

Kraków, dnia 20.04.2019

Dr inż. Elżbieta Greiner-Wrona
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Al. A Mickiewicza 30
30-059 Kraków
e-mail: egrwrona@agh.edu.pl

Załącznik 2

AUTOREFERAT

Spis treści

1. Imię i nazwisko	2
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:	2
3. Informacja o dotychczasowych zatrudnieniach w jednostkach naukowych	2
4. Osiągnięcia wynikające z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003.r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz.595 ze zm.)	2
4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego	2
4.2 Cykl publikacji powiązanych tematycznie tworzących wskazane osiągnięcie naukowe	2
4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	6
4.3.1. Podział badań zamieszczonych w cyklu.	7
5. Pozostałe osiągnięcia naukowo – badawcze	26
5.1 Działalność przed uzyskaniem stopnia doktora	26
5.2 Działalność po uzyskaniu stopnia doktora.	26
5.3. Podsumowanie dorobku naukowego	28
6. Pozostałe osiągnięcia dydaktyczne i popularyzujące naukę	28
7. Nagrody i wyróżnienia	31

1. Imię i nazwisko

Elżbieta Greiner-Wrona

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

Doktor: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Tytuł: SZKŁA SENSOROWE DLA OCHRONY ZABYTKÓW

Magister: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Dyplom ukończenia : „Studium Pedagogiczne” 1973.r (AGH)

Dyplom ukończenia: „Podyplomowego Studium Mineralogii i Petrografii” 1975.r (AGH)

Dwusemestralne studia podyplomowe : Postgraduate study at Materials Science and Ceramics,
Glass Division University of Florida 1985-1986 – Gainesville

Trzy miesięczne badania naukowe w ramach przyznanego stypendium Fundacji Kościuszkowskiej,
na temat procesów korozyjnych na szkle w Alfred University w Alfred NY USA w 2002.

3. Informacja o dotychczasowych zatrudnieniach w jednostkach naukowych

3.1. Instytut Ceramiki, Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie od 1974 do 1990.r, na stanowisku adiunkta w Pracowni szkieł barwnych i emalii.

3.2. AGH Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Technologii Szkła i Powłok Amorficznych, od 1990.r do dzisiaj, na stanowisku adiunkta.

4.Osiągnięcia wynikające z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003.r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz.595 ze zm.)

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Badania nad szklami sensorowymi do zastosowań w ochronie szkieł zabytkowych.

4.2 Cykl publikacji powiązanych tematycznie tworzących wskazane osiągnięcie naukowe

Wybrana książka to:

B1. THE ARCHAEOOMETRY OF HISTORICAL GLASS – wydana przez AGH - Wydawnictwa AGH, w Krakowie w 2017 roku, ISBN – 978-83-7464-936-0, stron 265.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i redakcji książki w oparciu o dotychczas przeprowadzone przeze mnie badania i wykonane analizy oraz ekspertyzy z wykorzystaniem sensorów szklanych, w oparciu o moją opatentowaną metodę. Opracowanie całości materiału według mojej koncepcji. Mój udział procentowy szacuję na 100 %.

B2. Applying FTIR spectroscopy in the study of archeometric sensor glasses

Greiner–Wronowa, E; Paluszkiewicz, C; **Stoch L.**

JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE Volume: 511 Pages: 199–204

Published: NOV 23 1999 IF 0,868, MNiSW 4.000

Mój wkład: Koncepcja pracy, redakcja artykułu, przygotowanie sensorów szklanych, w oparciu o moją opatentowaną metodę, do badań porównawczych. Opracowanie całości materiału.

Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

B3. Wpływ warunków muzealnych na korozję XVIII–to wiecznych szkieł.

Greiner–Wronowa Elżbieta; **Stoch Leszek**

PRACE KOMISJI NAUK CERAMICZNYCH–CERAMIKA

Vol.6 s.97–106 wyd. 2001 MNiSW 4.000

Mój wkład: Analizowanie zmian na szkle w procesie jego korodowania w zróżnicowanych fizyko-chemicznych warunkach zewnętrznych przy zastosowaniu: X-ray diffraction, FTIR, SEM.

Mój udział procentowy szacuję na 90 %.

B4. Formaldehyde activity on historical glass objects in museum microclimate

Greiner–Wronowa, Elżbieta; Pusoska, Anna

ANNALI DI CHIMICA Volume: 96 Issue: 9–10 Pages: 623–634 Published:

SEP–OCT 2006 IF 0,516

Mój wkład: Z powodu braku materiału badawczego wykonano do badań opatentowaną przeze mnie metodę sensorów szklanych, wykonanych w laboratorium AGH. Zaażelowanie sposobu badań. Celem zbadania wpływu formaldehydu na elementy szklane w warunkach muzealnych zastosowano następujące metody: SEM, EDS, Optical interferometer (IO) i ICP. Omówienie wyników.

Mój udział procentowy szacuję na 90 %.

B5. Glass decoration elements – history and technology

Greiner–Wronowa, E.

Edited by: Liska, M; Galusek, D; Klement, R; et al.

GLASS – THE CHALLENGE FOR THE 21ST CENTURY Book Series:

ADVANCED MATERIALS RESEARCH; ISSN 1662-8985; Volume: 39–40 Pages: 505–510

Published: 2008 MNiSW 6.000

Mój wkład: Z uwagi na bardzo cenny historyczny materiał wybrałam kilka ułamków o zróżnicowanych formach, pochodzących z różnych okresów. Celem było zdiagnozowanie ich charakteru i technologii produkcji. Do badań na elementach oryginalnych wykonałam szereg badań stosując: SEM, EDS, FTIR.

Mój udział procentowy szacuję na 100 %.

B6. Sensory szklane – metoda wczesnego monitorowania

Greiner–Wronowa, E.

SZKŁO i CERAMIKA vol.6 s. 12 – 17 wyd.2010 MNiSW 6.000

Mój wkład: Zgodnie z zasadą wczesnego ostrzegania obiektów przed destrukcją zastosowałam monitoring w wybranych miejscach ekspozycji, tj. ustawiłam sensory szklane – moja opatentowana metoda. Następnie po odpowiednim czasookresie wykonałam badania metodą: SEM, EDS oraz FTIR. Otrzymane wyniki były wskazówką do określenia sposobu – metody zachowania obiektów w tych samych pozycjach lub odpowiedniego ich zabezpieczenia: poprzez zmianę miejsca ekspozycji lub wprowadzenie zmian do lokalnego mikroklimatu.

Mój udział procentowy szacuję na 100 %.

B7. Influence of Organic Pollutants on Deterioration of Antique Glass Structure

Greiner–Wronowa, E.

ACTA PHYSICA POLONICA A Volume: 120 Issue: 4 Pages: 803–811

Published: OCT 2011 IF 0,444 MNiSW 15.000

Mój wkład: Z uwagi na potwierdzoną obecność formaldehydu w pomieszczeniach muzealnych, głównie gablotach ekspozycyjnych i magazynowych – badając metodą kolorymetryczną – wykonałam wiele badań stosując do badań moją opatentowaną metodę sensorów szklanych. Dotyczyły one zbadania wpływu tego medium na stan zachowania badanych sensorów wykonanych przeze mnie dla szkła XVIII-to wiecznych. Wytworzone przeze mnie szkła sensorowe były korodowane w formaldehydzie przy różnych jego stężeniach i w różnych przedziałach czasowych. Z uwagi na wyraźny negatywny wpływ oddziaływania związków organicznych na szkło rozszerzyłam badania o następujące media: kwas octowy, kwas mrówkowy. Dla zróżnicowania parametrów eksperymenty były realizowane w warunkach szokowych przez 6 miesięcy. Mój udział procentowy szacuję na 100 %.

B8. Physical–Chemical Analysis of Miter Glass Element Decoration

Greiner–Wronowa, E.; Kalfas, B.

ACTA PHYSICA POLONICA A Volume: 122 Issue: 4 Pages: 781–787

Published: OCT 2012 IF 0,531, MNiSW 15.000

Mój wkład: Wykonałam badania metodami niedestruktywnymi: SEM, EDS dostarczonych przez konserwatora elementów szklanych. Dzięki informacjom z poprzednich prac zostało udowodnione miejsce lokalizacji mitry w poprzednich latach. Z uwagi na otrzymane okruchy ułamków koralika, możliwe były badania strukturalne (FTIR) które potwierdziły strukturę szklistą badanego obiektu. Mój udział procentowy szacuję na 90 %.

B9. Glass–metal objects from archaeological excavation: corrosion study

Greiner–Wronowa, Elżbieta; Zabiegaj, Dominika; Piccardo, Paolo

APPLIED PHYSICS A–MATERIALS SCIENCE & PROCESSING Volume: 113

Issue: 4 Pages: 999–1008 Published: DEC 2013 IF 1,694, MNiSW 30,000

Mój wkład: Wykonałam badania zmian korozyjnych złożonych obiektów szkło-metal przekazanych z badań archeologicznych dla obu materiałów oddzielnie przy zastosowaniu SEM, EDS. Mój udział procentowy szacuję na 40 %.

B10. Influence of environment on the corrosion of glass–metal connections

Szala, Barbara; Greiner–Wronowa, Elżbieta; Piccardo, Paolo

APPLIED PHYSICS A–MATERIALS SCIENCE & PROCESSING Volume: 116

Issue: 4 Pages: 1627–1635 Published: SEP 2014 IF 1,704 MNiSW 30,000

Mój wkład: Badałam wpływ elementów otaczających złożony obiekt szkło – metal, po procesie korozji metodami : SEM, EDS i na mikroskopie metalurgicznym. Mój udział procentowy szacuję na 35 %.

B11. Corrosion stratifications on glass jewellery excavated beneath the market square in Kraków, Poland.

Zabiegaj D., Szala B., Greiner–Wronowa E.

Geology, Geophysics & Environment – AGH ISSN 2299–8004, 2014 vol.40 no 2 s.233–240

Bibliogr.s.240 MNiSW 5,000

Mój wkład: Udział w badaniu oryginalnych artefaktów jak i scalonych obiektów biżuteryjnych z prac wykopaliskowych pod Rynkiem Głównym w Krakowie. Badania dotyczyły zarówno szkła jak i części metalowych.

Mój udział procentowy szacuję na 40 %.

B12. The Influence of Selected Organic Compounds on the Corrosion of Historical Glass Based on Their State of Preservation

Greiner–Wronowa, E.; Świt, P.

ACTA PHYSICA POLONICA A Volume: 130 Issue: 6 Pages: 1406–1414

Published: DEC 2016 IF 0.469, MNiSW 15,000

Mój wkład: Przeprowadziłam badania oddziaływania różnych lotnych związków organicznych (VOC) na rozwój ich degradacji w oparciu o moją opatentowaną technikę sensorów szklanych.

Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

Sumaryczny IF dla publikacji B1-B12 wynosi 6,186

Liczba punktów MNiSW za B1-B12 wynosi 105,000

4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Inżynieria materiałów szklanych to dyscyplina, która wyznacza obecnie najnowsze trendy w wielu dziedzinach naszego życia od budownictwa począwszy, przez optoelektronikę po kulturę i ochronę dziedzictwa kulturowego. Ten ostatni aspekt stał się motywacją mojej pracy naukowej. Jak wiemy technologia szkła datuje się od pięciu tysięcy lat, a ich użytkowy i artystyczny charakter jest szczególnie widoczny na przestrzeni ubiegłych stuleci. Należy wymienić tu nie tylko miejsca znane na świecie jak: wyspa Murano, ale też liczne krajowe manufaktury w Nalibokach czy Urzeczcu jak też w Stróży koło Krakowa. Wykonywano tam szkła dla zamku królewskiego na Wawelu, a najstarsze znane eksponaty pochodzą od Celtów.

Pomimo znacznych trudności technologicznych, na przestrzeni lat wytworzono wiele zróżnicowanych obiektów wykonanych głównie ze szkła krzemianowych o różnych składach. Bogactwo stosowanych kompozycji doprowadziło do powstania wielu pięknych eksponatów (np. „Lycurgus Cup”, czy „cage cup”), które wymagają zachowania specjalnych warunków w celu ich zachowania dla kolejnych pokoleń. Ponadto, ochrona tych zdobyczy kulturalnych jest bezsprzecznie ważnym aspektem naszej „tożsamości”. Konieczność prowadzenia prac badawczych i opracowania nowych metod ochrony szkła zabytkowych jest jednym z głównych tematów ICG (ang. International Commission on Glass), co ma swoje odzwierciedlenie w sesjach naukowych obecnych na wielu konferencjach, jak np.:

International Congress on Glass, International Conference on Non-Destructive Investigation of Works of Arts, International Congress of Glass History (AIHV), International Conference of Fundamentals of Glass Science and Technology, Konferencja n/t : Postępy Technologii Ceramiki, Szkła i Budowlanych Materiałów Wązących, Conference on Nondestructive Investigation and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage, Conference of European Society of Glass, Conference on the structure of Non-crystalline Materials, Experts Meeting on Enamel on Metal Conservation (ICOM-CC), Congress of International Advances in Applied Physics and Materials Science, ICG annual meeting, ESG annual meeting, Glassac.

Współczesne kierunki związane z tą tematyką dyskutowane są w trakcie obrad Międzynarodowej Komisji Szkła (ICG), czy też w pracach Komisji Technicznej ds. Archeometrii (TC17), jak też w Komisji Technicznej ds. badań zjawisk powierzchniowych (TC19).

Jest to zakres badań określający stan zachowania obiektów, ustalenie ich wieku, pochodzenia, sposobu powstawania znalezisk archeologicznych w oparciu o zaangażowanie wielu dziedzin jak geologia, geofizyka, mineralogia, biologia, chemia i fizyka. Specyficzna amorficzna struktura szkła powoduje, że niszczące działanie otoczenia objawia się nie tylko zmianami widocznymi na jego powierzchni. W procesie tym następuje również przenikanie w głąb szkła, drogą dyfuzji wody jak i innych składników z otoczenia. Dlatego mówi się o korozji powierzchniowej jak i objętościowej. Szkła z wykopalisk pozornie nie zmienione, po krótkim okresie oddziaływania złych warunków je otaczających, tracą swoją przezroczystość, wysychają a nawet czasami dochodzi do ich całkowitej destrukcji. Zdarza się też, że niektóre szkła przechowywane w warunkach muzealnych, pozornie dla nich bezpiecznych wykazują często niezrozumiałe zmiany, jak np. pojawienie się wody na powierzchni tzw. „szkła płaczących”. Naszym obowiązkiem jest troska o nasze dziedzictwo kulturowe i dbałość o prolongatę tych cennych obiektów, świadczących o naszym rozwoju

kulturowym i technologii materiałowej. Działanie takie polega na właściwym diagnozowaniu szklanych obiektów historycznych i opracowanie metod pozwalających na indywidualną ocenę ich stanu i zagrożeń, co stanowi wstęp do przystąpienia do czynności renowatorsko-konserwatorskich. Do najnowszych aspektów badawczych należy zaliczyć:

1. Zmiany korozji szkieł wykopaliskowych
2. Badanie przemian chemicznych w procesie korozji szkła witrażowego
3. Wpływ warunków muzealnych na korozję XVIII-to wiecznych beaker-ów
4. Zjawisko crizzling-u na elementach szklanych żyrandoli z XVIII-tego i XIX -tego wieku
5. Sensory szklane- metoda wczesnego monitorowania mikroklimatu w muzeum
6. Zastosowanie sensorów w analizie chemizmu korozji
7. Monitorowanie lokalnego środowiska celem określenia zmian na występujących tam obiektów szklanych
8. Analiza korozji powstałej na połączenia szkło-metal
9. Określenie degradacji szkła dekorowanego metodą eglomisé
10. Szklane dekoracje szklane – historia i technologia

Do niedawna odtwarzanie dawnych technik produkcji i zdobienia szkieł, a także poznanie zjawiska ich korozji było możliwe w ograniczonym zakresie. Ograniczano się głównie na badaniu składu chemicznego i makroskopowo własności fizycznych. Rozwój nowoczesnych, strukturalnych metod badań materiałów i postępy inżynierii materiałowej oraz nauki o szkłe, otwierają nowe możliwości do ustalenia optymalnego sposobu analiz szklanych obiektów historycznych. Wprowadzenie nowych metod analizy, a w szczególności spektroskopii i mikroskopii elektronowej, pozwoliło wprowadzić na dokonywanie oceny wpływu technologii i warunków atmosferycznych na stan materiału, wzbogacając tym samym współczesną archeometrię szkła. Jednak oceniają one stan obecny materiału, który w zasadniczym stopniu zależy od warunków jego przechowywania tj. wilgotności, stężenia substancji i zanieczyszczeń czy ekspozycji na promieniowanie słoneczne. Badania obiektów zabytkowych stały się obecnie trwałą domeną inżynierii materiałowej, wspierającej archeometrię.

4.3.1. Podział badań zamieszczonych w cyklu.

Badania zamieszczone w ocenianym cyklu podzieliłam na dwa obszary:

1. Badanie szkieł historycznych metodami (destruktywnymi/niedstruktywnymi) prowadzącymi do ustalenia ich właściwości fizykochemicznych oraz analizy ich przeszłości celem opisu mechanizmu starzenia. Literatura: B1, B3, B4, B5, B8, B9, B11 z cyklu
2. Zaproponowanie technologii szkieł o składach zbliżonych do analizowanych szkieł (zwanych przeze mnie szklanymi sensorami) i ich obróbki prowadzącej do obserwacji zmian fizykochemicznych w warunkach przyspieszonego starzenia, analizy mechanizmów obserwowanych zmian i propozycji ich zapobiegania. Literatura: B1, B2, B6, B7, B9, B10, B12 z cyklu.

Przyjęta procedura wynika z faktu, iż do badania były często dostępne ułamki zróżnicowanych szkieł historycznych, pozyskane przeze mnie od muzealników, archeologów, konserwatorów. Ponadto, pomimo otrzymania materiału badawczego, należało bardzo dokładnie obserwować

kształty i rozmiary elementów do badań. W przypadku obiektów o wyjątkowej wartości historycznej postępowanie diagnostyczne musiało być realizowane metodami niedestruktywnymi. Z uwagi na złożoność kształtu i ilości uzyskiwanych do badań elementów, jak też ich stanu zachowania, należało zaplanować zróżnicowane postępowanie metodologiczne dla każdej próbki.

Osiągnięte wyniki badań znajdujące się w ocenianym cyklu dotyczyły próbek szkieł:

- 1.1 – Głównie szkła XVIII-to wieczne z kolekcji Muzeum Narodowego w Krakowie. Wynika to z bardzo popularnej kolekcji w całej Europie, jak również z faktu że kuratorzy zwracają uwagę na wiele tworzących się zmian po tak długim okresie ich ekspozycji
- 2.1 – ponadto wiele próbek pozyskanych przeze mnie w trakcie poszukiwań obiektów

Istotnym wnioskiem prowadzonych prac (p.1.1 i 1.2), stanowiącym podstawę do dalszych badań nad konserwacją szkieł zabytkowych, było udowodnienie, że na każdym z badanych elementów szkła, powstaje warstwa żelowa, która pełni rolę ochronną. Należy podkreślić, że warstwa ta pojawia się już w początkowym stadium towarzyszącym korozji, w miarę postępu destrukcji jej rola staje się coraz istotniejsza. Grubość, skład i morfologia powstałej warstwy powierzchniowej zależy od składu chemicznego, jak i od otaczającego go medium. Większość szkieł współczesnych w związku z 70% masowym udziałem wprowadzonej krzemionki do jego składu, tworzy warstwę żelową o submikroskopowej grubości, gdyż taka struktura szkła utrudnia rozszerzanie się procesu korozji. W przypadku szkieł historycznych, które z zasady mają słabszą odporność chemiczną, szybciej kształtuje się warstwa żelowa, w konsekwencji przyspieszając rozwój korozji szkła. Literaturowe dane oraz moje badania wskazują, że grubość jej może wahać się od 10-100 μm , a w niektórych przypadkach dochodzi nawet do 1 mm. Z drugiej strony nie jest to korzystne dla szkła, bo staje się coraz cieńsze, a tworzone na nim zmiany korozyjne coraz grubsze. W efekcie szkło staje się trudne do rozróżnienia z uwagi na jego wielowarstwową strukturę.

Inny przypadek zmniejszania się grubości szkła pierwotnego występuje w witrażach średniowiecznych, troskliwie restaurowanych poprzez sukcesywne usuwanie warstw korozyjnych z zewnętrznych części witraża, odsłaniając warstwy tzw. „wyługowane”. Pełnią one rolę zabezpieczającą przed dalszą korozją. Te uzyskane informacje stanowią duże wyzwanie dla konserwatora. Głównie chodzi tu o ustalenie metody usuwania produktów korozyjnych aby zawsze pozostawić warstwę żelową na jego powierzchni. Warstwa ta pełni rolę czynnika wzmacniającego odporność. Pozostawienie jej na powierzchni gwarantuje w mniejszym lub większym stopniu trwałość całego obiektu.

Dla szkieł zabezpieczenie warstwy żelowej ma więc fundamentalne znaczenie, a ustalenie bezpiecznej procedury wymaga jak wykazałam w trakcie moich badań, zastosowania sensorów szklanych. Wykonywane one były indywidualnie dla każdego badanego szkła i przetrzymywane w tym samym medium, ale przy zachowaniu obiegu zamkniętego i wymianie medium na świeży po ustalonym czasie lub po każdorazowym trzymaniu w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia. Prowadzone badania w tym zakresie udowodniły w pierwszym rzędzie obecności warstw żelowych w szklach oraz, że ich grubość jest silnie zależna od trwałości szkła i czynników w których obiekt przebywa.

Badania takie zawarłam w następujących publikacjach:

1. E.Greiner Wronowa – Wpływ warunków muzealnych na korozję XVIII-th c. szkieł. Polski Biuletyn Ceramiczny CERAMIKA vol.61 2001 str.97-106.

2. E.Greiner-Wronowa – Zjawisko crizzlingu na elementach szklanych na elementach szklanych żyrandoli z XVIII i XIX wieku, Polski Biuletyn Ceramiczny, Ceramika vol.103, 2008 str. 1291-1298.
3. E.Greiner-Wronowa – Stan zachowania gomółek szklanych odnalezionych w trakcie prac remontowych przy Lamusie w Hawłowicach Górnych – rozdział w: Renansowy dwór w Hawłowicach Górnych-historia, aspekty artystyczne i konserwatorskie. Wyd. Societas Kraków 2008, ISBN 978-83-61033 p. 21-29.
4. E.Greiner-Wronowa – Archeometria Szkieł Zabytkowych Wyd. AGH 2015 - książka

W związku z powyższym uznałam za konieczne przeprowadzenie systematycznych badań nad właściwościami warstw żelowych. Z uwagi na oczywiste ograniczenia pozyskania oryginalnego materiału, a także w celu opisanie mechanizmu pozwalającego na monitorowanie zmian w szklach modelowych w trakcie przyspieszonego ich starzenia, opracowałam i opatentowałam przede mną metodę sensorów szklanych [Patent „Szkło sensorowe do badania zjawisk korozyjnych”, nr P-192 857]. Pozwala ona na porównywanie materiałów: oryginalnego i sensorowego w aspekcie zarówno składu chemicznego, jego przeszłości termicznej i sposobu produkcji. Jak się okazało uzyskałam w ten sposób nowe możliwości do analizowania trudno osiągalnego materiału.

Badania nad szklami modelowymi (sensorowymi) prowadziłam dla próbek historycznych pochodzących z :

1. Szklą witrażowego z XIV-go wieku z Kościoła NMP w Krakowie – E.Greiner-Wronowa, Korozja szkieł zabytkowych – Polski Biuletyn Ceramiczny CERAMIKA vol.85. 2004.
2. Beaker-y szklane z XVIII-o w. z wyraźnym uwzględnieniem poznawania czynników wchodzących w reakcje ze szkłem z najbliższego jego otoczenia, oraz uzależnienia tworzących się zmian od stanu zachowania analizowanego obiektu – E. Greiner-Wronowa – Korozja szkieł zabytkowych Polski Biuletyn Ceramiczny CERAMIKA vol. 85 2004, p115-118.
3. E. Greiner-Wronowa – Metoda sensorów szklanych w analizie przemian chemicznych korozji szkła – Świat Szkła nr 5 2005 s.64-67.

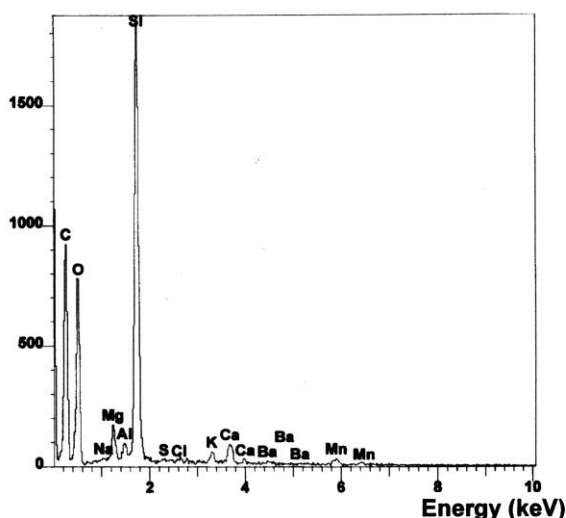
Intensywność tworzenia się warstwy żelowej jest zależna od składu chemicznego szkła, a także otaczających warunków zarówno chemicznych jak i fizycznych, z procesem pochłaniania promieniowania cieplnego włącznie.

Prowadzone badania szkieł XIV-to wiecznych z Kościoła Najświętszej Marii Panny w Krakowie, jak również wykonane dla nich szkła sensorowe po procesie korozji indukowanej wyraźnie pokazały zależność zmian powierzchni od warunków otoczenia.

Proces tworzenia warstwy żelowej uzależniony jest też od takich czynników jak temperatura, czas, ciśnienie i produkty reakcji które będą bezpośrednio na nią oddziaływać. Istotą korozji atmosferycznej szkieł tlenkowych jest zjawisko sorpcji wody na ich powierzchnię. W wyniku wymiany jonowej łatwo występującej w szklach słabych, tzn. hydrofilowych. Do takich należą szkła XIV-to wieczne. Efektem tego powstaje na powierzchni warstwa bogata w krzemionkę, wskutek wylugowywania z niej związków alkalicznych. Utworzenie tej warstwy stanowi pewny rodzaj bariery przez którą związki alkaliczne dyfundują do roztworu otaczającego. Jest to warstwa zwana żelem krzemionkowym. W zależności od istniejących parametrów i charakteru szkła. Wylugowywane ze szkła związki alkaliczne mogą pozostać na powierzchni warstwy żelowej,

łącząc się np. z chlorem i tworząc łatwo rozpuszczalny depozyt. Związki alkaliczne przechodzą to otoczenia zmieniając jego pH. Intensywność wymiany jonowej uzależnia intensyfikację lub spowolnienie rozrywania warstwy żelowej.

Badanie oryginalnego szkła XIV-to wiecznego metodą EDS, pokazuje bardzo wyraźnie utworzoną warstwę żelową, wraz z nawarstwieniem. To wynik długoterminowego oddziaływania czynników zewnętrznych na słabe szkło. Lepiej to widać na sensorze szklanym, zrobionym dla szkła XIV-go wieku z kościoła Bożego Ciała w Krakowie, a następnie poddane procesowi indukowania korozji w temperaturze 98 °C w wodzie destylowanej. Badania EDS podkreśliły widoczne zmiany, to znaczy dobrze wykształconą warstwę żelową. Potwierdza to wynik, zarejestrowany w badaniach EDS. Jest on wyrażony wysokim widmem od krzemu i relatywnie dużą koncentracją tlenu. Przedstawia to widmo:



Rys.1. Widmo EDS dla skorodowanego sensora dla szkła XIV-to wiecznego z kościoła NMP w Krakowie

Badanie to wyraźnie pokazało jak można przewidzieć procesy w danym otoczeniu obiektów starych, słabych (hydrolitycznych) szkieł. Intensywność oddziaływania wody intensyfikuje powstawanie warstw żelowych. Wówczas zachowane warstwy szkła pierwotnego stają się coraz cieńsze a warstwy produktów osadzone na nich są coraz grubsze. Złożoność powstających warstw pozwala sugerować że proces ten doprowadza w konsekwencji do rozpuszczania inkongruentnego. Polega on na tym że składniki rozpuszczającego się ciała stałego (np. produktu korozyjnego) przechodzą do otaczającego roztworu, w innych proporcjach niż w nim występowały, ponieważ część z nich wytrąca się na granicy ciała stałe – roztwór w postaci związków których rozpuszczalność w roztworze jest mniejsza. Przeprowadzone badania potwierdzają że usuwanie pewnych składników ze struktury szkła krzemianowego ma charakter selektywny i jego szybkość jest determinowana przez pozycję danego składnika w strukturze oraz siły jego wiązania chemicznego. Tworzona warstwa żelowa o grubości zależnej od warunków zewnętrznych. Pełni ona rolę prewencyjną, spowalniającą dalszą degradację, która nie musi być długotrwała. Należy tu dodać że środowisko zewnętrzne to parcie wiatru, zmienne temperatury, oddziaływania światła słonecznego oraz wilgoć lub woda w postaci deszczu. Czynniki te mogą wpływać na trwałość powłoki.

Kolejnym nowym aspektem badawczym była analiza wpływu warunków muzealnych na proponowane sensory szklane. Szkła modelowe badane były w różnych warunkach muzealnych jak też i w komorach przyspieszających ich starzenie. Do najważniejszych wyników zaliczam:

1. Dane z badań beakerów szklanych, datowane na XVIII-ty opublikowane w
2. Monitoring otoczenia w Muzeum Narodowym w Krakowie, oraz Muzeum Czartoryskich i w wybranej Sali w Zespole Pałacowym w Wilanowie(Warszawa) opublikowane w:

Badania takie zawarłam w następujących publikacjach: B1, B3, B4, B6, B7, B10 z cyklu.

Jeden z najważniejszych etapów badań polegał na analizie możliwych czynników degradujących zabytek. Badania prowadziłam na ułomkach szkła oryginalnego, jak również za pomocą sensorów szklanych. W tym celu w ramach współpracy z Muzeum Narodowym w Krakowie (od 2000r) zainicjowałam po raz pierwszy na świecie, monitoring chemicznych czynników zarówno w otoczeniu gablot jak i w ich wnętrzu przy użyciu opracowanych przeze mnie sensorów szklanych. Sensory szklane to szkła modelowe o składzie chemicznym, porównywalnym ze składem szkła omawianego obiektu. Ważnym jest aby produkcja sensora była porównywalna do produkcji omawianego obiektu. Z uwagi na trudności techniczne związane z brakiem dostatecznej energii do wytopu szkła, stosowano wytop metodą wieloetapową. Możliwość nielimitowanej produkcji materiału otwiera szansę na otrzymanie wielu szans badań eksperymentalnych. Sensory są wykonywane wg składu obliczanego metodą klasyczną, lub w przypadku niemożności wykonania takiej analizy stosuje się badania metodą EDS, lub w oparciu o informacje muzealne.

Sensory dla szkieł witrażowych z XIV – go wieku spełniły one bardzo korzystnie swą funkcję.

Sensory posłużyły do sprawdzenia skuteczności montowania przeszkleń stosowanych do zabezpieczeń witraży. Przeszklenia są teraz najlepszym nieinwazyjnym sposobem na zabezpieczenie szkieł witrażowych. Metoda sensorów jest prosta i bardzo tania.

Pojęcie „sensor” jest zazwyczaj używane w znaczeniu „czujnik”. Natomiast „sensor szklany” oznacza szkło modelowe, współczesne służące do rejestrowania zmian szkła pod wpływem czynników zewnętrznych, które oddziałują na to szkło. W ten sposób można przy ich użyciu monitorować zjawiska korozyjne, występujące w danym miejscu, jak też mogące mieć miejsce w innych zastosowaniach, szkła lub miejsc jego ekspozycji. Stosowane przeze mnie „sensory” są różnej postaci. Zazwyczaj są to szkła niestabilne, łatwo wchodzące w reakcje z lokalnymi czynnikami najbliższego otoczenia. Szkła te są z porównywalną przeszłością termiczną jak szkła oryginalne. Szkła na sensory przygotowywane są na skalę laboratoryjną a ich skład chemiczny odpowiada składowi chemicznemu badanych szkieł historycznych. Zestawy surowcowe są przygotowywane z surowców czystych, a proces produkcji i obróbki cieplnej optymalizowano by odwzorować właściwości szkieł historycznych. Stosowane przeze mnie sensory szklane wytopiłam w WIMiC w KTSiPA AGH w Krakowie.

Wprowadzenie sensorów szklanych do diagnozowania lokalnego mikroklimatu w salach muzealnych również dobrze spełniło swą rolę. Pomieszczenia muzealne są dużymi przestrzeniami, z oknami różnie usytuowanymi do ekspozycji słonecznych. Często pomiędzy oknami są usytuowane grzejniki, co sprawia trudności w utrzymywaniu jednakowej temperatury, i w efekcie oddziałuje niekorzystnie na obiekty ekspozowane. Ponadto powstałe reakcje pomiędzy tymi samymi obiektami mogą się różnić, pomimo tego samego otoczenia. Dlatego mówiąc o wpływie otaczających warunków fizyko-chemicznych na obiekt, należy zacząć od diagnozowania ich stanu zachowania. Zastosowanie sensorów daje nam możliwości do ustalenia lokalnych parametrów w wybranych miejscach.

W ramach badań pilotażowych wybrałam puchary szklane, datowane na XVIII-ty wiek, które są bardzo licznie reprezentowane w muzeum, a z uwagi na widoczne zmiany korozyjne stanowiły ciekawy przedmiot badań. Wytopiłam sensory szklane dla w/w pucharów (zwanymi też „beakerami”), o następującym składzie:

SiO ₂	73,94 (% mas)
CaO	9,26
K ₂ O	14,48
PbO	0,066
MnO	0,096
Fe ₂ O ₃	0,056
Na ₂ O	0,84
BaO	0,14
MgO	0,59
Al ₂ O ₃	0,065
B ₂ O ₃	0,64

Badania swoje rozszerzyłam na inne muzea w Polsce i zagranicą. Należy tu wskazać również monitoring lokalnego wyznaczonego otoczenia obiektów w Muzeum Czartoryskich i w Zespole Pałacowym w Wilanowie (Warszawa). Ponadto moje sensory szklane zostały również umieszczone w gablocie z pucharami w Wallace Collection w Londynie i w Ranger's House w Greenwich (London) w gablocie z miedziorytem zdobionym emaliami z Limoges.

Otrzymane wyniki wskazały że zmiany na sensorach są zróżnicowane, co potwierdza odmienne procesy korozyjne. Prowadzone badania na sensorach pozwalają na wprowadzanie zmiennych parametrach fizyko-chemicznych i indukowanie procesów korozyjnych. Prowadzono indukowane korozje przy zmiennych parametrach wilgotnościowych jak i temperaturowych. Tworzone gradienty temperaturowe powstawały w wyniku włączania i wyłączania oświetlenia.

Wprowadzony długoterminowy monitoring odtwarza pełny obraz, który uwidacznia kształtowanie się zmian.

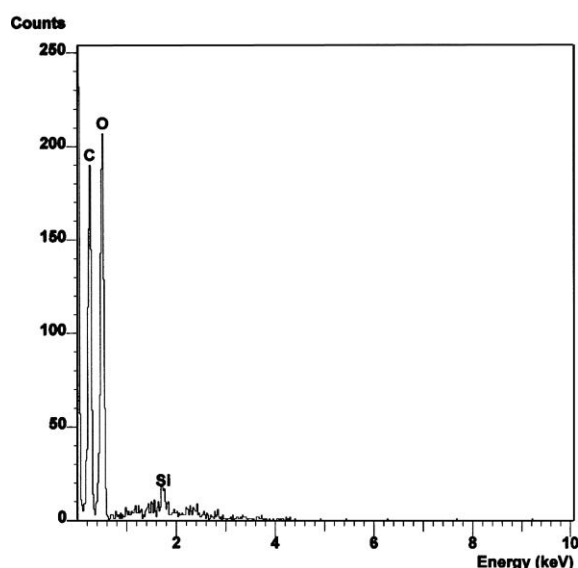
Badania, które zawarłam w następujących publikacjach: B4, B6, B7, B8, B12.

Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowałam oryginalną tematykę badawczą, którą realizowałam dalej w ramach projektu KBN, pt. „Szkło do monitoringu zmian korozyjnych obiektów szklanych w pomieszczeniach muzealnych” (2001-2004 roku). Koncepcja badawcza polegała na prowadzeniu badań monitoringu oraz regularnej analizy zmian sensorów rozłożonych w reprezentatywnych miejscach muzeów. Próbki (sensory szklane) były poddawane regularnym badaniom po upływie określonych interwałów czasowych. Badania były wykonywane przy zastosowaniu mikroskopu skaningowego (SEM) wraz z analizą chemiczną (EDS).

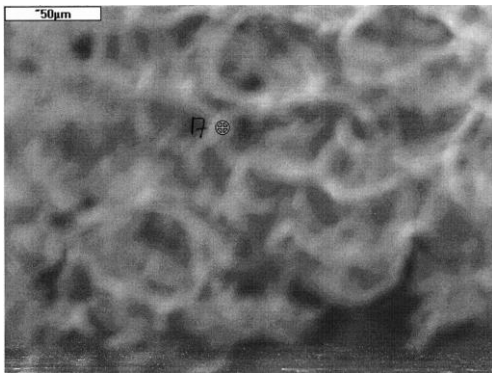
Ogólnie można wskazać wady (choroby) szkła, powstałe wskutek zainicjowanych procesów korozyjnych:

- wietrzenie,
- pękanie powierzchni szkła przez tworzenie mikroszczelin, tzw. pitting corrosion,
- łzawienie (pocenie) się szkła – powstawanie dostrzegalnej wody na powierzchni szkła,
- siatka spękań powierzchniowych, tzw. crizzling (początkowy, średni i zaawansowany),
- rozwarstwianie się szkła.

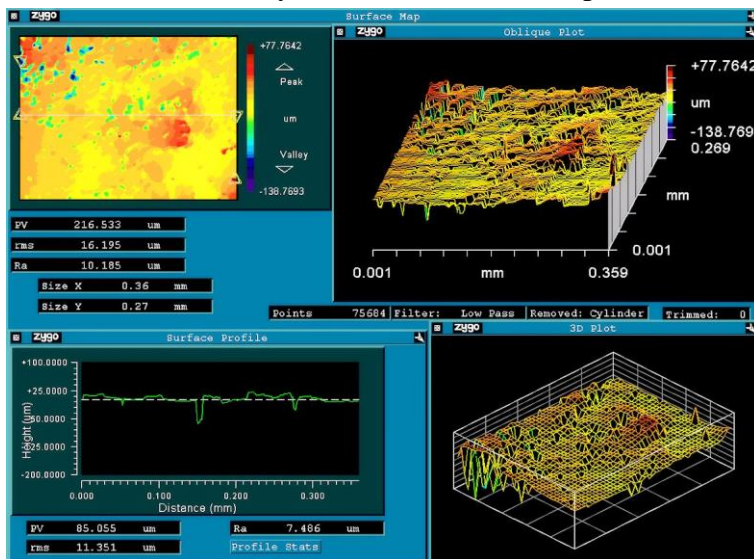
Na szczególną uwagę zasługuje proces tzw. crizzlingu. Jest to bardzo specyficzne zjawisko, często trudne do wczesnego wykrycia i niejednokrotnie pojawiające się podczas przechowywania szkieł w miejscach, które nie wydają się nieodpowiednie w miejscach z relatywnie małą zawartością wapnia. Problem ten jest nieznanym wielu kustoszom. W wielu muzeach to zjawisko jest w ogóle nieznanym. To też w pewnym stopniu rzutuje na słabe zainteresowanie takim rodzajem degradacji. Crizzling dotyczy głównie obiektów w gablotach gdzie on już jest zainicjowany, ale jeszcze nie widoczny gołym okiem. Problem crizzlingu w późniejszym, zawansowanym stadium doprowadza do utraty transparentności (zamglenia) i stopniowo obejmuje cały obiekt. Zjawisko to nie pojawia się na żadnych wcześniejszych i późniejszych obiektach szklanych. Korozja tych szkieł zachodzi głównie z powodu bardzo słabej ich odporności chemicznej, wynikającej z niskiej koncentracji CaO, często poniżej 4% wagowych. Szklane te są hydrofilowe, łatwo wychwytyjące wodę z otoczenia, co wywołuje proces ługowania związków alkalicznych ze szkła, tworząc na powierzchni warstwę korozyjną, przypominającą uwodniony żel krzemionkowy. Proces ten jest przyspieszony zmieniającą się wilgotnością i temperaturą. W wykonanym widmie EDS zazwyczaj pojawia się warstwa żelowa odczytana z intensywniejszych pasm od tlenu i krzemionki. Kolejnym interesującym zjawiskiem towarzyszącym temu procesowi jest zmiana koloru obiektu z bezbarwnego na lekko różowy (ametystowy) jako skutek rozwiniętego procesu crizzlingu. Przyspieszenie tego procesu pozostaje w związku z działaniem czynników zewnętrznych. Zmiany stężeń niektórych mediów (czynników chemicznych w gablotach) pozwoliły na tworzenie zmian degradacji z wyraźnym uzasadnieniem przyczyn takich zjawisk. Z merytorycznego punktu widzenia jest to ważny proces, który może doprowadzić do bardziej precyzyjnych badań celem eliminacji układów: obiektów z zawansowanym crizzlingiem i szkłem średnio zniszczonym. Przeprowadzono też krótkotrwały monitoring sensorów dla XVIII-to wiecznych beaker's bez wstępnego starzenia i jeden sensor korodowano wstępnie w formaldehydzie a następnie położono je w jednym miejscu w gablocie. Po upływie 6 tygodni wykonano badania SEM i EDS. Otrzymane wyniki wskazały na tworzenie się warstwy żelowej ze szczególnym podkreśleniem warstwy depozytowej na sensorze wstępnie korodowanym w związku organicznym. Widmo pochodzące od depozytu organicznego było bardzo wyraźnie zaznaczone po badaniach metodą EDS i SEM – Rys.2 i Rys.3.



Rys.2. EDS sensora osiemnastowiecznego szkła korodowanego w 20-procentowym roztworze formaldehydu



Rys.3. SEM sensora trzymanego przez sześć miesięcy w 20-procentowym roztworze formaldehydu Mechanizm korozji szkła w formaldehydzie dobrze odzwierciedla badanie w optycznym interferometrze (firmy ZYGO, VeriFire AT) przedstawionym na Rys.4.



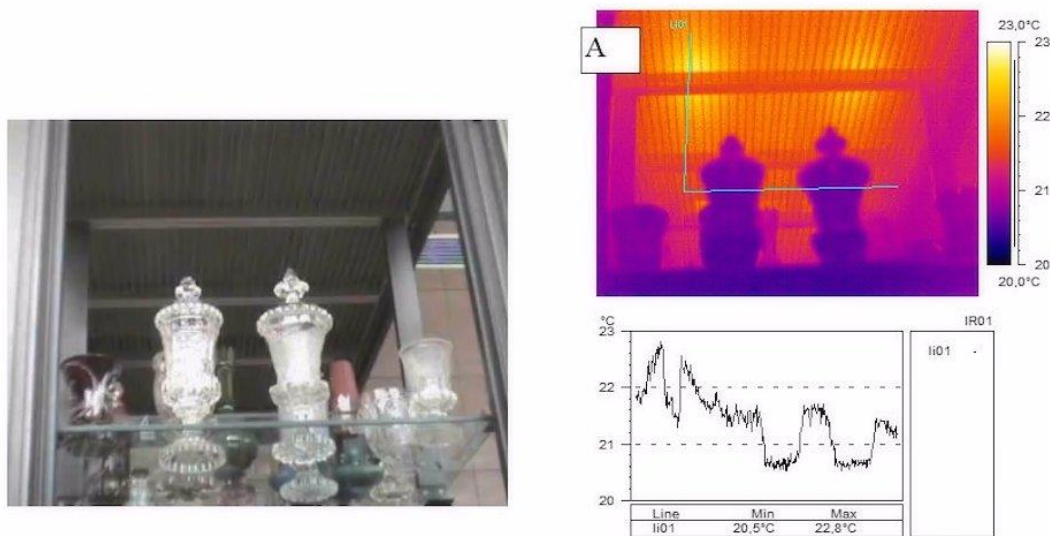
Rys.4. Dane z badania optycznym interferometrem sensora szkła z XVIII w. korodowanego w 20-procentowym formaldehydzie przez osiem tygodni (RT, 98 °C).

Po tym, przystąpiono do rozszerzania badania wpływu elementów organicznych na obiekty szklane, poprzez prowadzenie indukowanej korozji sensorów szklanych. Zastosowane zmienne stężenia niektórych czynników chemicznych (formalina, formaldehyd, kwas octowy), przy indukowaniu korozji, pozwoliły na zaobserwowanie zmian w degradacji próbek oraz rozpoczęły dyskusje nad poszukiwaniem przyczyn powstałych zmian.

Z tego też powodu rozpoczęłam wnikliwą analizę skutków oddziaływań wykrytych pierwiastków w otoczeniu zewnętrznym oraz wewnątrz gablot na właściwości powierzchni szkła. Były to badania korozji indukowanej, dla sensora badanego obiektu, w stwierdzonych wcześniej mediach obecnych w jego otoczeniu. Uzyskane rezultaty wskazywały na konieczność uwzględnienia długoterminowych badań w zmiennych warunkach temperatury i wilgotności.

Prowadząc systematycznie dalsze badania monitoringowe uważam, że unikalny ich rezultat związany był z długim okresem przeprowadzonego monitoringu, który realizowałam przez okres 12 lat (jako jedyny tego typu pomiar w warunkach muzealnych) – w Muzeum Narodowym w Krakowie i krótkoterminowo w Muzeum Czartoryskich oraz w Zespole Pałacowym w Wilanowie. Pomiary takie prowadziłam poprzez stosowanie sensorów szklanych i ich regularne analizy, oraz monitorowanie zmian temperatury i wilgotności względnej przy pomocy rejestratorów temperatury i wilgotności, tzw. „dataloger-ów”. Powyższe prace prowadziłam w ramach realizacji kolejnego

projektu KBN (2006 – 2009 rok) pt. „Chemizm korozji szkieł zabytkowych w pomieszczeniach muzealnych i określenie warunków bezpiecznego ich przechowywania”, którym kierowałam. Ideą tych badań było ustalenie wpływu poszczególnych czynników chemicznych na badane szkło, w zależności od temperatury, wilgotności względnej oraz czasu oddziaływania tych parametrów na obiekt. W wyniku zaobserwowania znacznych gradientów temperatur w wybranych gablotach przeprowadziłam po raz pierwszy w muzealnictwie - na skalę europejską badania termowizyjne. Ta znana od lat metoda, pozwoliła na udokumentowanie gradientów temperatury w gablocie (np. między górną a dolną półką) z uwagi np. na zmienne lokalne nasłonecznienie gabloty czy jej wewnętrzne oświetlenie oraz na skutek bardzo mroźnych zimowych dni, powodujących gwałtowne, nieprzewidziane spadki temperatury w całym muzeum – Rys.5.



Rys. 5. Termogram gabloty muzealnej A z wewnętrznym światłem – pomiar przed zamkniętą gablotą

Otrzymane przeze mnie wyniki były wyzwaniem do skuteczniejszego działania kuratorów, przez właściwie zastosowane remedia, np. poprzez założenie dodatkowych folii na okna, czy zmiany wewnętrznego oświetlenia gabloty. Poniżej jest przedstawiona gablotka w różnych wariantach oświetlenia.

Temperatura jest bardzo ważnym czynnikiem mającym duży wpływ na stan zachowania dzieł sztuki. Zmiany temperatury wywołują wiele zjawisk w materiale, np. nierównomierne rozszerzanie i pojawienie się naprężenia pomiędzy powierzchnią a wnętrzem eksponatu. Częstym zmianom temperatury towarzyszą zmiany wartości wilgotności względnej w pomieszczeniu. Z tego powodu następuje rozprzestrzenianie się procesu wietrzenia, a także zostają przyspieszone zmiany zmęczeniowe materiału.

Istotną rolę w procesie korozji szkła mają lokalne nagrzania wywołane przez promieniowanie słoneczne padające na eksponowane obiekty lub witraże narażone na jego operację. Po zachodzie słońca następuje skok termiczny, skutkujący skraplaniem się wilgoci zawartej w powietrzu. Ponadto temperatura ma wpływ na życie biologiczne i rozwój metabolizmu lub biodegradacji wywołanej bakteriami często obecnych w warunkach muzealnych i uczestniczących w powstawaniu zmian na powierzchni materiału.

Zmiany temperatury wewnątrz gabloty muzealnej są wywoływane również załączaniem i wyłączaniem oświetlenia w sali ekspozycyjnej oraz działaniem promieniowania słonecznego skierowanego na eksponat bądź na całą gablotę.

Aby uniknąć negatywnych skutków działania nieodpowiednich lamp, należy zredukować intensywność oświetlenia zarówno UV, jak i widzialnego. Ponadto istotny jest czas jego działania i co najczęściej jest zupełnie pomijane odległość pomiędzy lampą a obiektem. Ważne jest ograniczenie oświetlenia punktowego wytwarzającego miejscowo ciepło na obiekcie. Dochodzi tam do przegrzania i gwałtownej zmiany gradientu temperatury skutkującego również zmiennymi wartościami wilgotności względnej, o czym wspomniano poprzednio. W celu ograniczenia powstawania ciepła stosowane są zasłony (kurtyny) w oknach, dobre usytuowanie oświetlenia, zastępowanie dotychczasowych lamp tzw. „zimnym oświetleniem” LED-owym.

W większości przypadków monitoring temperatury prowadzony jest przy użyciu standardowych termometrów, a obecnie urządzeń do długoterminowego zapisu wartości mierzonych typu: „data-logger”.

Do wykonania dokładnych pomiarów, uwzględniających rozkład temperatur np. wzdłuż gabloty czy ściany z witrażem, instrumenty te nie nadają się. Zarówno termometr, jak i data-logger pokazuje temperaturę tylko miejsca, w którym się znajduje. Mając na uwadze takie sytuacje zaproponowano termowizyjny sposób kontroli temperatury w pomieszczeniach muzealnych. Autorka zastosowała ją w badaniach archaeometrycznych szkła po raz pierwszy w 2006 roku.

Pomiary te wykonano w Muzeum Narodowym w Krakowie i w Muzeum Archikatedralnym na Zamku na Wawelu w Krakowie.



Rys.6. Lustro skorodowane oświetlane światłem od żyrandola

W jednej z sali muzealnych (MN w Krakowie – Gmach Główny) eksponowane jest lustro z okresu XVIII-go wieku, dla którego wykonano pomiary termowizyjne. Przed lustrem jest zawieszony żyrandol z licznymi żarówkami. Zdjęcie i pomiar termowizyjny wykonano w czasie włączonego oświetlenia – Rys.6.

Termogram pokazuje, jak duży jest gradient temperatur na niewielkiej długości (około 60 cm) – Rys.7. Temperatura w dolnej części obrazu – tam gdzie umiejscowiono oświetlenie – wynosiła 23,9°C, a u góry 19,0°C. Wartość ta zmienia się po każdorazowym włączeniu lub wyłączeniu oświetlenia. Zgodnie z normami obowiązującymi w muzeum dozwolona różnica temperatur powinna wynosić $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$.



Rys.7. Termogram wzdłuż oświetlonego żyrandolem lustra: A – badany obszar lustra, B – termogram badanego lustra w czasie oświetlania przez żyrandol

Zaproponowałam remedium na obecne stosowane oświetlenie muzealne, jakim są światłowody. Wprawdzie nie jest to pomysł zupełnie nowy, ale niestety nadal tylko sporadycznie wykorzystywany w muzealnictwie. Zastosowanie „zimnego” światła tj. o znacząco obniżonym promieniowaniu z zakresu UV i NIR rozwiązuje problem wpływu temperatury i promieni ultrafioletowych na stopień degradacji próbek. Wyniki moich badań wykazały bardzo duży gradient temperaturowy pomiędzy górną i dolną półką w gablocie – min. 17,9 °C; max. 23,5 °C. Do najważniejszych wyników badawczych zaliczam uzyskanie informacji dotyczącej wpływu parametrów fizykochemicznych: temperatura, wilgotność, oświetlenie oraz czas ekspozycji na kreowanie zmian korozyjnych na obiekcie oryginalnym jak i na opracowanym sensorze szklanym. Długoterminowe badania zarówno oryginalnych szkieł historycznych jak i przygotowanych dla nich sensorów podkreśliły, że czas jest ważnym implikującym zmiany parametrem. Regularne pomiary podkreśliły, że zmiany nie są bardzo duże (np. 2-6 °C), ale powstające regularnie – jak np. włączanie i wyłączanie oświetlenia w pomieszczeniach muzealnych doprowadza do wyraźnych

destrukcyjnych zmian. To właśnie odzwierciedlają XVIII-to w. lustra w Sali ekspozycyjnej w MN w Krakowie. Zjawisko korozji zastało zaobserwowane po kilku latach.

Podsumowaniem moich dociekań naukowych, a zarazem pozycją ocenianego cyklu jest monografia pt.: „The Archaeometry of Historical Glass”. Celem jej było zebranie zróżnicowanych metod badawczych w związku z wymiarami i formą badanej próbki. Książka została wyróżniona dwukrotnie:

1. W konkursie na najlepszą książkę naukową i dydaktyczną w roku akademickim 2014/2015 (Gaudeamus – nagroda SWSW) podczas Targów Książki w Krakowie.
2. Na X Targach Książki Akademickiej i Naukowej ACADEMIA 2016. Jest to wyróżnienie Rektora Politechniki Warszawskiej za najlepszą książkę techniczną o charakterze dydaktycznym.

To jedyna taka pozycja, która wychodzi naprzeciw trudnościom w ustalaniu określonych standardów do badań zmian morfologicznych i strukturalnych szkła. To nie tylko publikacja naukowa, ale z uwagi na fakt, że powstawała (tak jak i moje badania!) we współpracy z konserwatorami, historykami i muzealnikami, ma ona wyraźnie wymiar aplikacyjny. Przedstawione przeze mnie wyniki badań w powyższej książce, pozwoliły na znaczne pogłębienie wiedzy o korozji szkła i podkreśliły wpływ czynników zarówno chemicznych i fizycznych dotąd zanedbywanych. Bardzo istotnym okazało się podkreślenie, że nawet niewielkie wartości stężeń czynników chemicznych czy bardzo nieznaczne zmiany w gradientach temperatur i wilgotności względnej są bardzo szkodliwe dla kondycji szkła po długoterminowym oddziaływaniu na obiekt. Przedstawione w nowej książce badania zróżnicowanych eksponatów, wymagało stosowania koniecznych obszernych interdyscyplinarnych analiz, łączących wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej z wiedzą historyczną o dawnych szklach. Otrzymane przeze mnie wyniki i wolno wdrażane opracowane wnioski przez kuratorów i konserwatorów, uczyniły moje badania bardzo aplikacyjnymi.

Ponadto wypełnia ona jednocześnie lukę w dydaktycznej literaturze i jest podstawowym materiałem dla studentów, którzy chętnie podejmują tematy prac dotyczących zagadnień archeometrycznych.

Ponadto wybrane tematy są rozwijane w pracach Koła Naukowego WIMiC.

Podsumowując chcę podkreślić, że badania szkieł historycznych realizowałam we współpracy z krajowymi oraz zagranicznymi muzeami, ośrodkami badawczymi oraz uniwersyteckimi. Te pionierskie prace są moim istotnym wkładem w rozwój archeometrii, przy zastosowaniu inżynierii materiałowej, co dało możliwość na inne spojrzenie na analizowane szkła. Tematyka tych badań jest trudna i wymaga interdyscyplinarnego podejścia. Należy też podkreślić iż aktualnie nie ma zbyt wielu opracowań dotyczących analiz materiałowych różnych artefaktów archeologicznych.

Przedstawiany materiał badawczy dotyczył obiektów historycznych, które wymagały właściwych prac konserwatorskich, celem zabezpieczenia naszego dziedzictwa kulturowego. Z uwagi na wartość tych obiektów badania były czynnością złożoną, które realizowałam razem z konserwatorami, historykami, inżynierami i materiałowcami. Realizowane przeze mnie prace mają charakter działalności interdyscyplinarnej. Jest to obszar nowej gałęzi nauki, stopniowo się rozwijającej, dzięki ulepszanej i precyzyjnej aparaturze badawczej. Daje to możliwość na inne spojrzenie na analizę szkła, w ramach badań inżynierii materiałowej i włącza do badań techniki nigdy wcześniej nie stosowane w tego typach badań. Dotyczy to np. termowizji i metody sensorów szklanych, która dobrze się sprawdziła przy analizowaniu 12-to letniego monitoringu, jak również pokazały wpływ silnego oświetlenia na korozję szkła historycznego. Porównawcze badania

dostarczonych artefaktów z wynikami analiz realizowanych na sensorach dla kolejno omawianych szkieł potwierdziły że szkło wymaga stabilności i nawet drobne zmiany kumulują się i wyraziście wychodzą po latach. Szkło dążąc do równowagi wciąż jest w ruchu.

Przede wszystkim chciałam zaznaczyć, że wszystkie badania wykonane przeze mnie miały charakter aplikacyjny i interdyscyplinarny. Badania te były odpowiedzią do zgłaszanych do mnie pytań od konserwatorów, kustoszy, archeologów, wykorzystując w większości przypadków opatentowaną przeze mnie metodą tzw. sensorów szklanych. W trakcie realizowanych badań starałam się o stopniowe rozszerzanie zakresu analiz. Często nie było to łatwe, z uwagi na zachowanie stanu ułamka bez żadnej zmiany. Tak np. było w przypadku XIV-to wiecznych szkieł witrażowych z kościoła NMP w Krakowie. Było to w czasie dużego remontu kościoła i zakładania przeszkleń szkieł witrażowych celem ich zabezpieczenia. Tu właśnie zastosowano sensory szklane do innej funkcji. Były one elementem kontrolującym prawidłowość zamontowania szkła katedralnego od strony zewnętrznej. Umieszczony w tej przestrzeni sensor szklany, o składzie chemicznym porównywalnym do szkła oryginalnego był kilkakrotnie zdejmowany, badany i porównywalny do szkła „świeżego” wytopionego w laboratorium, tzw. niekorodowanego sensora. Inaczej wyglądał sensor od strony ulicy, który miał już ukształtowane warstwy korozyjne. Czyli otoczenie jest korozyjne dla naszego sensora. Natomiast dla sensora pomiędzy przeszkleniem a oryginalnym szkłem witrażowym każdorazowo uzyskiwano zgodność co oznaczało, że przeszklenie jest właściwie zamontowane i nie będzie negatywnie oddziaływało na historyczny witraż. Jest to bardzo istotne, ponieważ sensor okazał się prostym, tanim i skutecznym narzędziem w ochronie zabytku.

Użyteczność zastosowanych metod badawczych znalazła potwierdzenie w badaniach nad szklami zabytkowymi. Przykładem jest pajetka szklana z XVIII w. sukienki typu lewitka wyglądająca jak wykonana z kamienia półszlachetnego. Zastosowane metody potwierdziły, że jest to rzeczywiście szkło. Okazało się, że precyzyjna forma jej fasetowania, regularność linii i precyzja wykonania sugerująca kamień szlachetny okazała się myląca. Analiza EDS pozwoliła ustalić skład chemiczny tego szkła. Uzyskano też pewną informację o technologii jego wytwarzania. Analiza EDS strony rewersowej pokazała, że pokrywająca ją szara warstwa zawiera ołów. Było to potwierdzeniem, że zastosowano tu dawną technologię produkcji luster z ok. XII w., która polegała na nakładaniu warstwy ołowiu na powierzchnię szkła. Dzięki takiej technologii i fasetowaniu uzyskiwano atrakcyjny „efekt lustrzany”. Dziś stosowana jest ona w czeskich dekoracjach jubilerskich. Z powodu bogactwa dekoracji na sukni należy wnioskować o istnieniu manufaktury wytwarzającej takie dekoracje. Fasetowanie świadczy o wysokim poziomie stosowanej tam technologii. Według opinii historyków istnieje też możliwość importu takich detali dekoracyjnych z zagranicy. Podobnie odkrywcze były badania XIII-to wiecznego pierścionka z Czeramna. Znaleziony w czasie prac wykopaliskowych zbiór biżuterii zawierał również damski pierścionek. Był on oprawiony w srebro. Wykonana analiza składu chemicznego została wykonana metodą EDS. Wykazała ona śladowe ilości złota, oraz obecność rtęci. Oznaczało to, że pierścionek był złożony, na bazie srebra metodą zwaną rtęciową. Były to interesujące z punktu widzenia analizy rozwoju technologii szkła. W ten sposób udowodniono stan technologii zdobniczych, w tym przypadku złocenia metalu. Badania pierścienia z Czeramna pozwoliły na odtworzenie metody złocenia trzynastowiecznego pierścionka. Pomogła w tym często stosowana metoda nieniszcząca EDS, bardzo popularna w inżynierii materiałowej. W ten sposób udowodniono stan technologii zdobniczych, w tym przypadku złocenia metalu.

Kooperacja z architektami, historykami pozwoliła na ustalenie datowania Lamusa w Hawłowicach Górnych. Analizy chemiczne ułamków, szkieł gomółkowych pozwoliły na datowanie obiektu w sytuacji rozbieżnych poglądów co do dat proponowanych przez historyków i architektów. Datowanie szkła gomółkowego na podstawie informacji technologicznej ich powstawania spełniło tu swoje zadanie.

Metody badań przy zastosowaniu sensorów szklanych po długoterminowym badaniu zmian powstałych wskutek zastosowania zróżnicowanych rodzajów oświetlenia wyraźnie uwidoczniły negatywne zmiany. Długoterminowe monitorowanie zmian powstałych na sensorach zainstalowanych w magazynie potwierdziły powolne nawarstwianie korozyjnych depozytów. Doskonale uwidoczniło się to w przypadku zmian na obiektach szklanych skorodowanych wskutek powolnej ewaporacji VOC, doprowadzającej do widoczności na powierzchni obiektu dopiero po długo terminowej ekspozycji w tym otoczeniu.

Badania FTIR ułamka czternastowiecznego szkła witrażowego, obejmujące trzy jego warstwy: zewnętrzną, wewnętrzną (od strony wnętrza kościoła) oraz środkową wykazały ich wyraźne zróżnicowanie. Tylko część środkowa zachowała pierwotną strukturę szkła. Warstwy zewnętrzne zostały zmienione na skutek korozji. Charakter zmian korozyjnych pomagają ustalić badania strukturalne metodą spektroskopii Ramana. Otrzymane wyniki ułatwią prace konserwatorów, którzy do jednego obiektu muszą zastosować różne techniki, traktując każdy zabytek indywidualnie. Do bardziej szczegółowych badań stosowano metodę szkieł testowych - sensorów. Materiał ten poddawano indukowanej korozji w zmiennych mediach i parametrach fizycznych. Metoda ICP-MS pozwoliła dokładnie określić ilość związków alkalicznych wyługowanych przez korozję, podczas gdy EDS daje tylko wartości w wybranych punktach powierzchni.

Analiza szklanych bransolet celtyckich wykazała, że ich producenci umiejętnie dobierali ilość manganu, chcąc uzyskać efekt zabarwienia lub odbarwienia szkła. Na to stwierdzenie pozwoliły pomiary na spektrometrze UV-VIS. Ponadto wykluczono sugestię, że zmiany zabarwienia są wynikiem procesu solaryzacji.

Wyniki badań EDS szklanych dekoracji trzynastowiecznej mitry zmieniły dotychczasowe informacje historyczne na jej temat.

Badanie żyrandoli z XVIII i XIX wieku potwierdziły powstawania tego samego rodzaju zmian korozyjnych, co jednoznacznie sugeruje konieczność zastosowania metody porównawczej konserwacji zachowawczej. Biorąc pod uwagę regularnie powstający crizzling w różnym stopniu zaawansowania, najbardziej skuteczną metodą będzie działanie prewencyjne polegające na takiej modyfikacji czynników zewnętrznych, aby uzyskać optymalne parametry RH i RT nie doprowadzając tym samym do rozwoju crizzlingu w szkłe.

Satysfakcjonujące były moje prace w zespole pałacowym w Wilanowie. W roku 2010 dokonałam wstępnej ekspertyzy obiektów szklanych w wybranych pomieszczeniach muzealnych. Istotnym praktycznym rezultatem tych badań jest uwzględnienie w planie funkcjonalnym oddanych w roku 2017 do użytku nowoczesnych Galerii magazynowych w Markoniówce. Pomieszczenie to nazwane: "Magazynem" szkła chorego przeznaczone jest do przechowywania obiektów o strukturze zdestabilizowanej na skutek crizzlingu oraz innych form korozyjnych, wymagających zróżnicowanych parametrów zarówno przechowywania jak i prewencji. Takie miejsce rozszerza możliwości wystawiennicze nie stosowane w dotychczasowych warunkach.

Proces hydratacji powierzchni szkła jest ściśle uzależniony od składu szkła. Chodzi tu o indywidualną skłonność wiązania cząsteczek wody przez szkło o dużej zawartości związków

alkalicznych. Cząsteczki wody pozostają w pozycjach międzywęźbowych, podczas gdy jony związków alkalicznych stopniowo wychodzą ze szkła. Szybkość tego procesu zależy w dużym stopniu od ilości związków alkalicznych, a także od ilości wapnia, który hamuje ten proces. Najlepszym przykładem tego są wciąż eksponowane witraże czternastowieczne z kościoła Mariackiego w Krakowie. Wykonane analizy chemiczne kilku ułamków szkła z tego witraża potwierdzają, iż pomimo niskiej zawartości krzemionki i znacznej zawartości związków alkalicznych mogą one wciąż znajdować się w miejscu dla nich przeznaczonym, dzięki zawartości 16–19% wagowych CaO. Odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku badanych przeze mnie szkieł osiemnastowiecznych typu *beaker*. Tu też wyraźnie uzewnętrzniła się rola wapnia w szkłe. Przy wysokiej koncentracji krzemionki jego mała zawartość spowodowała skłonność szkła do powstawania zjawisk korozyjnych, w tym głównie tzw. *crizzlingu*. Ze względu na powstające gradienty temperatury zmienia się skłonność do reakcji. Wyższa temperatura powoduje intensywniejsze reakcje. Intensywniejsze ługowanie stwarza możliwość szybszej zmiany pH otaczającego roztworu korodującego. Coraz bardziej alkaliczny charakter roztworu korodującego będzie powodował stopniowe rozrywanie wiązań krzemo-tlenowych. Zjawisko to udowodniono, obserwując długoterminową korozję indukowaną szkieł osiemnastowiecznych, a także czternastowiecznych witraży. W taki sposób zachodzi proces wtórnego oddziaływania powstałych produktów korozyjnych na szkło wyjściowe.

W konsekwencji procesy korozyjne szkła są wieloetapowe, rozpoczynają się od reakcji pomiędzy atomami o najsłabszych wiązaniach w strukturze, a następnie obejmują silniej związane i mniej mobilne. Tak to się dzieje na czternastowiecznym miedziorycie pokrytym emaliami z Limoges. W rezultacie na powierzchni emalii tworzy się warstwa żelowa o grubości zależnej od warunków zewnętrznych. Pełni ona rolę prewencyjną, spowalniając dalszą degradację szkła, która jednak nie musi być długotrwała. W przypadku przerwania warstwy korozja rozwija się dalej. Warstwa żelowa może powstawać nie na całej powierzchni, ale w wybranych jej obszarach. Może to zależeć od niejednorodności szkła bądź być skutkiem lokalnych zmian otoczenia. Było to dobrze widoczne na wielu kawałkach szkieł z wykopalisk pod płytą Rynku Głównego w Krakowie, których wiele ułamków było analizowanych przeze mnie. Opisane w niniejszym opracowaniu stare, zniszczone i niejednorodne obiekty łatwiej tracą coraz to cieńszą warstwę ochronną. Odsłonięcie powierzchni powoduje, że intensywność procesów ulega przyspieszeniu i powstają kolejne nawarstwienia powierzchniowe, tak jak to uwidoczniło w przeprowadzonej przez autorkę analizie gomółek szklanych z lamusa w Hawłowicach.

Przeprowadzone badania potwierdzają, że usuwanie poszczególnych składników ze struktury szkła krzemianowego ma charakter selektywny i jego szybkość jest determinowana przez pozycję danego składnika w strukturze oraz siły jego wiązania chemicznego ze spolimeryzowaną strukturą krzemo-tlenową. W rezultacie na powierzchni szkła tworzy się warstwa uwodnionego żelu krzemionkowego o grubości zależnej od warunków zewnętrznych. Pełni ona rolę prewencyjną, spowalniając dalszą degradację szkła, która jednak nie musi być długotrwała. Obserwuje się, że szkła wykopaliskowe, które znajdowały się w środowisku dużej wilgotności, wytwarzały warstwę żelową osiagającą grubość 10–100 μm . Nieraz dochodzi ona do 1 mm. Wilgotność gleby została potwierdzona wynikami z analiz gleby, które zostały wykonane na zlecenie autorki. Wówczas zachowane warstwy szkła pierwotnego stają się coraz cieńsze, a warstwy produktów osadzone na nich coraz grubsze. Szkło staje się trudne do rozpoznania ze względu na powstałą strukturę warstwową. Inny przypadek zmniejszania się grubości szkła pierwotnego zaobserwowano w

witrażach średniowiecznych. Z powodu częstych zabiegów mycia szkieł witrażowych powodujących usuwanie osadów z zewnętrznych części witraża odsłania się coraz bardziej warstwa „wyługowana”, która pełni ważną rolę stabilizatora zabezpieczającego przed dalszą destrukcją. Stanowi to ostrzeżenia dla konserwatorów, aby usuwanie depozytów korozyjnych ograniczać do poziomu warstwy żelowej. Pozostawienie jej na powierzchni umocni obiekt. Warstwa ta stanowi pierwszy stabilizujący czynnik w procesie korozji. Kształtowanie się warstwy żelowej na szkłe jest ściśle związane z jego składem. Dlatego też szkła tego samego typu, z tego samego okresu, ale przebywające w różnych miejscach tworzą różne warstwy żelowe ze względu na lokalne zmiany czynników otaczających. Krzem stanowi 70–80% warstwy żelowej, co wystarcza do chemicznego oddziaływania z zewnątrz. Ponieważ woda penetruje warstwę, spływając po powierzchni i wchodząc do porów występujących w warstwie skorodowanej, ma to duży wpływ na zmienną morfologię obiektu. Z danych uzyskanych w toku badań wynika, że w przypadku korozji atmosferycznej szkieł należy brać pod uwagę fakt okresowych zmian składu wody opadowej. Zmiany stężenia chloru, tlenu, ewentualnie innych bezwodników kwasów, które rozpuszczają się w wodzie atmosferycznej, kształtują jej kwasowy charakter. Uwzględnić należy też cykliczność zmian temperatury, co zostało w przeprowadzonych badaniach wielokrotnie potwierdzone.

Związki te tworzą z alkaliami na powierzchni szkła sole rozpuszczalne w wodzie, które są wymywane z powierzchni, sprawiając, że koncentracja alkaliów staje się znacznie mniejsza niż we wnętrzu szkła lub nawet niewykrywalna. Pokazują to wyniki EDS powierzchni szkła. W wyniku tego procesu pomiędzy powierzchnią a wnętrzem szkła kształtuje się gradient stężenia napędzający transport związków alkalicznych z wnętrza ku powierzchni. W okresach suchych lub o małej wilgotności (np. w pomieszczeniach zamkniętych) ich sole mogą krystalizować na powierzchni i zostają wyłączone z cyrkulacji składników pomiędzy wnętrzem a powierzchnią szkła.

Wapń związany z więzłą krzemianową silniejszymi wiązaniami jonowo-kowalencyjnymi jest wprowadzany do składu szkła w celu zwiększenia jego odporności chemicznej. Kation Ca^{+2} jest zatem trudniej uwalniany przez roztwory wywołujące korozję. Na powierzchni szkła wapń tworzy z jonami Cl^- rozpuszczalny w wodzie chlorek. Natomiast pod wpływem tlenków siarki tworzy gips, a z tlenkami węgla – węglan wapnia (CaCO_3), który jest trudno rozpuszczalny. Utworzone produkty korozji są splukiwane wodami atmosferycznymi i ulegają stopniowemu usuwaniu. Stanowi to analogię z procesami wietrzenia wapieni i skał gipsowych w warunkach przyrodniczych. W suchym środowisku wykrywalne są z nich krzemiany wapnia, których obecność była stwierdzona rentgenograficznie w trakcie prowadzonych badań.

Związki takie jak kwas octowy czy kwas mrówkowy ulegają dysocjacji, dostarczają jonów H^+ i uruchamiają akcje wymiany jonowej. W konsekwencji tworzą się grupy silanolowe (Si-OH). Proces wymiany jonowej powoduje polimeryzację silanoli, wywołując proces tworzenia się nowych wiązań Si-O-Si powiązany z powstawaniem wody molekularnej w strukturze. Natomiast powstające na powierzchni szkła wodorotlenki alkaliów, w wyniku selektywnego wymywania, wiążą się ze związkami organicznymi, np. kwasem octowym, tworząc NaCH_3COO lub KCH_3COO . Są to trwałe produkty korozji znajdujące się na powierzchni, niezwiązane za strukturą szkła. Formaldehyd działa na szkło przez warstwę żelową, tworząc słabo widoczny biały osad na powierzchni. Proces ten jest powolny, ale progresywny. W podwyższonej temperaturze zazwyczaj następuje dehydratacja.

W niniejszym opracowaniu zwrócono też uwagę na rolę związków organicznych stwierdzonych w muzeach. Potwierdzenie obecności tych mediów jest bardzo ważnym przedsięwzięciem, głównie z

powodu braku informacji o rodzajach stosowanych związków organicznych i ich wzajemnych warunkach panujących w gablotach ekspozycyjnych. Należy wyraźnie podkreślić, że oddziaływanie kwasów organicznych jest zróżnicowane między innymi w zależności od ich kwasowości. Wstępne badanie zmian daje bardzo zróżnicowane informacje. Z uwagi na brak znacznych wartości VOC jego obecność nie była znana. Po długoterminowej ekspozycji ilość zdeponowanych produktów korozyjnych stała się widoczną. Ewaporacja tych związków jest powolna, jak również uzależniona od warunków najbliższego otoczenia i warunków sali ekspozycyjnej. Dla lepszej diagnostyki tych zjawisk wprowadzono do badań sensory szklane, celem nielimitowanych badań o obserwacji depozytów korozyjnych.

Oddziaływanie kwasów organicznych jest zróżnicowane, m.in. w zależności od ich kwasowości. Kwas mrówkowy jest silniej zdysocjowany niż kwas octowy, co generuje wyższą koncentrację jonów H^+ i w konsekwencji intensywniejszy proces ługowania alkaliów ze szkła. Objawia się to dominowaniem kryształów mrówczanów nad kryształami octanów na powierzchni szkła mimo wyższej koncentracji kwasu octowego.

Wyraźnie przedstawiona jest utworzona korozja na łączeniach szkło–metal. W przypadku działania formaldehydu tworzą się mrówczany sodu lub potasu, ale też ze względu na złożoność tych procesów i znaczny udział jonów miedzi, istnieje prawdopodobieństwo powstania złożonych związków zwanych *socoformacite* (mrówczanów sodowo-miedziowych) lub jeszcze bardziej skomplikowanych kompleksów *socoformacite-acetite* (sodowo-miedziowych mrówczano-octanów). Są to często bardzo niewielkie ilości, jak to między innymi przedstawiono na widmie RS. Widma pokazują słabą intensywność drgań C–H, COO i C–O. Te dodatkowe zakłócenia pochodzą od dodatkowych połączeń, z utworzonych kompleksów. Może to być wytłumaczone obecnością zmiennej ilości wody w wybranych punktach pomiarowych. W przypadku oddziaływania kwasu octowego nie tylko na metal, ale i na połączone z nim szkło mogą powstawać dodatkowe inkluzje typu np. *socoformacite*.

W celu lepszego uwidocznienia powstałych zmian na sensorach korodowanych w wybranych mediach typu VOC wykonano badania samego roztworu korodującego metodą ICP-MS. Korozja szkła to wynik złożonych procesów tworzących łańcuchowe reakcje. Dlatego też obiekty wykonane z tego samego szkła, a przechowywane w różnych środowiskach będą zachowane w różnym stanie i w różnym stopniu będą ulegały procesom korozyjnym.

Ze względu na to, przygotowując metodologię badań historycznych obiektów szklanych, należy również włączyć badania parametrów fizycznych najbliższego otoczenia, czyli tzw. makro- i mikroklimatu. W przypadku szkieł wykopaliskowych analizie winna być poddana również gleba, w której był przechowywany obiekt historyczny.

Przedstawione tu wyniki, dobrze pokazują wpływ czasu na intensyfikację procesów korozyjnych. Zmiany na obiektach zostały zauważone po długim okresie eksponowania w gablocie. Badania z zastosowaniem szklanych sensorów również udowodniły powolny proces degradacji.

Dlatego też do zestawu badań włączono długoterminowy monitoring temperatury i wilgotności względnej oraz intensywności oświetlenia. Pomiaru te realizowano przy użyciu mierników temperatury i wilgotności względnej, tzw. datalogerów, a także okresowo przy użyciu kamery termowizyjnej. Pomiaru intensywności oświetlenia wykonywano luksometrem. Składniki chemiczne otoczenia były analizowane dzięki zastosowaniu sensorów szklanych. Związki z grupy VOC były analizowane metodą kolorymetryczną. Monitoring lokalnych warunków przy użyciu

sensorów szklanych trwa od 12 lat i jest kontynuowany. Jest to najdłuższy monitoring na terenie muzeum w Polsce.

Monitoring pomieszczeń muzealnych udowodnił, że procesy starzeniowe są intensyfikowane czynnikami fizycznymi takimi jak np. oświetlenie, które nieprawidłowo ustawione będzie powodowało powstawanie gradientów temperatur skutkujących zmiennymi wartościami wilgotności względnej. Zmiany temperatury, wskutek wadliwego działania klimatyzacji, powodują przyspieszenie procesów degradacyjnych. Problem ten opisano na przykładzie skorodowanego elementu czternastowiecznego szklanego ułamka, elementu witrażyka z maswerku z kościoła Mariackiego w Krakowie.

Dzięki zastosowanym badaniom materiałowym i długoterminowemu monitoringowi wybranych gablot w muzeum udało się wykryć przyczyny niektórych zmian parametrów fizycznych otoczenia i ustalić ich wpływ na stan deterioracji obiektu szklanego.

Istotne jest, że dzięki tym badaniom udowodniono konieczność zwracania uwagi na odpowiednie oświetlenie i klimatyzację pomieszczeń ekspozycyjnych. Udowodniono również konieczność rezygnacji z instalowania mebli z nieodpowiednich materiałów, głównie z paździerza.

Mój patent dotyczący szklanego sensora znalazł swoje zastosowanie aplikacyjne i zdał egzamin służąc nie tylko do obrazowania procesów korozyjnych ale przy długoterminowym monitoringu skutecznie pokazuje szkodliwe dla szkła lokalne elementy otoczenia. Ponadto podkreśla, że procesy w szkłe z różnymi elementami akumulują się latami i wówczas tworzą poważne zagrożenia.

Moje badania na ułamkach artefaktów jak i na modelowych szklanych sensorach podkreślają konieczność regularnych kontroli obiektów i ich otoczenia. Równocześnie zwracają wyraźną uwagę, że nawet bardzo drobnych zawartości szkodliwych elementów nie wolno pomijać. Ważnym jest traktowanie nawet bardzo małych wartości elementów wyrażonych np. w % atomowych w badaniach EDS. Często są to wartości w granicach błędu pomiaru. Ale z czasem, mogą powodować wyraźne zmiany.

Ignorowanie wpływu zmiany gradientów temperaturowych (implikuje od razu zmienne wartości RH) jest absolutnym błędem, szczególnie dla już zniszczonych szkieł. Wartości te są zazwyczaj powtarzane około 4 x dziennie. Mnożąc to przez kolejne dni i tygodnie tworzy się silny impuls dla materiału, który cały czas dąży do stabilności. Problemy tego typu były latami pomijane w muzeach. Dziś dzięki takim badaniom i podkreślając że szkła należy analizować od czynników zewnętrznych, możemy zapobiec wielu negatywnych reakcjom i ratować nasze dziedzictwo kulturowe.

Ponadto, już po ukończeniu badań i wydaniu książki w języku polskim i angielskim, dostałam informację z Wilanowa. Okazało się, że moje badania zabytkowej kolekcji obiektów szklanych w Wilanowie, spowodowały bardzo praktyczne rezultaty. Wyniki moich badań uwzględniono w planie funkcjonalnym oddanych w 2017 roku do użytku nowoczesnych Galerii Magazynowych w Markoniówce. Pomieszczenie to o nazwie „Magazyn szkła chorego” przeznaczone jest do przechowywania obiektów o strukturze zdestabilizowanej na skutek różnych form korozyjnych, wymagających bardzo zróżnicowanych parametrów zarówno przechowywania jak i prewencji. Takie miejsce rozszerza możliwości wystawiennicze, nie stosowane w dotychczasowych warunkach.

5. Pozostałe osiągnięcia naukowo – badawcze

5.1 Działalność przed uzyskaniem stopnia doktora

Pracę naukową rozpoczęłam w czasie moich studiów, będąc członkinią Koła Naukowego Ceramików i czynnie realizując jego program.

Po zakończeniu studiów na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki i uzyskaniu tytułu mgr inż. technologii szkła w roku 1974 rozpoczęłam pracę zawodową w Instytucie Szkła i Ceramiki - Filia Kraków, na etacie adiunkta w Pracowni szkielek barwnych i emalii. Samodzielnie rozwiązywałam tam wyznaczone problemy, które znajdowały użytkowe zastosowanie w przemyśle. Ponadto otrzymane wyniki publikowałam w tzw. „Pracach instytutu” ale też w *Glastechnische Berichte* (E.Greiner Study of technology of aventurine glass) i w materiałach konferencyjnych z Kongresu szkła z 1986 (Improvement and study of aventurine copper glass) oraz przedstawiane na kongresach szkła w formie wykładu: w Hamburgu (1983) i New Delhi (1986). Wyniki prac nad szklami awanturynowymi miedziowymi opatentowałam w 1987 roku (P.140440) jako pierwszy w Europie patent od XVIII-wieku na ten temat.

Następnie od 1990 roku podjęłam pracę w Katedrze Technologii Szkła i Powłok Amorficznych, kontynuując współpracę z prof. L. Stochem w zakresie odtwarzania i ulepszania technologii produkcji XVIII-to wiecznych szkiele awanturynowych, co również zakończono kolejnym patentem (P.211440). Była to technologia zaniechana w świecie i nierealizowana w naszym kraju.

W wyniku nawiązania kontaktów z Instytutem Etnologii i Etnografii PAN w W-wie, rozpoczęłam badania szkiele historycznych. Dotyczyły one analizy składu chemicznego i diagnozowania zmian powierzchniowych. Stopniowo rozwijałam nowy kierunek badań, zwany ARCHEOMETRIĄ. Jest to nowa, interdyscyplinarna dziedzina, zajmująca się zastosowaniem nauki o materiałach i nowoczesnych zawansowanych, instrumentalnych metod badania materiałów. Jest to interdyscyplinarna dziedzina badań, stosunkowo młodego obszaru wiedzy, dla poznania technologii wytwarzania szkiele historycznych, ich pochodzenia i konserwacji. Zaczęłam od badań szkiele średniowiecznych, na przykładzie XIV-to wiecznych szkiele witrażowych z Kościoła Najświętszej Marii Panny w Krakowie. Okres prowadzonych w nim prac remontowo-konserwatorskich i związane z tym zamontowania rusztowań, pozwoliły na możliwość badań in situ. Ponadto umożliwiły mi zawieszenie sensorów szklanych na obiekcie (na witrażu), jak również pomiędzy przeszkleniem a oryginalnym witrażem. W ten prosty sposób została sprawdzona skuteczność przeszklenia witraża. Prace w tym zakresie realizowałam w ramach grantu doktorskiego pt.: „Szkło sensorowe dla ochrony zabytków”. Wspomniane sensory są najbardziej zbliżone składem chemicznym do omawianego szkła. Są one wiarygodnym materiałem do porównywalnych procesów jakie zachodzą pod wpływem czynników zewnętrznych na omawianym obiekcie. W/w grant zakończyłam obroną pracy doktorskiej w 1999, uzyskując tytuł doktora nauk technicznych, w dziedzinie technologii chemicznej.

5.2 Działalność po uzyskaniu stopnia doktora.

Badania po doktoracie :

Z uwagi na pozyskiwanie bardzo zróżnicowanych obiektów szklanych , a raczej ich ułamków, starałam się o możliwości pracy różnymi metodami badawczymi. Dzięki temu nawiązywałam współpracę z różnymi jednostkami. Były to:

1. Muzeum Narodowe w Krakowie,
2. Uniwersytet im. Jana Pawła II, Wydział Historii Sztuki

3. Alfred University – Stage Collage – Alfred NY USA
4. Zamek na Wawelu Kraków – pracownie konserwatorskie
5. Uniwersytet w Trenczynie (Słowacja) – Alexander Dubczek University of Trencin
6. Muzeum Okręgowe w Tarnowie
7. Muzeum Zamku Królewskiego w Warszawie
8. University Northumbria w Newcastle - Anglia

Moje badania naukowe koncentrowały się na analizie bardzo różnych ale zniszczonych szkieł historycznych.

De facto, pierwsze szkła historyczne którymi się zajmowałam dotyczyły odtworzenia technologii XVIII-to wiecznych szkieł weneckich. Były to szkła awanturynowe miedziowe i chromowe. To trudne i złożone szkła. Po długich próbach zostały one odtworzone – po raz pierwszy w Polsce- i opatentowane przez mnie. Dalej analizując ich odporność hydrolityczną zostało wyraźnie pokazane że z racji zawartości związków alkalicznych – co było typowe dla tych szkieł – są one słabe technologicznie. Udowodniono że pozostałe, jeszcze do deterioracji materiału wcześniejsze szkła, dużo prostsze w sensie ich trwałości były jeszcze bardziej zniszczone, co udowadnia ich słaby charakter i wręcz łatwość do deterioracji materiału. Interesującym był fakt że poszczególne analizowane szkła historyczne były bardzo zróżnicowane. Dotyczyło to nie tylko zróżnicowanych obiektów, ale różnych zmian jednego obiektu w różnych miejscach. Dlatego też każde badanie zaczynałam od zebrania informacji o obiekcie. Jeżeli były to obiekty czy ułamki pochodzące z prac archeologicznych prosiłam o dostarczenie odpowiedniej ilości gleby, w której były znalezione. Nie była to znana metoda dla archeologów. Ale pominięcie tego faktu jest niewłaściwe. Zdarzało się że obiekt (ułomek) znaleziony w wykopaliskach były w idealnym stanie

To był początek udawadniający że deterioracja może się zacząć od siły oddziaływania warunków zewnętrznych. Np. XVIII-to wieczny kufel (beaker), pochodzący ze zbiorów Zamku Królewskiego na Wawelu w Krakowie - Rys.8. był po dłuższym czasie w ekspozycji w gablocie muzealnej nie tylko zniszczony od strony wewnętrznej ale również emanował nieprzyjemnym zapachem. Badania szkła niejednokrotnie były bardzo trudne do zrealizowania, z uwagi na złożoną formę obiektu. Takim był np. paciorek celtycki ze zbiorów muzeum w Tarnowie. W takich pracach należy szukać bardzo zróżnicowanych technik badawczych. Wiele z nich to metody nigdy nie stosowane do szkła, ale dla nas bardzo pomocna. To właśnie ten wspomniany w/w paciorek został częściowo zdiagnozowany dzięki badaniom na tomografie komputerowym.



Rys. 8. Zdjęcie XVIII-to wiecznego kufła ze zbiorów na Wawelu

5.3. Podsumowanie dorobku naukowego

Mój dorobek naukowy 84 prace, z czego 61 po uzyskaniu stopnia doktora. 46 artykułów opublikowanych zostało w czasopismach recenzowanych o zasięgu krajowym i międzynarodowym, z czego 8 w czasopismach z listy Journal Citation Reports (JCR). Impact Factor wszystkich moich publikacji, wynosi 9,549. Liczba punktów według punktacji czasopism Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego odpowiadająca tym publikacjom, wynosi 393.

Sumarycznie IF dla cyklu – 6,186; wskaźnik cytowań dla cyklu – 31

Sumarycznie IF przed doktoratem – 2,774

Sumarycznie IF po doktoracie – 6,775

Sumarycznie IF dla całości – 15,735

6. Pozostałe osiągnięcia dydaktyczne i popularyzujące naukę

W ramach nawiązanych kontaktów z różnymi jednostkami uniwersyteckimi jak i muzealnymi współpracowałam z wieloma osobami. Na uczelni skoncentrowałam się na popularyzowaniu wymiany studentów i kadry w ramach programu ERASMUS+ i IASTE. Jestem koordynatorem wydziałowym do wyżej wymienionego programu. Ponadto uczestniczę w posiedzeniach komitetów technicznych (TC) nr 17 i 19 w ramach działalności ICG. W roku 2018 podjęłam się zorganizowania konferencji ICG, po raz pierwszy w Polsce pod auspicjami AGH, przez Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki. Będzie to ICG Annual Meeting wraz z ESG Conference w 2020 roku realizowana w AGH.

Ponadto zostałam opiekunem dla studentów WIMiC wyjeżdżających na wymianę w ramach programu ERASMUS +. Osobiście sama też korzystałam z tej wymiany. Prowadziłam zajęcia trzykrotnie na uniwersytecie w Genova oraz na uniwersytecie w Turynie i w Modenie. W roku 2019 zostałam zaproszona na uniwersytet Northumbria w Newcastle celem wygłoszenia kilku wykładów na temat rozwoju kierunku Inżynieria Materiałowa.

Moimi gośćmi byli również studenci z USA, Japonii, Niemiec, Włoch i Hiszpanii w ramach wymiany studenckiej IAESTE.

Poza prowadzeniem i opiniowaniem prac magisterskich i inżynierskich na WIMiC recenzowałam pracę magisterską z Uniwersytetu: Curtin University of Technology w Australii. Napisałam recenzję grantu z Czech Science Foundation, jak również recenzję projektu NCN w Krakowie. W wyniku kooperacji z wieloma jednostkami, o czym wspomniałam miałam okazję do wykonania ekspertyz:

1. Badanie przyczyn odpadania emalii z limoge z obiektu (miedzioryt) w muzeum Rangers'House w Greenwich w Londynie (2004)
2. Badanie aplikacji ze szkła i metalu na XVIII -to w. sukni oraz tzw. Sieczki szklanej z koszulki obrazu Matki Boskiej z Muzeum Narodowego w Krakowie (2005)
3. Badanie kufła szklanego i jego datowanie ze zbiorów Zamku na Wawelu (2005)
4. Badanie nici z bursy i stuły do pracy doktorskiej na Wydziale Historii Kościoła, Papieskiej Akademii Teologicznej w Krakowie (2007)
5. Analiza i datowanie gomólek szklanych z lamusa w Hawłowicach Górnych (2008)
6. Badanie stanu zachowania i warunków przechowywania obiektów zabytkowych ze szkła oraz obiektów w których skład wchodzi elementy szklane w Muzeum Pałacu w Wilanowie (2010)
7. Badanie paciorków celtyckich ze zbiorów Muzeum Okręgowego w Tarnowie (2016-2017)
8. Ekspertyza próbek szkliska z azulejos z wirydarza głównego klasztoru Santo Domingo w Limie, Peru – 2017
9. Badanie szkła z Relikwiarz Krzyża Świętego, ofiarowanego w 1744 r. przez Marię Józefę, żonę króla Augusta III Wetina dla klasztoru na Jasnej Górze (2017)
10. Ekspertyza wydzielonych ułamków obiektów z prac wykopaliskowych z miejscowości Sadłowo, gmina Rypin, województwo Kujawsko-Pomorskie.

W ramach moich zajęć dydaktycznych z zakresu technologii szkła prowadzę następujące przedmioty z kanonu i przedmiotów obieralnych:

- Badania modelowe wanień szklarskich.
- Laboratorium technologiczne (odporność hydrolityczna szkła)
- Szkła i emalie artystyczne
- Moduł pt. Biomateriały i materiały dla ochrony środowiska

W związku z prowadzonymi badaniami archeometrycznymi wprowadziłam nowe (również mojego autorstwa) przedmioty specjalistyczne z grupy przedmiotów tzw. Obieralnych. Są to przedmioty przygotowujące do zajęć z konserwacji obiektów szklanych, z punktu widzenia inżynierii materiałowej. Są to:

- Ochrona zabytków kultury materialnej a skażenie środowiska
- Podstawy technologii konserwacji szkła i emalii
- Archeometria
- Materiały dla konserwacji i rewitalizacji
- Historia Szkła
- Wzornictwo przemysłowe

Przedmioty te częściowo były wprowadzane do zajęć dla kierunku o specjalności CERAMIKA. Prowadzę również prace magisterskie i projekty inżynierskie dla studentów WIMiC, KTSiPA. promotorem 40 projektów inżynierskich , 60 prac magisterskich. Byłam recenzentem 15 prac magisterskich.

Z racji podpisanej umowy pomiędzy Uniwersytetem Papieskim im. Jana Pawła II, a AGH której jestem reprezentantem, zostałam poproszona o prowadzenie wykładów dla studentów Wydziału Historii Sztuki, tego uniwersytetu.

Z uwagi na rozpoczętą współpracę z konserwatorami wykonującymi prace archeologiczne pod Rynkiem Krakowskim, zajmowałam się też analizą znalezionych tam ułamków szkielek. Część z nich była połączeniem szkła z metalem i należała do grupy ozdób biżuteryjnych. Części metalowe były dodatkowo badane w University of Genova - Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, przez dyplomantki realizujące tam jedno-semestralny program studiów związany z badaniami do pracy magisterskiej. Studia te były realizowane w ramach programu ERASMUS i ERASMUS +, którego jestem opiekunem w ramach współpracy z University of Genova.

Korozja połączeń szkło-metal otworzyła nową grupę realizowanych przeze mnie badań i dołączenie do międzynarodowej grupy badawczej ICOM-CC Enamel Group. W ramach tej grupy są prowadzone przeze mnie badania emalii z Limoges na miedziorycie z Ranger's House. W tym też zakresie nawiązałam współpracę międzynarodową z Alfred University – State College Alfred NY USA.

Z racji uczestnictwa w stowarzyszeniu AIHV (Association pour L'Histoire du Verre) i posiedzeń jego Polskiego Komitetu na których uczestnicy przedstawiają wyniki swoich prac, zostałam poproszona do wykonania ekspertyzy: Analiza stanu zachowania kolekcji wybranych szkielek w Zespole Pałacowym w Wilanowie, oraz Analiza gomółek szklanych z lamusa w Hawłowicach Górnych. Prace te pozwoliły na ocenę stanu zachowania obiektów muzealnych w Wilanowie i zasugerowaniu działań prewencyjnych w formie konserwacji zachowawczej dla poszczególnych obiektów lub nawet ułamków szkła w zbiorach magazynowych. Badanie gomółek wykonano dla obiektu prywatnego z nowatorskim przeszkleniem okiennym. Otrzymane wyniki badań gomółek, a raczej ich ułamków miały na celu ustalenie rodzaju zmian korozyjnych jak i samego składu chemicznego szkła. W toku prowadzonych dyskusji z historykami sztuki i architektami odnośnie w/w lamusa, uzyskane wyniki badań gomółek pozwoliły na zweryfikowanie datowania obiektu. Ponadto współpraca ta zaowocowała wydanie książki razem z architektami i historiami sztuki pt.: „Renesansowy dwór w Hawłowicach Górnych – Historia, aspekty artystyczne i konserwatorskie”. Jestem też często proszona jako konsultant do Muzeum Narodowego w Krakowie do oceny przyczyn pojedynczych zmian, czy udzielenia porady odnośnie sposobu czyszczenia niektórych obiektów, jak np. XVIII-to w. sukienki z bardzo bogatymi ozdobami ze szklanych pajetek, lub doboru właściwego lepiszcza do wykończenia dekoracji metodą eglomise.

W roku 2004 opublikowałam monografię pt.: „Korozja szkielek zabytkowych”. Przedstawiłam w niej wyniki moich badań wielu obiektów pod kątem zróżnicowania czynników korodujących. Książka jest źródłem informacji dla wszystkich zainteresowanych zagadnieniem zwanym ARCHEOMETRIA.

Równolegle z tymi badaniami na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki były realizowane prace magisterskie i inżynierskie pod moim kierownictwem, związane ściśle z archeometrią. Zaznaczam, że wszystkie analizy i opracowania stanu zachowania były odpowiedzią na zgłaszane do mnie pytania ze strony muzealników i archeologów. W chwili obecnej zostały prowadzone badania zostały rozszerzone na badania połączeń: szkło – metal. Moim celem jest zanalizowanie stopnia korozji tych połączeń i ustalenie wpływu tych materiałów na siebie, w zależności od otaczających warunków fizycznych i chemicznych. Wyzwanie to jest realizowane przeze mnie we współpracy z oddziałem ICOM – CC – glass – metal. Należy zaznaczyć, że obok procesów

chemicznych związanych z oddziaływaniem środowiska, zachodzą też zjawiska elektrochemiczne, występujące na przedmiotach, składających się z elementów szklanych i metalowych, jak np. emalie na metalach. Temat ten realizowałam też dla prywatnego muzeum Ranger's House w Greenwich i dla archeologicznych artefaktów z wykopalisk pod Rynkiem Głównym i z Czermna. Z uwagi na zróżnicowane struktury połączonych materiałów (ciało stałe – ciało amorficzne) korzystna jest współpraca z University of Genova - Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale i Politechniką Warszawską, Wydziałem Inżynierii Materiałowej.

Za zgodą uczelni i Instytutu Szkla i Ceramiki zostałam inicjatorką zorganizowania konferencji ESG w roku 2020 w Krakowie. W roku 2016 w czasie konferencji SGT Centenary Conference & ESG 13th Conference przedstawiłam propozycję zorganizowania kolejnej konferencji ESG w Krakowie w roku 2020. Uzyskaliśmy wstępna akceptację, która została ostatecznie potwierdzona podczas konferencji ICG Annual Meeting w Istanbule w roku 2017.

Moim ostatnim dużym osiągnięciem jest przyznanie mi uprawnień rzeczoznawcy szkieł historycznych przez Ministerstwo Kultury i Dziedzictwa Kulturowego w roku 2019.

7. Nagrody i wyróżnienia

1. Nagroda Rektora AGH II stopnia – zespołowa za współautorstwo podręcznika dla studentów w roku 2002.
2. Nagroda Rektora AGH II stopnia za monografię: „Korozja szkieł zabytkowych” w roku 2005.
3. Medal Komisji Edukacji Narodowej – 2011.
4. Medal złoty za długoletnią służbę przyznana przez Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej w roku 2012.
5. Nagroda Rektora AGH III stopnia - zespołowa za osiągnięcia dydaktyczne w roku 2013.
6. Nagroda Rektora AGH II stopnia za monografię : „Archeometria szkieł zabytkowych” w roku 2015.
7. Wyróżnienie w konkursie „Gaudeamus - nagroda SWSW” Kraków 2015 za wydanie publikacji „Archeometria szkieł zabytkowych”.
8. Odznaka Honorowa SWAGH: „Zasłużony dla Stowarzyszenia Wychowanków AGH, przyznana przez Przewodniczącego SW AGH w roku 2016.
9. Wyróżnienie Rektora Politechniki Warszawskiej za najlepszą książkę techniczną o charakterze dydaktycznym zaprezentowaną na X Targach Książki Akademickiej i Naukowej ACADEMIA 2016 za książkę „Archeometria szkieł zabytkowych”.
10. Srebrny Krzyż Zasługi przyznany postanowieniem Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 28 września 2018 r.

