jest uzyskanie w starych ramach takiej dylatacji. Należy więc stosować dwie ramy: jedną tylko do oszklelenia, a drugą niosącą sam witraż. W większości obiektów takie możliwości istnieją.

Zastosowanie podwójnej ramy ma też inny cel: powinno ułatwiać bezkolizyjny dostęp do zabytkowego witraża, w celu zarówno kontroli, jak i badań. W przypadku rozwiązań jednoramowych jest to utrudnione, są one bowiem najczęściej sklepane i uszczelnione na głucho, bez możliwości łatwego demontażu i zajrzenia do zewnętrznej strony pola witrażowego.

Trzeba dodać, że pojawienie się oszklelenia zabezpieczającego wyraźnie wpływa na wygląd całości obiektu architektonicznego, może doprowadzić do zatracenia wartości dawności fasady, w której takie przeszklenia się znajdują. Cóż z tego, że osadzone są w niej zabytkowe, dobrze zakonserwowane witraże, gdy na zewnątrz świecą, odbijając niebo jak lustra, nowoczesne, duże tafle szklane? W ten sposób tworzą się rażące „dziury” w murach, obce dla zabytku. To kwestia poruszana nieczęsto, a dotyczy chyba większości realizacji. Nawet pieczołowicie odrestaurowana stolarka okienna najczęściej szklona jest szkłem nowoczesnym, nadającym się raczej do biurowca niż do zabytku.

W przypadku konserwacji witraży postępowanie powinno obejmować także wykonanie oszklelenia zabezpieczającego, które będzie harmonijnie komponować się z zabytkową elewacją. Postuluje się wykonywanie przeszkleń zabezpieczających w postaci błony szklanej – ze szkła bezbarwnych, rozdrobnienie wielopole nowo wykonanej ramy nośnej (gdy nie ma innego wyjścia) lub zastosowanie



16. Przykład modelowego rozwiązania dla oszklenia zabezpieczającego, Chartres. Fot. M. Czeski



elementów naśladowujących rozdrobnienie i podziały pól witrażowych (jak dublowanie ołowiem) lub stworzenie złudzenia witraży za pomocą metody *fusingowej*, jak pokazują to modelowe rozwiązania, np. w katedrze w Chartres (il. 16). Oczywiście, wiążą się z tym dodatkowe nakłady, jakie musi ponieść inwestor, jednak – patrząc z perspektywy konserwatorskiej – tylko takie rozwiązanie powinno mieć rację bytu.













