

## RECENZJA

osiągnięcia naukowo-artystycznego, aktywności dydaktycznej i organizacyjnej  
**dr inż. Elżbiety Greiner-Wrony**  
ubiegającej się o stopień doktora habilitowanego  
w dziedzinie Nauk Technicznych, w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa

### Podstawa formalna i dokumentacja

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z dnia 31.03.2020r. w związku z postępowaniem habilitacyjnym wszczętym w dniu 21. 02. 2020r. przez Centralną Komisję ds. Stopni i Tytułów i powołaniem mojej osoby na recenzenta w przewodzie habilitacyjnym dr inż. Elżbiety Greiner-Wrony. Dokumenty do oceny zostały dostarczone pocztą dnia 9.05.2020r.

Ocena została przeprowadzona na podstawie dokumentacji dotyczącej wniosku i zawierającej:

- osiągnięcia naukowe w postaci cyklu publikacji zatytułowanego „Badania nad szklami sensorowymi do zastosowań w ochronie szkielek zabytkowych”, obejmującego 11 publikacji (choć podano 12), trzy patenty i jedną pozycję książkową,
- autoreferat
- kopie prac naukowych B1-B11,
- oświadczenia współautorów,
- wykaz opublikowanych prac naukowych,
- informacje o osiągnięciach dydaktycznych,
- informacje o współpracy i kontaktach naukowych,
- informacje o popularyzacji wiedzy,
- opinie wydawnicze opracowane przez prof. Leszka Stocha i prof. Dominika Dorosza,
- informacje o stażach,
- potwierdzoną kopię dr nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna

Należy nadmienić, że autoreferat i zestaw dokumentów został przygotowany starannie, z dbałością o kompletność i przejrzystość materiałów. Nieznaczące zastrzeżenia budzi jednak brak informacji o pracy magisterskiej oraz sposób przygotowania kopii publikacji pod względem graficznym, które w części są mało czytelne. Nie umniejsza to jednak zawartości pod względem merytorycznym.

### Sylwetka naukowa kandydata

Dr inż. Elżbieta Reiner-Wrona ukończyła Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w 1973r. uzyskując tytuł magistra inżyniera (na podstawie pracy dyplomowej nie podanej w autoreferacie). W roku 1999 Rada Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie nadała kandydatce stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie Technologia Chemiczna na podstawie rozprawy doktorskiej pt. „Szkła sensorowe dla ochrony zabytków”. Promotorem rozprawy doktorskiej był prof. dr hab. inż. Leszek Stoch, a recenzentami w przewodzie doktorskim byli: prof. dr hab. inż. Kazimierz Przybylski i dr hab. inż. arch. Krystyna Pawłowska.

Obecnie indeks Hirscha dr inż. Elżbiety Reiner-Wrony wynosi 3, a impact factor 9,549.

**Ocena osiągnięcia naukowo-artystycznego „Badania nad szklami sensorowymi do zastosowań w ochronie szkieł zabytkowych” stanowiącego podstawę ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego.**

### Wstęp

Osiągnięciem naukowo-artystycznym wskazanym przez dr inż. Elżbietę Greiner-Wronę (nazywaną w dalszym tekście Habilitantką) jako podstawa do uzyskania habilitacji stanowi powiązany tematycznie cykl 11 publikacji i trzech patentów oraz jednej pozycji książkowej. Wskazane przez Habilitantkę publikacje zostały opublikowane w latach 2001-2019 i dotyczą różnych dziedzin, zarówno historii sztuki oraz muzealnictwa, jak też inżynierii materiałowej. Zaprezentowane prace wskazują na interdyscyplinarny charakter prowadzonych badań, z niedominującym udziałem badań w obszarze inżynierii materiałowej.

W celu dokonania oceny wymienionego osiągnięcia z punktu widzenia dyscypliny inżynieria materiałowa recenzent dokonał subiektywnego wyboru tych części przedstawionych do oceny prac, które w jego opinii mieszczą się w dyscyplinie, przy czym pod pojęciem Inżynieria Materiałowa rozumie się: projektowanie, wytwarzanie i charakteryzowanie materiałów – zgodnie z obowiązującym paradygmatem: struktura-właściwości-technologia. Z tego punktu widzenia nie oceniano bardzo obszernego piśmiennictwa Habilitantki z zakresu historii sztuki i muzealnictwa. Już pobieżna analiza jej publikacji wskazuje, że Habilitantka wykazuje zamiłowanie do zabytków i historii, oraz chęć niesienia pomocy muzealnikom.

Ograniczyłem się więc w ocenie do tematyki związanej z korozją szkieł. Obecny stan wiedzy w tym zakresie obejmuje znane fakty m.in. o stanie powierzchni szkieł (pory i mikrorysy oraz warstwa żelowa) oraz aktualnie obowiązujące modele procesu korozji szkieł (klasyczny wieloetapowy mechanizm z dyfuzją oraz model przesuwającego się frontu reakcji ulegającego rozerwaniu i odbudowie [Frenkel et al. (2018)]). W oparciu o takie modele można tłumaczyć przebieg procesu

korozji szkieł - co Habilitantka wykorzystywała w publikacjach. Badania nad korozją szkieł – w tym wyniki badań Habilitantki - mogą w szczególności nieść informacje do weryfikacji modeli oraz pozwalać na ograniczanie niszczącej szkło korozji. Do wiedzy o korozji szkieł wchodzi też zjawiska specyficzne takie jak „choroby szkieł” („tżawienie”, łuszczenie) i crizzling - wspomniane przez Habilitantkę, oraz opis szybkości procesu (którego brak w ocenianych publikacjach). Korozja szkieł zabytkowych zwykle obejmuje długie przedziały czasowe. Zgodnie ze wspomnianymi modelami szybkość korozji jest najwyższa dla szkieł nowych, a w dalszym długim przedziale czasowym jest wyraźnie niższa (ale dla ustalonych warunków). Procesy korozji szkieł mają znaczenie praktyczne, np. dla składowania odpadów radioaktywnych w szkło, dla trwałości opakowań szklanych, a także oszklenia budynków. Dochodzą do tego też biomateriały i szkła zabytkowe. Właśnie zmiany warunków w których znajdują się szkła – jak to ma często miejsce w przypadku szkieł zabytkowych, mogą prowadzić do szybkiego przebiegu procesu korozji i degradacji szkła. O takich przypadkach donosi Habilitantka w swoich publikacjach.

Do oceny Habilitantka przedstawiła 11 publikacji (w tym trzy samodzielne), dwie wspólnie z prof. Stochem. Podkreśla się ten fakt, ponieważ w jej spisie literatury można znaleźć 10 wspólnych publikacji i 8 udziałów konferencyjnych. Publikacja książkowa Habilitantki pt. "The archaeometry of historical glass" wydana w 2017r. została również nie tylko opatrzona komentarzem przez prof. Stocha - niekwestionowanego autorytetu w zakresie ceramiki i inżynierii materiałowej, ale także przez niego zaopiniowana (recenzja wydawnicza) i przy tym wysoko oceniona.

Wskazane przez Habilitantkę publikacje dotyczą różnych przypadków korozji szkieł zabytkowych, w tym w szczególności z wykorzystaniem tzw. sensorów szklanych (czyli szkła modelowego służącego do rejestrowania zmian zachodzących pod wpływem czynników zewnętrznych). Mogą one służyć do obserwacji zmian fizyko-chemicznych w warunkach procesu starzenia szkieł. Przez sensory szklane kandydatka rozumie szkło porównawcze do szkła oryginalnego (zabytkowego). Sensory szklane mają skład chemiczny bardzo zbliżony do szkła zabytkowego i są wytwarzane w podobny sposób jak kiedyś wytapiano szkło. Sensory szklane zostały rozwinięte i opatentowane w 1989r. pod tytułem „Process for direct determination of complex corrosive environmental conditions” przez grupę trzech autorów: Fuchs, Pazelt i Tunker z Fraunhofer Gesellschaft eV (Monachium) [Patent US 5,075,235]. Grupa ta przez wiele lat publikowała wyniki dotyczące korozji szkieł z wykorzystaniem sensorów – czego Habilitantka nie zauważała i nie cytowała. Natomiast w 2000r. uzyskała ona wspólnie z prof. Stochem własny patent „Szkło sensorowe do badania zjawisk korozyjnych” (Patent PL 192857). Istotnym problemem korozji szkieł jest analiza ich powierzchni. Różnorodne szkła zabytkowe jak również ich odpowiedniki w postaci tzw. sensorów szklanych zostają w wyniku występowania procesów korozji pokryte warstwą produktów, które Habilitantka identyfikowała, równocześnie interpretując ich pochodzenie, a nawet mechanizm tworzenia się. Do tego celu używała głównie

metody EDS (energy dispersive spectroscopy), która pozwalała na punktowe (ok.  $100 \mu\text{m}^2$ ) określenie występowania pierwiastków w produktach korozji.

Użycie do tego celu mikroskopu skaningowego (próżnia, napięcie operacyjne ok. 20 kV) wymaga, pokrywania powierzchni szkła cienką warstwą węgla lub złota, dla usunięcia ładunku elektrycznego powstającego podczas pomiaru. Często do tego celu wystarcza stosowanie kleju grafitowego lub węglowej taśmy przewodzącej dla przyklejanie próbek do podłoża. W takim przypadku każdorazowo na widmie EDS w zbiorze pików promieniowania charakterystycznego pojawia się linia od węgla, będąca artefaktem. W przypadku występowania na powierzchni szkła produktów korozji zawierających związany węgiel stosuje się napylenie np. złotem.

Wyniki analiz szkła przy pomocy metody EDS, a zwłaszcza produktów korozji na powierzchni szkła zabytkowych przedstawiane przez Habilitantkę zawierają w sobie piki wskazujące na obecność węgla (wyjątek publikacja B1). Z tym że Habilitantka każdorazowo tłumaczyła ich pochodzenie jako efekt korozji! Dla porządku należy dodać, że w przedstawionych do oceny publikacjach rzadko wspomniano jakie urządzenie używano do analizy EDS. Za wyjątkiem pracy B7, gdzie wspomniano, że badania prowadzono przy pomocy mikroskopu JSM-5400 Jeol, a w pracy B5, że zastosowano do napylenia złoto, choć jak pisze „generalnie pozostałe sensory przedstawione w artykule nie były napylane”. Istnieje też możliwość prowadzenia analiz EDS bez napylenia powierzchni, ale wymaga to stosowania odpowiedniej aparatury dla techniki pracy w trybie środowiskowym ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) lub LV-SEM (Low Vacuum Scanning Electron Microscopy). Nie jest wiadomo, czy Habilitantka stosowała takie, czy inne techniki mikroskopii elektronowej.

### **Analiza szczegółowa**

W pracach B1-B11 przedstawiono badania szkła zabytkowych, wśród których znajdowało się tzw. szkło celtyckie, szkło witrażowe, szkło z dekoracji ołtarzy i obrazów, a także szkło żyrandolowe i emalie. Za każdym razem Habilitantka musiała rozpoznać pochodzenie tych szkła, ich zastosowania, oraz ich stan techniczny i sposób przechowywania. Stan techniczny i stan estetyczny (artystyczny) takich szkła był związany z ich korozją. Po rozpoznaniu tych zagadnień – wymagających studiów historycznych i znajomości technologii szkła dokonywano fotografowania obiektów i oceny wizualnej, a także z udziałem mikroskopu optycznego. Następnym krokiem w badaniach szkła zabytkowych było określenie składu chemicznego obiektów, przy czym o ile było to możliwe Habilitantka wykonywała badania składu chemicznego obiektów metodą EDS lub też, korzystając z bogatej literatury historycznej i własnego dużego doświadczenia, rozpoznawała dane szkło. W szkła zabytkowym występowały zawsze powierzchniowe zmiany spowodowane jego korozją, której przebieg, rodzaj produktów i możliwości ewentualnej ochrony przed dalszą degradacją stanowiły przedmiot badań, które można zaliczyć do inżynierii materiałowej.

W pracy pt. "Applying FTIR spectroscopy in the study of archeometric sensor glasses" (B1) zastosowano do badań oprócz mikroskopii skaningowej (SEM i EDS) także analizę fourrierowską w podczerwieni (FTIR). Zbadano proces korozji sensora odpowiadającego szkła witrażowemu w roztworze 10% NaOH przez 20 godzin. Stwierdzono, że w wyniku korozji warstwa powierzchniowa zubożała w potas, oraz że zawierała grupy OH<sup>-</sup>. Wniosek ten nie jest nowy. Trzeba dodać, że na widmach EDS nie występował pik od węgla.

Publikacja „Wpływ warunków muzealnych na korozję XVIII-to wiecznych szkieł” (B2) jako przedmiot badań miała szklany puchar. Celem pracy było ustalenie wpływu czynników otoczenia na korozję takiego szkła, przy czym badania wykonano na sensorze, który miał skład szkła potasowo-wapniowego. Jako mediów korozyjnych używano wody, oraz roztworów kwasu siarkowego i formaldehydu. Zmiany powierzchniowe szkła analizowano metodą EDS i SEM. Stwierdzono obecność węgla na powierzchni szkła poddanego działaniu wody destylowanej przez okres 11 miesięcy. Ten niezwykle wynik analizy EDS wytłumaczono następująco: „ Zaobserwowana tu obecność węgla była spowodowana nieszczelnością pojemnika z wodą”. W wyniku oddziaływania roztworu kwasu siarkowego (5%) na szkło stwierdzono „łuszczenie się” szkła, oraz „pewną dealkalizację”. 20%-towy roztwór formaldehydu spowodował po okresie 6 miesięcy utworzenie się na szkłe zmatowienia. Wyrażono przypuszczenie, że w warstwie powierzchniowej wytworzyły się mrówczany sodu lub potasu. Należy w tym miejscu dodać, że proponowany za literaturą mechanizm tworzenia się mrówczanów metali poprzez utworzony w wyniku utleniania formaldehydu kwas mrówkowy jest problematyczny. Zarówno przebieg reakcji utleniania formaldehydu do kwasu mrówkowego, jak i do mieszaniny gazów CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O jest termodynamicznie prawdopodobny. Natomiast w praktyce reakcja CH<sub>2</sub>O + 0,5O<sub>2</sub> = HCOOH wymaga zastosowania specjalnych katalizatorów i podwyższenia temperatury [Andrushkevitch 2014].

W kolejnej części pracy przebadano procesy korozyjne zachodzące w warunkach muzealnych. Po 5-cio miesięcznej ekspozycji na powierzchni szkieł sensorowych wystąpił „wykwit”, który mógł sugerować obecność siarczanu wapnia. Stwierdzono także, że produkty korozji szkła oszlifowanego są inne od produktów na powierzchni szkła nieszlifowanego. W pierwszym przypadku znaleziono drogą EDS obecność chloru, a w drugim podwyższoną zawartość wapnia i siarki. Z kolei badania w komorze klimatycznej doprowadziły do wyraźnego obniżenia stężenia alkali w warstwie powierzchniowej i do wystąpienia w niej dużej koncentracji krzemionki. Procesy te prowadziły w dalszym ich przebiegu do tworzenia kruchej hydrokrzemowej warstwy.

W pracy „Formaldehyde Activity on Historical Glass Objects in Museum Microclimate” (B3) przebadano sensory szklane o tym samym składzie jak uprzednio – przyjmując, że odpowiadają one szkłom XVIII-wiecznym. Problem szkodliwego oddziaływania formaldehydu pochodzącego z żywic używanych przy wytwarzaniu płyt meblopodobnych jest znany co najmniej od 1992r. [Schmidt]. W

wyniku oddziaływania formaldehydu w postaci gazowej na szkło stwierdzono silne skutki korozyjne, przy czym miało miejsce zubożenie warstwy powierzchniowej szkła w alkalia. Potwierdzono także, że proces korozji zależy od stanu powierzchni szkła. Destrukcja szkła zaczyna się od procesu dealkalizacji powierzchni z następczym odkładaniem się potasu w postaci prawdopodobnie mrówczanu. To przypuszczenie zostało zrobione jedynie na podstawie literatury. Należy jeszcze zauważyć, że widma EDS szkieł po procesie korozji wykazywały wysokie piki wskazujące na obecność węgla.

Praca „Glass decoration elements – history and technology” (B4) obejmuje badania nad kilkoma rodzajami szkła zabytkowego. Na powierzchni tych różnorodnych szkieł stwierdzono obecność żeluz krzemionkowego z grupami OH<sup>-</sup> – korzystając z badań SEM, EDS i FTIR. Taka informacja nie wnosi nic nowego. Natomiast wysoka zawartość węgla w warstwie korozyjnej, wykazana z pomocą EDS została wytłumaczona obecnością związków organicznych (wosk na paciorkach szklanych z mitry) lub też nawet mieszaniną węgla i ołowiu wydzielonego na częściach mitry.

W pracy „Sensory szklane – metoda wczesnego monitorowania mikroklimatu w muzeum” (B5) przytoczono wyniki badań procesów korozji sensorów umieszczonych w różnych miejscach, w gablotach ekspozycyjnych przez okres 5 miesięcy i 8 lat, w pobliżu średniowiecznych witraży kościoła (2 lata), a także w gablocie magazynowej (8 lat). O ile szkła umieszczone na zewnątrz ulegały korozji atmosferycznej – przy dynamicznym kontakcie z otoczeniem, to szkła umieszczone w gablotach miały warunki prawie statyczne. Z tym że w gablotach magazynowych oprócz działania wilgoci wystąpił jeszcze problem formaldehydu – pochodzącego z mebli. Zdjęcia mikroskopii elektronowej powierzchni szkieł uzyskanych w pierwszym przypadku pokazały mocno rozwiniętą mikrostrukturę. Analiza punktowa EDS czterech wybranych miejsc wykazała nieznaczne różnice. Wybrane punkty różniły się "intensywnością warstwy żelowej" oraz koncentracją węgla i siarki. Wyliczona analiza chemiczna jest niestety problematyczna, skoro podano, że powierzchnia skorodowanego szkła zawierała 57,82 % mas. tlenu, przy 27,24 % mas. Si, 6,56 % mas. K i 4,15 % mas. Ca oraz 1,61% mas. C. Ilość tlenu jest o ok. 30 % zawyżona, jeżeli przeliczyć wartości stężeń metali na tlenki metali. Z kolei analiza składu powłok korozyjnych powstałych w warunkach występowania witraży (korozja atmosferyczna) wskazuje wyraźnie na obecność pierwiastków, które nie wchodziły w skład szkła: chloru, siarki i węgla. Zdaniem Habilitantki produktami korozji były produkty węglanowe. Wspomina ona także, o złożonej warstwie żelowej i o pojawieniu się glinokrzemianów. Obydwa te wnioski mają charakter hipotezy, bez jej weryfikacji. Trzeba dodać, że w literaturze można znaleźć doniesienia o tworzeniu się w takich przypadkach krzemianów - w warstwie produktów korozji [Debure, 2013]. Przechowywanie szkieł w gablotach magazynowych doprowadziło początkowo do ich ograniczonej korozji - „sensor ten był bardzo mało zniszczony”. Analiza chemiczna produktów korozji uzyskanych w dłuższym przedziale czasu wynosiła: 49,57 % mas. tlenu oraz 26,34 % mas. Si, 7,81 % mas. K i 4, 96 % mas. Ca, a także 9,79 % mas. C. Tym razem podana zawartość tlenu jest zawyżona o niecałe 20 %

(przeliczając na tlenki krzemu, potasu i wapnia), ale wytłumaczenia wymaga dość wysoka zawartość węgla. Habilitantka podaje, że „źródłem zawyżonej ilości węgla było utlenianie się związków organicznych z materiałów paździerzowych” gablot. Stwierdzony w badaniach biały nalot przypisywała wytworzonym solom potasu lub sodu. Teoretycznie czyste węglany potasu, sodu i wapnia zawierają odpowiednio: 8,69 % mas. C, 11,3 % mas. C i 12,01 % mas. C. W innym przypadku obserwowany nalot byłby nie koloru białego lecz czarnego (węgiel pierwiastkowy). Wynika z tego, że przedstawiona interpretacja nie zgadza się z wynikami analiz. Zmiany w czasie składu produktów korozji potwierdzono w oparciu o zmiany przebiegu krzywych, uzyskanych z analizy ramanowskiej (RS). Dla wyjaśnienia można dodać, że jeżeli produktem korozji byłby np. czysty  $K_2CO_3$  to teoretyczna zawartość węgla wynosiłaby 8,69 % mas C, a w innym przypadku składnik ten musiałby występować jako węgiel pierwiastkowy, a próbki mieć barwę czarną!

Publikacja "Influence of Organic Pollutants on Detrioration of Antique Glass Structure" (B6) poświęcona jest korozji XVIII-wiecznego szkła z pucharu, przy czym badania korozyjne wykonano na sensorach szklanych. Jako czynniki korozyjne zastosowano: wodę, oraz roztwory wodne formaldehydu i kwasu octowego. Zamierzeniem Habilitantki było wykazanie wpływu szeregu parametrów takich jak czas, temperatura, wilgotność, promieniowanie światła, oraz stężeń wymienionych czynników korozyjnych. Przede wszystkim obserwowano zmiany powierzchni szkieł z użyciem techniki SEM, EDS, FTIR oraz RS. Określono zmiany jakościowe stanu powierzchni, przy czym zmiany te były uzależnione od jej chropowatości. W oparciu o informacje literaturowe [Robinet, 2004] przyjęto, że produkty koryzyjne powstałe przez działanie fromaldehydu zawierają mrówczan potasu - wykrystalizowany na powierzchni. To ostanie stwierdzenie nie udało się potwierdzić np. metodą rentgenowskiej analizy fazowej. Wykonana analiza ramanowska (RS) oraz badania FTIR może zdaniem Habilitantki potwierdzać występowanie mrówczanu. Prócz tego wykazano, że w tych produktach była wysoka zawartość węgla ("EDAX testing"). We wnioskach stwierdza się, że powierzchnia szkła wykazuje tendencję do reagowania z czynnikami otoczenia, a proces korozji zależy od jakości powierzchni, a także od wilgotności i lokalnego oświetlenia. Te wnioski nie wnoszą nic nowego. Natomiast wykazano, że długa ekspozycja w otoczeniu zawierającym związki organiczne (tu formaldehyd i kwas octowy) przyspiesza lokalną (powierzchniową) i strukturalną destrukcję szkła. Kwas octowy przyspiesza tworzenie się żelowej warstwy krzemionkowej w porównaniu do działaniem czystej wody.

Praca pod tytułem "Influence Organic Pollutants on Deterioration of Antique Glass Structure" (B7) dotyczyła szkieł XVIII-wiecznych, występujących jako element dekoracyjny mitry, a dokładniej badań produktów korozyjnych występujących na jej powierzchni. Stwierdzono, że w tych produktach występuje wysoka zawartość krzemionki. Ten wniosek jest tłumaczony w oparciu o znany mechanizm rozpuszczania i wydzielania na granicy faz. Podkreśla się że nastąpiło wypłukanie alkali z powierzchni

szkieł. Zmienna i wysoka zawartość procentowa węgla na skorodowanej powierzchni (od 3,61 % mas.C do 41,08 % mas.C) wskazuje na jej niejednorodność. Habilitantka tłumaczy ten fakt oddziaływaniem atmosfery i tworzeniem się  $\text{CaCO}_3$  (teoretyczna zawartość węgla w  $\text{CaCO}_3$  wynosi 12 % mas.). Natomiast w dyskusji pokreśla się, że być może chodzi tu o związki organiczne mogące pochodzić z wosku świecy.

Także w pracy "Glass-metal objects from archaeological excavation: corrosion study" (B8) jako przedmiot badań służył obiekt historyczny - tym razem metalowy pierścień z "perłą" szklaną. Z analizy powierzchni szkła wynikało, że obok typowych składników szkła potasowo-sodowego występowała także miedź (jon barwiący), a także fosfor, chlor i węgiel. Obecność tych pierwiastków w warstwie powierzchniowej to zdaniem Habilitantki wyniki korozji atmosferycznej. Także w tej warstwie znajdowały się produkty korozji metalu, a więc cyna i ołów. Potwierdziła w ten sposób, że w przypadku korozji szkła będącego w kontakcie z metalem, na powierzchni szkła w warstwie korozyjnej pojawiają się też produkty korozji metalu.

Kontynuacja badań nad układem szkło - metal znajduje się w publikacji "Influence of environment of the corrosion of glass-metal connections" (B9). Z tym że do badań korozyjnych używano znanych już wcześniej sensorów szklanych (73,9 % mas.  $\text{SiO}_2$ , 9,26 % mas.  $\text{CaO}$  i 14,28 % mas.  $\text{K}_2\text{O}$ ). Przygotowano 7 różnych próbek zawierających obok tego szkła także taśmę miedzianą lub wykonaną z brązu. Środowiskiem korozyjnym była czysta woda oraz roztwory wodne kwasu solnego, formaldehydu i kwasu siarkowego. Ekspozycja próbek szkła i metalu w roztworach trwała 38 tygodni. W tak przeprowadzonych testach odporności korozyjnej powierzchnie szkieł oceniano wizualnie i przy pomocy mikroskopu optycznego. Stwierdzono zmiany powierzchni szkieł. Zróżnicowanie mikrostruktury szkieł ulegających korozji w różnych środowiskach potwierdziły badanie mikroskopii elektronowej SEM. (Podano, że badania te wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego Carl Zeiss AG-EVO 40). Z analizy EDS powierzchni skorodowanych szkieł wynika, że zawierała ona miedź, natomiast roztwory będące w kontakcie z próbkami obok miedzi zawierały także wapń, potas i sód. Duże stężenia miedzi w próbkach zinterpretowano jako  $\text{CuO}$  i  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . Wapń przechodził tylko do roztworów kwaśnych, a w wodzie (będącej jednym z wybranych czynników korozyjnych) był nieobecny. We wszystkich próbkach szkieł stwierdzono występowanie węgla (od 1,64 % mas. C do 20,09 % mas. C), natomiast w próbkach skorodowanego metalu (miedź lub brąz) węgla nie stwierdzono. Brak jest wytłumaczenia wysokiej zawartości węgla w produktach korozji szkła, przebiegającej np. w czystej wodzie (20,09 % mas. C) lub też w roztworze kwasu siarkowego (9,27 % mas. C).

Także w pracy "Corrosion stratification on glass jewellery excavated beneath the market square in Krakow, Poland" (B10) jako obiekt do badań wybrano kompleks szkło-metal. Bardzo ograniczone badania korozyjne prowadzono przy wykorzystaniu (znanych z wcześniejszych badań)

Q



sensorów szklanych oraz taśmy miedzianej. Środowisko korozyjne stanowił słaby roztwór kwasu solnego. Po 20 tygodniach otrzymane próbki szkła poddano analizie SEM/EDS. W wyniku działania agresywnego środowiska korozyjnego i obecności miedzi w warstwie produktu na powierzchni szkła wystąpiły chlorki miedzi -  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  - zidentyfikowane w oparciu o badania ramanowskie (RS).

W badaniach przedstawionych w publikacji "The Influence of selected Organic Compounds on the Corrosion of Historical Glass Based on Their State of Preservation" (B11) użyto sensorów szklanych o wysokiej zawartości wapnia i zawierających bor (73,68 % mas.  $\text{SiO}_2$ , 13,45 % mas.  $\text{K}_2\text{O}$ , 7,68 % mas.  $\text{CaO}$  i 1,21 % mas.  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Jako środowisko korozyjne posłużyły wodne roztwory formaldehydu i kwasu octowego, a dla porównania czysta woda. Czas trwania procesów korozyjnych wynosił 162 dni. Obserwacje z użyciem mikroskopu optycznego pokazały różnorodne mikrostruktury powstałych produktów korozji. W produktach korozji zachodzącej w roztworze formaldehydu znaleziono podwyższone zawartości węgla (od 5,47 % mas. C do 43,69 % mas. C). Z kolei w roztworach pokorozyjnych stwierdzono wysokie zawartości wapnia (9,27 mg/l Ca i 14,44 mg/l Ca). Habilitantka pisze, że węgiel zawarty w produktach korozji szkieł pochodził z dwóch źródeł: z roztworu zawierającego związki organiczne oraz z materiału wyjściowego używanego do wytapiania szkieł (?). Musi to oznaczać, że wytapione szkła zawierały nierozłożony węgiel wapnia! Jest jednak jeszcze bardziej zdumiewające, bo próbki szkieł gotowane w czystej wodzie wykazywały zawartości węgla 32,706 % mas C i 33,76 % mas C. Wykonane badania FTIR wskazywały na występowanie wiązań Si-O, a więc pozwoliły na potwierdzenie, że warstwa korozyjna zawiera także w tym przypadku takie połączenia. Nie jest to informacja nowa. W części wstępnej tej pracy Habilitantka przedstawia wgląd w znane mechanizmy korozji szkieł, w tym: procesy hydrolizy, wymiany jonowej - cytujac samą siebie.

Pozycja książkowa "The Archaeometry of historical Glass" wydana nakładem Wydawnictwa AGH zawiera 266 stron i obejmuje cztery rozdziały, przy czym zawierają one na nowo zestawione i omówione wyniki wcześniejszych badań. Zgodnie z koncepcją archeometrii łączy ona obszary nauk ścisłych i historycznych. Jest to obszerna praca (monografia) zawierająca informacje historyczne i technologiczne, a także bardzo dobrej jakości fotografie szkieł zabytkowych. Książka ta została nagrodzona i wysoko oceniona przez recenzentów wydawniczych: prof. Dominika Dorosza i prof. Leszka Stocha. Zadaniem moim nie jest odnoszenie się do tych opinii, więc skoncentrowałem się na dość dokładnej analizie zawartych w książce tych treści, które są w jakiś sposób związane z kanonami inżynierii materiałowej. Konkretnie przestudiowałem tą książkę pod kątem zawartych w niej wyników badań procesów korozji szkieł. Zawarte w książce treści skłaniają do opinii, że ma ona raczej charakter popularyzatorski i przynosi ogólne wiadomości o szklach zabytkowych - ich historii, problemach muzealnych oraz oczywiście także o destrukcji szkieł, czyli o procesach ich korozji. Poniżej zestawilem drobne i grubsze błędy zauważone podczas czytania tej książki.

s.17 szybkość korozji podana jest równaniem, z którego wynika że wraz ze wzrostem temperatury szybkość korozji maleje

s.20 błąd w stechiometrii reakcji

s. 41 Tab.3 zawartości węgla 6,03 % at.C i 6,74% at.C w produktach korozji szkła Gelligaer. Zakładając że w produktach korozji węgiel ten jest związany w postaci węglanów, to znaczy jego stężenie w % at. powinno wynosić:  $1/2 \% \text{ at. Na} + 1/2 \% \text{ at. K} + \% \text{ at. Ca} + \% \text{ at. Mg} = 0,5 \cdot 4,21 + 0,5 \cdot 0,43 + 2,19 + 0,46 = 4,97 \% \text{ at.C}$ . Otrzymana wartość różni się od wielkości zmierzonej, co wskazuje na błąd pomiaru ok. 20 % lub też obecność wolnego węgla na powierzchni. Takie wątpliwości można mieć studiując dalsze rozdziały. Trudne do zaakceptowania wartości stężeń węgla występują we wszystkich publikacjach Habilitantki, zwłaszcza że w licznych innych przykładach przedstawionych w książce podane wartości stężenia węgla są często dużo wyższe np. s. 43 tab.4 : od 3,96 % at. C do 18,17 % at. C, s. 53 tab.6: 55,2 % at. C, s. 60 tab.9: 25,33 % at. C, s.64 tab.11: od 6.7 % at. C. do 51,67 % at. C, s.120 tab. 21: od 14,91 % at. C do 84,74 % at. C, s.130 tab.22: od 1.66 % at. C do 44,15 % at. C, s. 131 tab.23: od 6.7 % at. C do 51,67 % at. C, s.154 tab. 25: 17,4 % at. C oraz s.203 Fig.176. Np. podane w tab.21 wysokie zawartości węgla (od 14,91 % at. C do 84,74 % at. C) Habilitantka tłumaczy występowaniem węglanu wapnia. Zawartość węgla w czystym węglanie wapnia wynosi 20 % at. C (12 % mas C)!

Na s.178 przedstawiono widmo ramanowskie powierzchni skorodowanej emali w środowisku formaldehydu. Wśród produktów korozji Habilitantka wymienia mrówczany sodu (i dodaje, że są trudne do identyfikacji) oraz liczne chlorki. Chociaż wyniki analizy chemicznej powierzchni po korozji w formaldehycie wykazują że zawartość chloru wynosiła tylko 0,42 % mas. Cl [B9].

Należy jednak dodać, że ta obszerna pozycja książkowa zawiera interesujące dla muzealników zestawienie opisów historycznych szkieł zabytkowych, informacje o technologii szkieł oraz wplecione w te dwie grupy wiedzy wyniki badań korozyjnych szkieł zabytkowych - a właściwie sensorów szklanych. Stanowi to niewątpliwie osiągnięcie naukowo-artystyczne, także na skalę szerszą niż lokalna. Udział zamieszczonej tam wiedzy, która jest spokrewniona z inżynierią materiałową jest dość duży i mógłby stanowić podstawę do pozytywnej recenzji. Z uwagi na budzące poważne zastrzeżenia wyniki analiz i ich interpretacji jest to niemożliwe. Także biorąc pod uwagę, że wyniki analiz są obarczone określonym błędem, oraz że mogą zawierać możliwe zawsze do popełnienia pomyłki, to ich interpretacja jest absolutnie nie do zaakceptowania. Tym bardziej że przedstawione w publikacjach badania mają charakter testów zdolności korozyjnej sensorów szklanych dla wybranych parametrów korozyjnych, bez wykazywania systematycznego wpływu takich parametrów jak wilgoć, temperatura, czas, stężenie. Nie określono parametrów kinetycznych korozji szkieł, a jedynie koncentrowano się na określeniu skutku korozji po wybranym okresie czasu. Takie potraktowanie procesu korozji szkieł może być interesujące dla muzealników, ale wnosi zbyt mało do wiedzy o

korozji szkieł. Potrzebna jest ona do zrozumienia kinetyki i mechanizmu korozji szkieł w roztworach wodnych. Także nie wzięto pod uwagę podziału szkieł ze względu na odporność hydrolityczną i wynikających stąd wniosków dla szkieł zabytkowych. Przedstawione w publikacjach Habilitantki badania zostały wykonane z użyciem metod takich jak m.in. SEM, EDS, FTIR, RS oraz mikroskopii optycznej - używanych w inżynierii materiałowej. Ponieważ dwie pierwsze metody wymagają specjalnego przygotowania szkieł do badań, to należało tym zagadnieniom poświęcić odpowiedni akapit. Habilitantka pominęła całkowicie tą kwestię, wspomniała jedynie w trzech z 11 publikacji jaki typ mikroskopu był używany. Jak podkreślił w recenzji wydawniczej prof. Stoch jej książka "rozszerza ...zakres użyteczności ... inżynierii materiałowej na zabytki kultury materialnej oraz zabezpieczenia ich trwałości". Także w drugiej recenzji wydawniczej można znaleźć opinię, że doszukano się w jej publikacjach dostępu do inżynierii materiałowej i jak podkreśla prof. Dorosz Habilitantka "brała pod uwagę kontekst historyczny warunkujący ówczesne warunki technologiczne". Jest niekwestionowaną wartością przedstawionych badań fakt, że mogą one być przydatne przy sporządzaniu wytycznych projektu konserwatorskiego obiektu zabytkowego.

#### **Wniosek końcowy**

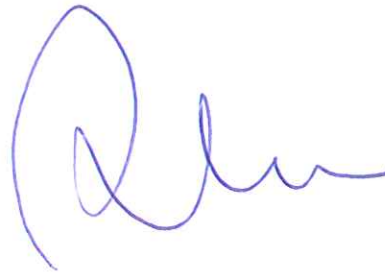
Na podstawie przeprowadzonej oceny cyklu publikacji i pozycji książkowej zatytułowanego "Badania nad szklami sensorowymi do zastosowań w ochronie szkieł zabytkowych" oraz dokumentacji przewodu habilitacyjnego obejmującego: autoreferat Habilitantki - zawierającego informacje o dorobku dydaktycznym, organizacyjnym oraz wykaz opublikowanych prac naukowych i popularno-naukowych oraz udziałów Habilitantki w konferencjach stwierdzam, że:

- osiągnięcia Habilitantki w zakresie oceny i charakteryzowania szkieł zabytkowych udokumentowane m.in. w 11 publikacjach, pozycji książkowej i trzech patentach świadczą o bardzo dużej jej aktywności zawodowej i gotowości w podejmowaniu badań w tym zakresie,
- aktywność naukowa Habilitantki potwierdzona licznymi publikacjami (84 publikacje), udziałem w konferencjach naukowych (39) oraz realizacji projektów (4) i ekspertyz (10) wnosi niewątpliwie istotny wkład w dziedzinie archeometrii,
- dorobek w zakresie dydaktyki (6 przedmiotów) jest wysoki,
- osiągnięcia naukowe w zakresie podejmowanej tematyki związanej z charakteryzowaniem i badaniami korozji szkieł zabytkowych wnoszą wkład do inżynierii materiałowej. Wkład ten jest jednak obarczony błędami, niezauważalnymi na poziomie popularnym, ale istotnymi z punktu widzenia naukowego.

Pod względem formalnym dorobek naukowy, dydaktyczny, organizacyjny i zwłaszcza popularyzatorski dr inż. Elżbiety Reiner-Wrona jest według mojej opinii wystarczający do wszczęcia postępowania dotyczącego tytułów naukowych.

Natomiast pod względem merytorycznym - ograniczając się do jej osiągnięć w zakresie Inżynierii Materiałowej - nie spełnia wymogów ustawowych do uzyskania stopnia doktora habilitowanego.

**Na tej podstawie uważam, że wniosek dr inż. Elżbiety Reiner-Wrona nie może być podstawą do nadania Habilitantce stopnia doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa, gdyż nie spełnia Ona - moim zdaniem - wymagań stawianych kandydatom do tego stopnia, określonych w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.**

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized initial 'R' followed by several smaller, connected loops and a horizontal stroke at the end.

Wpłynęło 15.06.2020r.