

**Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8
30-239 Kraków, Polska**

za pośrednictwem:
Rady Doskonałości Naukowej
pl. Defilad 1
00-901 Warszawa
(Pałac Kultury i Nauki, p. XXIV, pok. 2401)

Dzmitry Kharytonau

**Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8
30-239 Kraków, Polska**

Wniosek

z dnia 25.08.2025 r.

o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie **nauk ścisłych i przyrodniczych** w dyscyplinie **nauki chemiczne**.

Określenie osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego:

Odporność korozyjna oraz mechanizmy inhibicji korozji wybranych konstrukcyjnych i biomedycznych stopów magnezu

Wniosuję – na podstawie art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce – aby komisja habilitacyjna podejmowała uchwałę w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w głosowaniu **jawnym**.

Zostałem poinformowany, że:

Administratorem w odniesieniu do danych osobowych pozyskanych w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest Przewodniczący Rady Doskonałości Naukowej z siedzibą w Warszawie (pl. Defilad 1, XXIV piętro, 00-901 Warszawa).

Kontakt za pośrednictwem e-mail: kancelaria@rdn.gov.pl, tel. 22 656 60 98 lub w siedzibie organu. Dane osobowe będą przetwarzane w oparciu o przesłankę wskazaną w art. 6 ust. 1 lit. c) Rozporządzenia UE 2016/679 z dnia 27 kwietnia 2016 r. w związku z art. 220 - 221 oraz art.

232 – 240 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w celu przeprowadzenie postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz realizacji praw i obowiązków oraz środków odwoławczych przewidzianych w tym postępowaniu.

Szczegółowa informacja na temat przetwarzania danych osobowych w postępowaniu dostępna jest na stronie www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html

.....
(podpis wnioskodawcy)



Signed by /
Podpisano przez:

Dzmitry
Kharytonau

Date / Data:
2025-08-25 11:45

Załączniki:

1. Dane wnioskodawcy w języku polskim i angielskim.
2. Kopie dokumentów potwierdzających posiadanie stopnia doktora nauk w języku angielskim oraz w języku białoruskim/rosyjskim wraz z tłumaczeniem na język polski.
3. Kopia zaświadczenia nostryfikacyjnego stopnia naukowego w języku polskim.
4. Autoreferat w języku polskim i angielskim.
5. Wykaz osiągnięć naukowych stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny w języku polskim i angielskim.
6. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego.
7. Oświadczenia współautorów określające ich udział w publikacjach wchodzących w skład osiągnięcia naukowego.
8. Oświadczenia o swoim indywidualnym udziale w publikacjach wchodzących w skład osiągnięcia naukowego.
9. Oświadczenie o pisowni imienia i nazwiska w języku polskim i angielskim.
10. Kopie dokumentów potwierdzających określone osiągnięcia.

Autoreferat

1. Imię i nazwisko.

Dzmitry Kharytonau

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

1. Dyplom inżyniera (2014)

Jednostka: Białoruski Państwowy Uniwersytet Technologiczny, Mińsk (Białoruś);

Dyscyplina naukowa: Inżynieria materiałowa;

Specjalność: Technologia procesów druku.

2. Dyplom magistra inżyniera (2015)

Jednostka: Białoruski Państwowy Uniwersytet Technologiczny, Mińsk (Białoruś);

Dyscyplina naukowa: Inżynieria chemiczna;

Specjalność: Technologia procesów elektrochemicznych i ochrona przed korozją;

Tytuł pracy magisterskiej: „Ochrona inhibitorowa stopów aluminium związkami wanadu”;

Promotor: Prof. Ivan Zharskii.

3. Doktor nauk (PhD) (2018)

Organizacja: Najwyższa Komisja Akredytacyjna, Rada Rozpraw Doktorskich Instytutu Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Narodowej Akademii Nauk Białorusi, Mińsk (Białoruś);

Dyscyplina naukowa: Nauki chemiczne;

Specjalność: Chemia fizyczna;

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Ochrona przed korozją rozpuszczalnymi wanadanami stopów aluminium, zawierających magnez i krzem”;

Promotor: Prof. Ivan Zharskii.

Stopień naukowy PhD został uznany za równoważny polskiemu stopniowi doktora nauk (dyscyplina nauk: nauki chemiczne) na podstawie procedury nostryfikacyjnej przeprowadzonej przez Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk (IKiFP PAN) (Oświadczenie nostryfikacyjne nr 1/2023 z dnia 03.10.2023 r. na podstawie decyzji Rady Naukowej IKiFP PAN nr 8/129/2023 z dnia 28.09.2023 r.).

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

1. 01.11.2015 r.–31.10.2018 r.: Białoruski Państwowy Uniwersytet Technologiczny, doktorant na Katedrze Chemii, Technologii Produkcji Elektrochemicznej i Materiałów Sprzętu Elektronicznego.

2. 01.11.2018 r.–03.04.2019 r.: Białoruski Państwowy Uniwersytet Technologiczny, asystent na Katedrze Chemii, Technologii Produkcji Elektrochemicznej i Materiałów Sprzętu Elektronicznego.

3. 04.04.2019 r.–03.04.2019 r.: Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, asystent (Post-Doc) w grupie badawczej “Nanostruktury Materii Miękkiej”.

4. 04.04.2020 r.–31.12.2024 r.: Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, specjalista w grupie badawczej “Nanostruktury Materii Miękkiej”.

5. 01.01.2025 r.–obecnie: Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, adiunkt w grupie badawczej “Nanostruktury Materii Miękkiej” oraz w „Laboratorium Elektrochemii i Badań Korozyjnych”.

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

Osiągnięciem naukowym, wynikającym z art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 zm.) jest cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach, pod tytułem:

„Odporność korozyjna oraz mechanizmy inhibicji korozji wybranych konstrukcyjnych i biomedycznych stopów magnezu”

Cykl habilitacyjny składa się z 8 publikacji naukowych. Opis tych publikacji i mojego wkładu w powstanie każdej z nich znajduje się poniżej

(* oznacza autora korespondencyjnego; cytowania według bazy Scopus):

[H1] D. S. Kharitonov*, M. Zimowska, J. Ryl, A. Zielinski, M. A. Osipenko, J. Adamiec, A. Wrzesińska, P. M. Claesson, I. I. Kurilo “*Aqueous molybdate provides effective corrosion inhibition of WE43 magnesium alloy in sodium chloride solutions*” // Corrosion Science. – 2021. – Vol 190. – Article 109664.

DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109664

IF₂₀₂₁ 7.720; IF_(5-letni, 2021) 8.104; MEiN 140 p. Liczba cytowań: 76 (bez autocytowań 69)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki i przeprowadziłem wszystkie badania korozyjne. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem wszystkie rysunki oraz wykonałem

analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i inhibicji oraz w całości napisałem manuskrypt publikacji. Pełniłem funkcję autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest w całości oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Miniatura 3 (nr rej. 2019/03/X/ST4/00749), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H2] M. A. Osipenko, **D. S. Kharytonau***, A. Kasach, J. Ryl, J. Adamiec, I. I. Kurilo “Inhibitive effect of sodium molybdate on corrosion of AZ31 magnesium alloy in chloride solutions” // *Electrochimica Acta*. – 2022. – Vol. 414. – Article 140175.

DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140175

IF₂₀₂₂ 6.6; IF_(5-letni, 2022) 6.0; MEiN 100 p. Liczba cytowań: 47 (bez autocytowań 41)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana oraz część badań korozyjnych. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem większość rysunków oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i inhibicji oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Miniatura 3 (nr rej. 2019/03/X/ST4/00749), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H3] M. A. Osipenko*, A. Kasach, J. Adamiec, M. Zimowska, I. I. Kurilo, **D. S. Kharytonau*** “Corrosion inhibition of magnesium alloy AZ31 in chloride-containing solutions by aqueous permanganate” // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2023. – Vol. 27. – P. 1847–1860.

DOI: 10.1007/s10008-023-05472-3

IF₂₀₂₃ 2.6; IF_(5-letni, 2023) 2.5; MEiN 70 p. Liczba cytowań: 23 (bez autocytowań 17)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania spektroskopii Ramana, część badań korozyjnych oraz wykonałem obliczenia wykresów frakcyjnych i potencjału/pH. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem wszystkie rysunki oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i inhibicji oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Miniatura 3 (nr rej. 2019/03/X/ST4/00749), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H4] M. A. Osipenko, A. Paspelau, A. Kasach, J. Ryl*, K. Skowron, J. Adamiec, I. Kurilo, **D. S. Kharytonau*** “Corrosion inhibition of AZ31-xLi (x = 4, 8, 12) magnesium alloys in sodium chloride solutions by aqueous molybdate” // *Corrosion Science*. – 2024. – Vol. 241. – Article 112513.

DOI: 10.1016/j.corsci.2024.112513

IF₂₀₂₃ 7.4; IF_(5-letni, 2023) 7.9; MEiN 140 p. Liczba cytowań: 3 (bez autocytowań 2)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania dyfrakcji rentgenowskiej badania spektroskopii Ramana oraz część badań korozyjnych. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem część wizualizacji oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i inhibicji oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję głównego autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest w całości oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Miniatura 3 (nr rej. 2019/03/X/ST4/00749), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H5] D. S. Kharytonau*, M. A. Osipenko, J. Ryl, J. Adamiec, G. Mordarski, V. Chaprasava, K. Skowron, I. I. Kurilo, N. Almqvist “Effect of permanganate ions on corrosion inhibition of Mg-Al-Mn alloys containing different amounts of Li” // *Electrochimica Acta.* – 2025. – Vol. 517. – Article 145749.

DOI: 10.1016/j.electacta.2025.145749

IF₂₀₂₃ 5.5; IF_(5-letni, 2023) 5.5; MEiN 100 p. Liczba cytowań: 1 (bez autocytowań 1)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania z użyciem technik opartych na mikroskopii sił atomowych oraz część badań korozyjnych. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem wszystkie wizualizacje oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i jej inhibicji, wykonałem ich wizualizację oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję głównego autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Sonatina 5 (nr rej. 2021/40/C/ST5/00266), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H6] M. A. Osipenko, J. Karczewski, M. Dominów, M. Prześniak-Welenc, I. V. Makarava, I. I. Kurilo, D. S. Kharytonau*, J. Ryl* “Multisine impedimetric monitoring with an in-depth distribution of relaxation times analysis of WE43 and AZ31 magnesium alloys corrosion” // *Measurement.* – 2023. – Vol. 222. – Article 113683.

DOI: 10.1016/j.measurement.2023.113683

IF₂₀₂₃ 5.2; IF_(5-letni, 2023) 4.8; MEiN 200 p. Liczba cytowań: 15 (bez autocytowań 11)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji we współpracy z Prof. Jackiem Rylem. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania z użyciem technik opartych na mikroskopii sił atomowych oraz część badań korozyjnych. Uczestniczyłem w analizie i dyskusji wyników otrzymanych za pomocą różnych

technik badawczych. Na podstawie wyników DEIS, DRT oraz badań korozyjnych zaproponowałem oraz zwizualizowałem mechanizmy korozji badanych stopów w płynie Hanksa, napisałem wstęp oraz część manuskryptu dotyczącą opisanie mechanizmów korozji. Pełniłem funkcję jednego z autorów korespondencyjnych, uczestniczyłem w redagowaniu manuskryptu na etapie recenzji i przygotowaniu listu z odpowiedziami dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Sonatina 5 (nr rej.2021/40/C/ST5/00266), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H7] M. A. Osipenko, J. Karczewski, M. Dominów, M. Prześniak-Welenc, J. Gurgul, I. I. Kurilo, Jacek Ryl*, **D. S. Kharytonau*** “Exploring mechanism of corrosion inhibition of WE43 and AZ31 alloys by aqueous molybdate in Hank’s solution by multisine impedimetric monitoring” // Corrosion Science. – 2024. – Vol. 231. – Article 111979.

DOI: 10.1016/j.corsci.2024.111979

IF₂₀₂₃ 7.4; IF_(5-letni, 2023) 7.9; MEiN 140 p. Liczba cytowań: 11 (bez autocytowań 9)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji we współpracy z Prof. Jackiem Rylem. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem część badań korozyjnych. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem wszystkie wizualizacje oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i jej inhibicji, wykonałem ich wizualizację oraz w całości napisałem manuskrypt publikacji. Pełniłem funkcję głównego autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedziami dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Sonatina 5 (nr rej. 2021/40/C/ST5/00266), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H8] A. V. Paspelau*, A. A. Kasach, J. Gurgul, G. Mordarski, K. Skowron, I. I. Kurilo, **D. S. Kharytonau*** “Deposition and corrosion performance of phosphate-polylactic acid composite coatings on WE43 magnesium alloy” // Surface & Coatings Technology. – 2024. – Vol. 478. – Article 130419.

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.130419

IF₂₀₂₃ 5.4; IF_(5-letni, 2023) 4.9; MEiN 100 p. Liczba cytowań: 7 (bez autocytowań 5)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego oraz współautorstwie koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania dyfrakcji rentgenowskiej część badań korozyjnych oraz wykonałem obliczenia wykresów zależności form jonowych oraz składu roztworów od potencjału i pH. Uczestniczyłem w analizie i dyskusji wyników otrzymanych za pomocą różnych technik badawczych, zaproponowałem, opisałem oraz wykonałem wizualizację mechanizmów korozji warstw w płynie Hanksa oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję głównego autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedziami dla recenzentów. Niniejsza publikacja w całości oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Sonatina 5 (nr rej. 2021/40/C/ST5/00266), w którym pełniłem funkcję kierownika.

4.1. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

4.1.1. Wstęp.

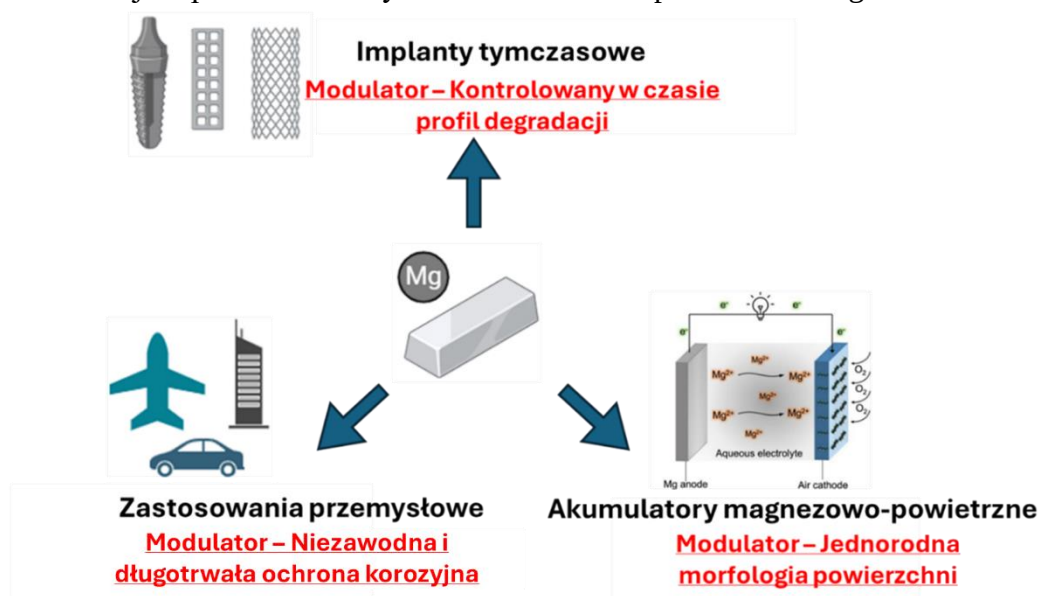
Magnez jest najlżejszym komercyjnie stosowanym materiałem metalicznym. Jednak czysty magnez nie posiada wymaganych w przemyśle właściwości mechanicznych i jest bardzo reaktywny, co powoduje jego szybką korozję w większości powszechnie stosowanych rozpuszczalników, w tym w wodzie. Dlatego komercyjnie, magnez jest używany w postaci stopów [1]. Główną funkcją pierwiastków stopowych w tych materiałach jest tworzenie wzmacniających faz międzymetalicznych (IMP), które ulepszają właściwości materiału [2]. Powszechnie stosowane do tej pory stopy Mg należą do grup Mg-Al-Zn (seria AZ) oraz Mg-Y-metale ziem rzadkich [1,3,4].

Stopy serii AZ posiadają w swoim składzie aluminium (3–13%), cynk (0,5–3,0%) i mangan (0,1–0,4%), co prowadzi do wzrostu twardości i wytrzymałości na rozciąganie tych materiałów, przy czym najsilniejszy efekt obserwuje się przy stężeniu aluminium do 6%. Drugą grupę tworzą stopy magnezu z dodatkiem metali ziem rzadkich (REE), które są wysoce rozpuszczalne w matrycy α -Mg. Wynikiem tego jest znaczący wzrost odporności na korozję i właściwości mechanicznych takich stopów spowodowany tworzeniem faz IMP matrycy stopu i utwardzeniem wydzieleniowym [5,6]. Jednak, rozwój technologiczny i opracowanie nowych energooszczędnych technologii wymagają dalszego rozwoju ultralekkich i plastycznych materiałów konstrukcyjnych na bazie magnezu [7]. W tym obszarze perspektywnym jest opracowanie nowych stopów magnezu z litem. Stopy te należą do najlżejszych metalicznych materiałów konstrukcyjnych. Podczas gdy Li zmniejsza względną wagę stopów, znacząco zmienia również właściwości korozyjne ze względu na zmiany w składzie fazowym matrycy, rodzaju i wielkości IMP w strukturze stopów [8]. Wyżej wymienione stopy Mg są obecnie szeroko stosowane w elementach konstrukcyjnych oraz elektrodach baterii akumulatorowych, trwają też aktywne prace w kierunku ich zastosowań w medycynie jako tymczasowych materiałów implantacyjnych. Ich głównymi cechami są wysoki stosunek wytrzymałości do wagi, wysoka przewodność cieplna, doskonałe właściwości odlewnicze, dobra biokompatybilność i biodegradowalność, wysoka teoretyczna wydajność baterii magnezowych i możliwość recyklingu.

Jednakże zastosowanie dodatków stopowych nie rozwiązuje całkowicie problemu wysokiej podatności stopów magnezu na korozję, a opracowanie nowych skutecznych strategii ich ochrony korozyjnej jest istotnym problemem badawczym. Jednocześnie wyżej wymienione obszary zastosowań stopów magnezu narzucają własne, często wzajemnie wykluczające się, wymagania dotyczące odporności korozyjnej oraz jej monitorowania. Z tego powodu, zasadnym jest wprowadzenie określenia „modulacja korozji”, które określa działanie wpływające na szybkość korozji i/lub morfologię materiału, która też ma bezpośredni wpływ na szybkość korozji. Podsumowując, główne kierunki zastosowań stopów magnezu i wymagana modulacja ich korozji można podsumować schematem pokazanym na Rys. 1.

W przypadku zastosowań przemysłowych, stopy magnezu są narażone na wysokie ryzyko korozji, dlatego konieczne jest zastosowanie wysoce skutecznych środków ochronnych, aby zapewnić odporność na korozję i uniknąć uszkodzenia materiału. Z drugiej strony biodegradowalne medyczne stopy magnezu wymagają opracowania strategii ochrony

korozyjnej, które mogą zapewnić kontrolę nad szybkością degradacji, aby utrzymać ją w dopuszczalnych granicach, ale nie całkowicie powstrzymać, ponieważ zagraża to koncepcji tymczasowego implantu. Natomiast, następna generacja podstawowych baterii magnezowo-powietrznych wymaga kontroli morfologii powierzchni anody wykonanej z magnezu lub jego stopu oraz kinetyki jej rozpuszczania, zwiększając wydajność i zmniejszając wytrącanie się produktów korozji w postaci warstwy wodorotlenków na powierzchni Mg.



Rys. 1. Główne obszary zastosowań komercyjnych stopów magnezu i wymagana modulacja ich podatności na korozję

Najczęściej stosowanymi metodami ochrony przed korozją stopów Mg są inhibitory, powłoki konwersyjne, utlenianie/anodowanie, powłoki z inteligentnymi nanonośnikami dla kontrolowanego uwalniania inhibitorów lub malowanie [9]. Przez długi czas powłoki i inhibitory na bazie chromianów były najczęściej stosowanym rozwiązaniem do ochrony korozyjnej stopów magnezu [9,10]. Jednak związki te są bardzo toksyczne i muszą być zastąpione bardziej przyjaznymi dla środowiska rozwiązaniami. Jednym ze sposobów osiągnięcia takiej technologii jest chemiczna modyfikacja powierzchni stopów magnezu poprzez połączenie obróbki powierzchni z wydajnymi inhibitorami korozji [11–13].

Działanie konwencjonalnego inhibitora lub powłoki konwersyjnej opiera się na bezpośredniej pasywacji powierzchni metalu lub interakcji z produktami jego korozji, co skutkuje utworzeniem warstwy pasywacyjnej. W moich poprzednich badaniach dotyczących korozji stopów Al [14–17], z których większość przeprowadziłem w trakcie doktoratu, zaobserwowałem, że zawartość Mg i Fe w stopach Al odgrywa kluczową rolę w skuteczności działania inhibitorów na podstawie oksyanionów, takich jak wanadany lub molibdeniany. Ich adsorpcja na powierzchni stopów Al z dalszą redukcją skutkuje powstaniem warstwy ochronnej tlenków o różnej wartościowości. Te obserwacje sugerują potencjalną skuteczność oksyanionów w ochronie antykorozyjnej stopów Mg. Przeprowadzona przez mnie analiza literatury naukowej wskazała znaczne zainteresowanie wykorzystaniem wanadanów oraz selenianów jako inhibitorów korozji stopów Mg [18–21]. Jednakże, w literaturze nie poświęcono tak wiele uwagi innym oksyanionom, takim jak molibdeniany, nadmanganiany lub fosforany. W kilku pracach opisano wykorzystanie nadmanganianów lub molibdenianów

razem z jonami fosforanowymi lub cerowymi do obróbki konwersyjnej stopów Mg [22–26]. Zaobserwowano, że te jony tworzą trwałe powłoki powierzchniowe, co znacznie zwiększa odporność stopów Mg na korozję. Ponieważ większość powłok konwersyjnych działa poprzez uwalnianie ich rozpuszczalnych składników do środowiska wodnego, interesujące jest również zrozumienie mechanizmów hamowania korozji zapewnianych przez związki rozpuszczalne.

Pomimo oceny zdolności ochronnej inhibitora lub powłoki konwersyjnej, co jest podstawowym parametrem przedstawionym w publikacjach, istotnym jest szczegółowe określenie mechanizmów korozji badanych stopów metali oraz określenie mechanizmów działania wybranych schematów zabezpieczenia przed korozją. W tym celu, konieczne jest przeprowadzenie szczegółowej charakterystyki badanych stopów, w tym rodzaju i lokalnych właściwości elektrochemicznych składników stopów (matrycy i IMP), oraz zbadanie morfologii powierzchni i składu przed i po badaniach korozyjnych.

Omówione powyżej zagadnienia oraz braki w istniejącej literaturze naukowej stanowiły podstawę mojej motywacji przy formułowaniu kierunku moich samodzielnych zainteresowań badawczych po ukończeniu doktoratu.

Celem niniejszego cyklu publikacji było określenie mechanizmów korozji i sposobów jej kontroli w odniesieniu do wybranych stopów magnezu z wykorzystaniem zaawansowanych metod elektrochemicznych, analizy morfologii oraz składu powierzchni stopów przed i po badaniach korozyjnych.

*Do badań wybrałem trzy grupy stopów magnezu, które są już wykorzystywane w zastosowaniach przemysłowych i biomedycznych lub wykazują duży potencjał aplikacyjny (Tabela 1). Dwa wybrane stopy reprezentują najczęściej używane typy stopów Mg: Mg-Y-RE (stop **WE43**) oraz Mg-Al-Zn-Mn (stop **AZ31**). Trzecią grupę stanowią stopy Mg-Al-Zn-Mn-Li, o składzie podobnym do stopu AZ31, ale dodatkowo zawierające lit (Li) jako pierwiastek stopowy w ilościach 4, 8 oraz 12% wag. (dalej oznaczone jako **stopy AZ31-xLi, gdzie x = 4, 8, 12% wag.**). Ilość litu wybrałem na podstawie diagramu fazowego Mg-Li [27], aby uzyskać stopy o dominującej fazie: α -Mg (4% wag. Li), α -Mg + β -Li (8% wag. Li) oraz β -Li (12% wag. Li). Stopy te zostały zakupione komercyjnie (WE43, AZ31) lub odlane we współpracy z Politechniką Śląską (WE43, AZ31-xLi, (x = 0; 4; 8; 12)). W cyklu habilitacyjnym stop WE43 został zbadany w publikacjach [**H1**, **H6–H8**], stop AZ31 w publikacjach [**H2**, **H3**, **H6**, **H7**], a stopy AZ31-xLi w publikacjach [**H4**, **H5**].*

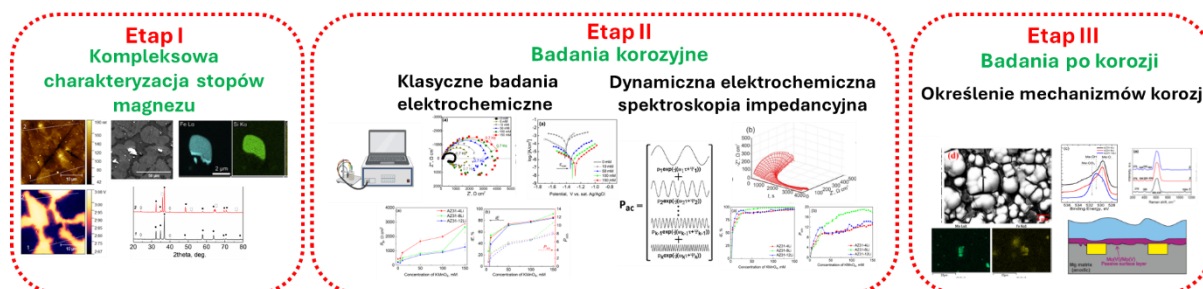
Tabela 1. Skład chemiczny stopów Mg, badanych w cyklu habilitacyjnym

Stop	Skład chemiczny [wag. %] (Mg – reszta do 100%)									
	Zn	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Zr	Y	Nd	Li
WE43	0.01	–	0.01	<0.01	0.002	0.004	0.51	3.7	2.2	–
AZ31	0.56	3.60	0.04	0.21	0.003	0.001	–	–	–	–
AZ31-4Li	0.56	3.60	0.04	0.21	0.003	0.001	–	–	–	4.00
AZ31-8Li	0.56	3.60	0.04	0.21	0.003	0.001	–	–	–	8.00
AZ31-12Li	0.56	3.60	0.04	0.21	0.003	0.001	–	–	–	12.00

Jako medium korozyjne wykorzystałem **0,05 M roztwór NaCl** (publikacje [**H1**]–[**H5**]) oraz **plyn Hanksa** (publikacje [**H6**]–[**H8**]), aby odzwierciedlić możliwe procesy korozyjne w technologicznych i biomedycznych zastosowaniach badanych stopów Mg. Jako inhibitory korozji zbadłem wodne roztwory dwóch substancji: molibdenianu sodu (publikacje [**H1**], [**H2**], [**H4**] oraz [**H7**]) oraz nadmanganianu potasu (publikacje [**H3**, **H5**]). Zbadałem również

fosforany przy ich zastosowaniu jako warstwy konwersyjne z i bez połączenia z powłoką kwasu polimlekowego (PLA) (publikacja [H8]). Publikacja [H6] cyklu poświęcona jest zbadaniu procesów korozji stopów Mg bez obróbki powierzchni lub dodatku inhibitora w płynie Hanksa. W tej pracy proponuję nowe podejście do oceny procesów korozyjnych stopów Mg. Takie samo podejście zostało następnie wykorzystane do oceny skuteczności działania inhibitorów (publikacje [H4, H5]).

Aby osiągnąć założony cel, niezbędne było zastosowanie zestawu zaawansowanych technik elektrochemicznych i charakteryzacji powierzchni. Ogólna koncepcja przeprowadzonych badań jest przedstawiona na Rys. 2.



Rys. 2. Schematyczna ilustracja koncepcji badania korozji stopów Mg, którą wykorzystałem w cyklu habilitacyjnym [H1]–[H8]

Badania naukowe przedstawione w cyklu habilitacyjnym można podzielić na trzy etapy:

1. Etap I – kompleksowa charakteryzacja badanych stopów Mg. Obejmowała ona analizę fazową metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), morfologię powierzchni oraz jej składu pierwiastkowego odpowiednio metodami skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX), a także mapowanie lokalnych właściwości elektrochemicznych powierzchni (rozkład potencjału Volty) metodą skaningowej mikroskopii sił Kelvina (SKPFM).

2. Etap II – badania korozyjne. Typowy zestaw wykonanych badań korozyjnych obejmował monitorowanie potencjału obwodu otwartego (OCP), pomiar rezystancji polaryzacyjnej (R_p), klasycznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) i polaryzacji potencjodynamicznej. Jednak główną uwagę przy ocenie procesów korozyjnych we wszystkich publikacjach cyklu habilitacyjnego skupiłem na technikach impedancyjnych. Z literatury wiadomo, że zastosowanie metod elektrochemicznych może spowodować niedoszacowanie szybkości korozji stopów Mg ze względu na bardzo złożoną chemię wodną Mg, obejmującą nie tylko procesy elektrochemiczne, ale i chemiczne. Ma to zasadniczy wpływ na pomiary polaryzacyjne, przy czym prawidłowy wybór odcinków Tafela na krzywych polaryzacji w celu uzyskania wartości prądu korozji nie zawsze jest możliwy. Jednocześnie technika EIS w przypadku stopów Mg nadal dostarcza dokładnych informacji o różnych procesach zachodzących na granicy metal/elektrolit i daje dostęp do jej kilku kluczowych parametrów [1,28,29]. Należy jednak ostrożnie oceniać wyniki pomiarów przy użyciu niskich częstotliwości, ponieważ są one w dużym stopniu zależne od możliwych odchyśleń od warunków stacjonarnych w mierzonych układach [30]. Dlatego w moich późniejszych pracach cyklu habilitacyjnego przeprowadziłem badania korozyjne przy zastosowaniu techniki dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (DEIS), umożliwiającej natychmiastową rejestrację widm impedancji, ocenę procesów korozji oraz wydajności

inhibitorów. W części publikacji dodatkowo zostały przeprowadzone długoterminowe pomiary pH, skonstruowane frakcyjne oraz fazowe wykresy składu badanych układów oraz wykonane analizy rozkładu czasów relaksacji (DRT) widm impedancji. Wszystkie wartości potencjałów w tym cyklu przedstawiono względem nasyconej elektrody odniesienia Ag/AgCl.

3. Etap III – badania po korozji. Głównym celem tego etapu badań była analiza składu powierzchni, morfologii oraz mikrostruktury stopów po badaniach korozyjnych w celu wyjaśnienia mechanizmów korozji i, co najważniejsze, zaproponowania mechanizmów hamowania korozji. Typowy zestaw badań obejmował analizę SEM/EDX, spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS) i spektroskopię Ramana. Na podstawie tych wyników zaproponowałem mechanizmy korozji i inhibicji badanych stopów Mg.

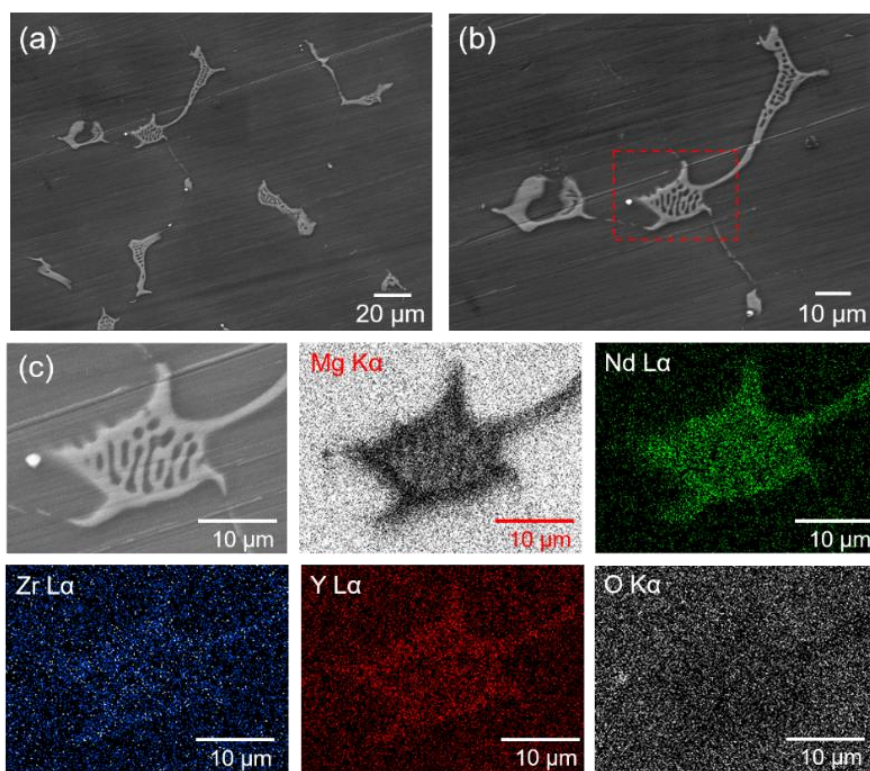
W poniższych rozdziałach szczegółowo omawiam główne osiągnięte wyniki, dzieląc je na badania mikrostruktury stopów Mg oraz badania procesów korozji przeprowadzone w roztworach NaCl oraz płynie Hanksa.

4.1.2. Mikrostruktura i właściwości elektrochemiczne powierzchni wybranych stopów Mg.

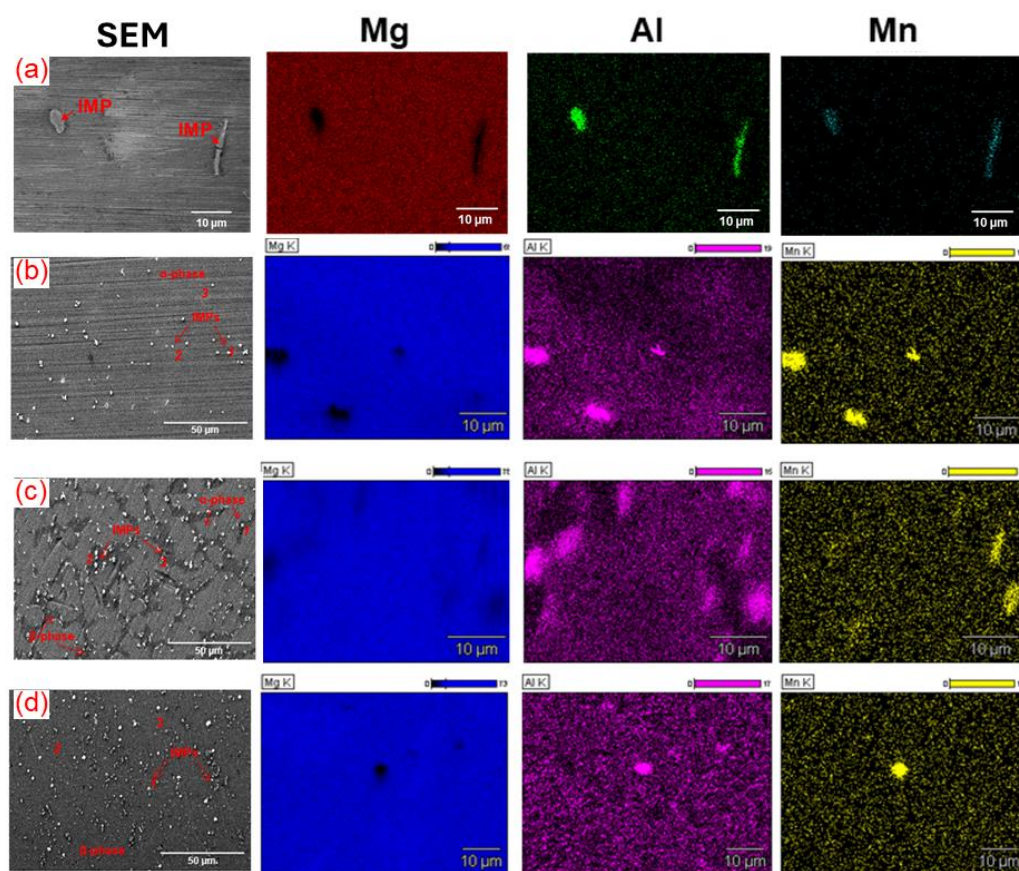
Na wstępie chciałbym omówić wyniki badań mikrostruktury i lokalnych elektrochemicznych właściwości powierzchni stopów Mg przed badaniami korozyjnymi. Ze względu na przyjętą w dziedzinie korozji strukturę artykułów naukowych, badania te najczęściej są omówione w pierwszej części sekcji wyników. W moich publikacjach [H1]–[H6], [H8] również omawiam te kwestie. Poniżej podsumowuję najważniejsze wyniki.

Rodzaj i rozmiar utworzonych faz międzymetalicznych IMP oraz ich lokalna aktywność elektrochemiczna (którą można ocenić na podstawie map potencjału Volty) mogą być wykorzystane do określenia podatności stopów metali na korozję lokalną [15,16,31,32]. Jest to szczególnie ważne w przypadku stopów Mg ze względu na ich wysoką reaktywność. Dlatego przeprowadziłem pomiary mające na celu skorelowanie struktury stopów z ich odpornością na korozję. Analiza XRD wykazała, że fazą macierzystą stopu WE43 jest α -Mg (karta ICDD nr 00-035-0821) z cząstkami międzymetalicznymi $Mg_{41}Nd_5$ (karta ICDD nr 00-035-0821) (publikacja [H8]). Mikrostruktura stopu WE43 składała się z fazy macierzystej α -Mg i licznych eutektycznych IMP o różnych kształtach, jak pokazano na Rys. 3 (publikacja [H1]). Większość tych cząstek miała składaną budowę składającą się z płatków o strukturze siatkowej (mesh-type) o rozmiarach około 15–20 μm i wydłużonych struktur o długości do 100 μm , co jest typowe dla stopu WE43 [3,33]. Mapy powierzchniowego rozkładu pierwiastków EDX i punktowa analiza składu chemicznego wykazały, że głównym składnikiem tych IMP jest Nd z mniejszą zawartością Zr i Y.

Główną fazą stopu AZ31 również była faza α -Mg o strukturze HCP (α -Mg, karta ICDD nr 01-079-6692) z IMP o składzie Mg-Al. Mikrostruktura stopu AZ31 składała się z matrycy α -Mg i dwóch charakterystycznych typów IMP: cząstek o nieregularnych kształtach i rozmiarach około dziesiątek mikronów oraz prostokątnych cząstek z najdłuższym bokiem około 10 μm (Rys. 4a, publikacja [H3]). Cząstki te zwykle tworzą wydłużone aglomeraty IMP składające się z kilku mniejszych IMP zlokalizowanych bardzo blisko siebie. Przeprowadzona powierzchniowa i punktowa analiza EDX potwierdziła, że te IMP należą do typu Al-Mn i Al-Mg-Zn, co dobrze zgadza się z danymi literaturowymi [34,35].



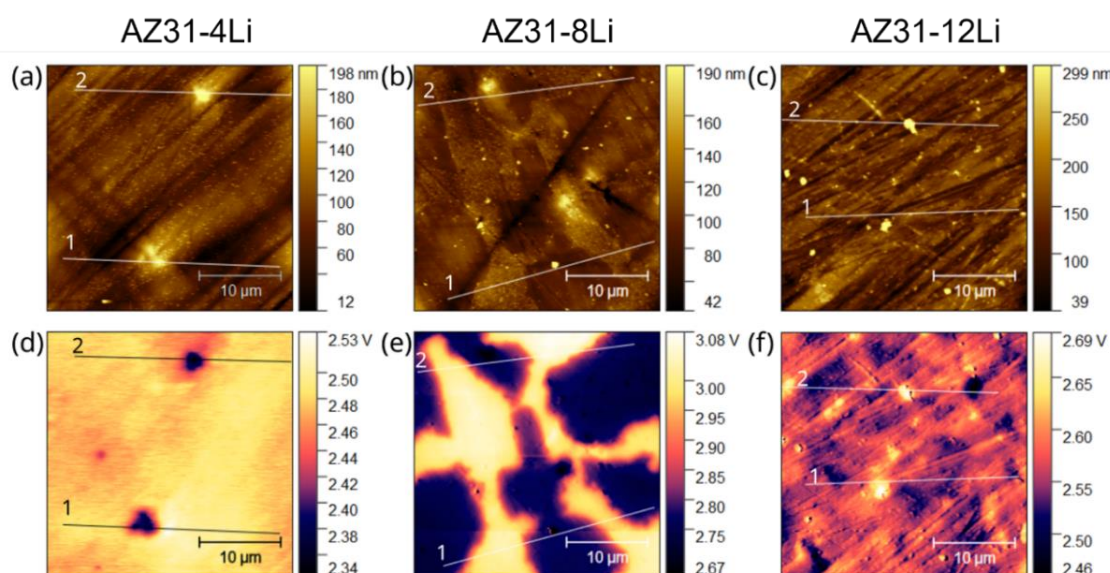
Rys. 3. Obrazy SEM polerowanej powierzchni stopu WE43 (a, b) oraz mapy EDX (c) pokazujące rozkład elementów po zaznaczonym na (b) obszarze powierzchni [H1]



Rys. 4. Obrazy SEM oraz mapy EDX polerowanych powierzchni stopów AZ31 (a), AZ31-4Li (b), AZ31-8Li (c), oraz AZ31-12Li (d). Na podstawie [H3, H4]

Największe wyzwanie stanowiło zbadanie mikrostruktury stopów AZ31-xLi, zawierających lit. Analiza XRD stopu AZ31-4Li wykazała fazę macierzystą HCP α -Mg. Wzrost zawartości litu w stopach spowodował pojawienie się fazy β -Li (karta ICDD #04-006-5779), która współwystępuje z α -Mg w AZ31-8Li oraz jest główną fazą w stopie AZ31-12Li. Za pomocą metody ważenia hydrostatycznego określiłem również gęstość tych stopów, która wyniosła $1,78 \pm 0,01$, $1,57 \pm 0,03$ i $1,47 \pm 0,02$ g/cm³ odpowiednio dla stopów AZ31-4Li, AZ31-8Li i AZ31-12Li. Wartości te są porównywalne z danymi literaturowymi dla stopów Mg-Li-Al [7,36] i potwierdzają niską względną masę otrzymanych stopów, co czyni je obiecującymi materiałami w zastosowaniach transportu lotniczego.

Za pomocą analizy SEM/EDX potwierdziłem obecność w tych stopach IMP zawierających Al i Mn o rozmiarach zwykle około 10 μ m (Rys. 4, publikacja [H4]). Jednak głównym wyzwaniem, z jakim się spotkałem podczas pracy ze stopami AZ31-xLi zawierającymi Li, było potwierdzenie, że stopy te mają strukturę fazową oczekiwaną na podstawie analiz teoretycznych. Bezpośrednie wykorzystanie analizy EDX do wykrywania litu i badania jego rozkładu powierzchniowego nie jest możliwe. Dlatego konieczne było opracowanie innego podejścia. W literaturze niedawno zaproponowano zbadanie obecności faz zawierających Li za pomocą spektroskopii strat energii elektronów lub spektrometrii mas jonów wtórnych z detekcją czasu przelotu [37,38]. W moich badaniach zaproponowałem zastosowanie innego podejścia opartego na technikach mikroskopii z sondą skanującą (AFM). Wykorzystałem technikę SKPFM, a wyniki, które omawiam bardziej szczegółowo poniżej, zostały opublikowane w publikacji [H5]. Uzyskane obrazy topografii oraz mapy różnicy potencjałów kontaktowych Volty przedstawiam na Rys. 5. Obrazy topografii pokazują ślady polerowania oraz większe obszary powierzchniowe (do kilku μ m) wystające z powierzchni na odległość do setek nanometrów. Pojawianie się tych obszarów jest głównie spowodowane różną twardością i szybkością polerowania składników IMP (głównie Al i Mn) oraz faz macierzystych [15,39,40], ale nie wpływa na pomiary potencjału Volty.



Rys. 5. Obrazy AFM topografii (a–c) oraz SKPFM rozkładu potencjału Volty na powierzchni polerowanych stopów AZ31-4Li (a, d), AZ31-8Li (b, e), oraz AZ31-12Li (c, f). Rozmiar obrazów $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, ilość punktów danych 256×256 . Wartości potencjałów podano odnośnie Pt pokrycia dźwigni bez ich odwrócenia [H5]

Mapy rozkładu potencjału Volty (Rys. 5d–f) wykazały bardzo różne wartości potencjału w badanych stopach, co potwierdza skuteczność zaproponowanego podejścia w identyfikacji faz zawierających Li. W przypadku stopu AZ31-4Li (Rys. 5d) niektóre zawierające Al i Mn IMP były wyraźnie widoczne w mikrostrukturze i wykazały różnicę potencjałów kontaktowych do 100 mV w porównaniu do fazy macierzystej stopu. W procesach korozyjnych obszary te będą miały charakter katodowy, promując powstanie wokół nich obszarów lokalnej korozji macierzystej fazy Mg. Mapy rozkładu potencjału Volty stopu AZ31-8Li (Rys. 5e) wskazały na obecność dwóch faz, widocznych również w obserwacjach SEM (Rys. 4). Różnica potencjału Volty między dwiema fazami wahała się w zakresie 210–310 mV, co dobrze odpowiada danym literaturowym [20,59] oraz oczekiwanym na podstawie różnicy standardowych potencjałów elektrodowych Mg (–2,70 V) i Li (–3,04 V) różnicom między fazami α -Mg (niższy potencjał Volty, ciemniejsze obszary na zdjęciach SEM) i β -Li (wyższy potencjał Volty, jaśniejsze obszary na zdjęciach SEM). Można wnioskować, że w tym stopie faza β -Li ma charakter anodowy i będzie bardziej podatna na lokalną korozję. W przypadku stopu AZ31-12Li mapa rozkładu potencjału Volty (Rys. 5f) nie ujawniła tak dużych różnic potencjałów kontaktowych i potwierdziła obecność zarówno obszarów katodowych, jak i anodowych ze względną różnicą potencjałów Volty wynoszącą ok. 110 mV do macierzystej fazy β -Li. Wskazuje to na dużą zawartość Li w obszarach anodowych i innych pierwiastków stopowych (Al, Mn, Mg) w obszarach katodowych powierzchni.

Przeprowadziłem również analizę SKPFM stopów WE43 i AZ31 w publikacjach [H1], [H6]. Różnica potencjałów powierzchniowych Volty pomiędzy Mg-Nd-Y IMP a fazą macierzystą w stopie WE43 osiąga 60 mV, przy czym te cząstki międzymetaliczne są obszarami katodowymi w stosunku do matrycy Mg. W przypadku stopu AZ31 względne różnice w wartościach potencjału Volty między fazą macierzystą stopu a IMP wynosiły około 99 mV, przy czym IMP również mają charakter katodowy.

Podsumowując, przeprowadzona analiza mikrostruktury za pomocą technik XRD, SEM/EDX i AFM pozwoliła prognozować rodzaj i lokalizację procesów korozyjnych badanych stopów. Rozmiar tworzących się IMP i ich wysoka względna „szlachetność” elektrochemiczna wskazują na katodową rolę tych obszarów powierzchni podczas korozji, a korozja lokalna będzie występować na obrzeżach tych IMP. Ponadto Mg jest metalem reaktywnym, dlatego oczekuje się wysokiej podatności na korozję ogólną. Oczekiwania te zostały potwierdzone, gdy przeprowadziłem badania korozyjne, opisane w dalszych podsekcjach.

4.1.3. Korozja wybranych stopów Mg i jej inhibicja w roztworach chlorku sodu.

Badania zacząłem od oceny molibdenianu sodu jako potencjalnego inhibitora korozji stopów Mg w wodnych roztworach NaCl. Głównym celem publikacji [H1] było wyjaśnienie mechanizmu hamowania korozji stopu Mg-Y-RE (WE43) zapewnianego przez wodne molibdeniany w środowisku NaCl, ze szczególnym uwzględnieniem morfologii i składu fazowego powierzchni metalu przed i po badaniach korozyjnych. W momencie wydania tej publikacji, była to pierwsza praca poświęcona możliwości ochrony antykorozyjnej stopów Mg-Y-RE przez rozpuszczalne molibdeniany. Przy planowaniu badań, aby zbadać wpływ stężenia na zdolność ochronną molibdenianów, zaproponowałem protokół eksperymentalny, polegający na analizie procesów korozyjnych w 0,05 M roztworach NaCl zawierających inhibitor w

ilościach 5–150 mM. Analizę przeprowadziłem po 1 i 24 godzinach, aby ocenić wpływ przedłużonej ekspozycji w medium korozyjnym, ponieważ ten aspekt jest często omijany w literaturze przedmiotowej.

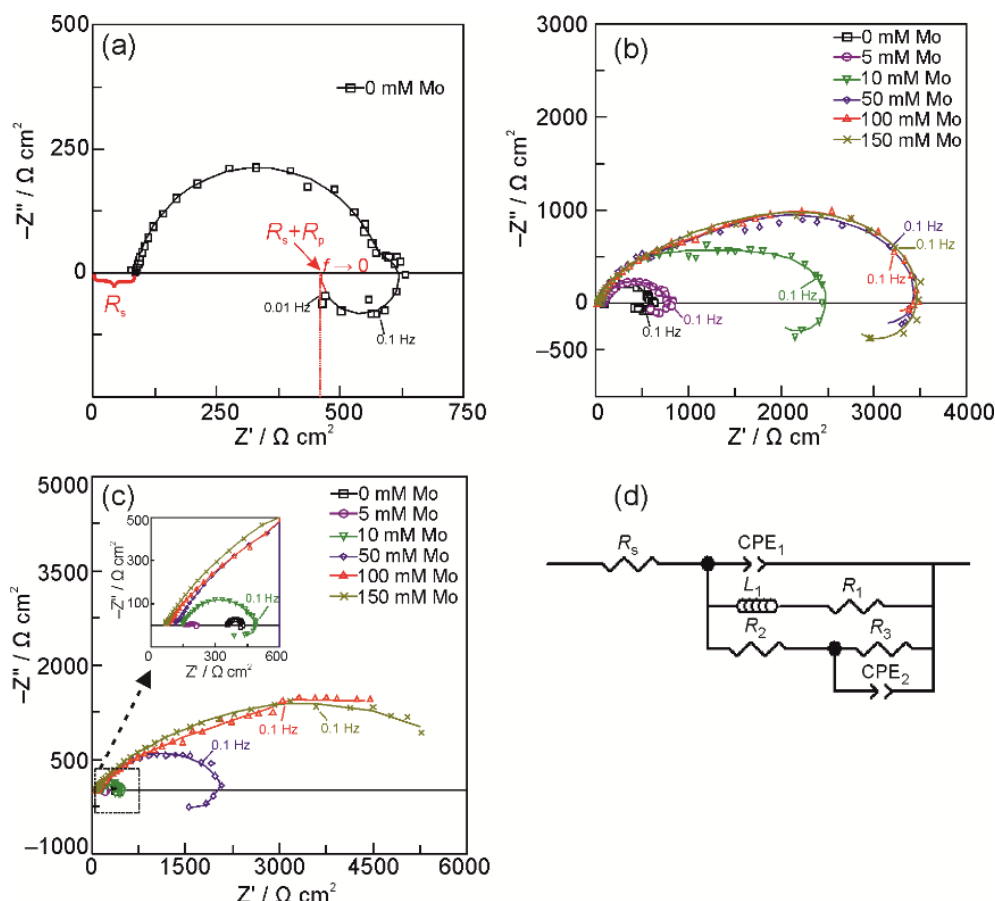
Zaobserwowałem znaczący wpływ jonów molibdenianowych na korozję stopu WE43 już po wykonaniu pomiarów OCP. W 0,05 M roztworze NaCl bez inhibitora początkowa wartość OCP stopu WE43 była raczej niska (–1,67 V) i stopniowo wzrastała do ok. –1,51 V po 1 godzinie monitorowania. W obecności inhibitora molibdenianu sodu początkowe znaczenia OCP przesunęły się w kierunku katodowym do wartości ok. –1,50 V (5 i 10 mM/L dodanego Na_2MoO_4) i –1,42 V (50–150 mM dodanego molibdenianu), co sugeruje szybką adsorpcję jonów molibdenianowych na powierzchni stopu WE43. Wartość stabilizowanego OCP wzrastała wraz ze wzrostem stężenia molibdenianu i osiągnęła ok. –1,26 V w roztworze Na_2MoO_4 150 mM + 0,05 M NaCl. Analiza krzywych OCP sugeruje, że przy wysokich stężeniach inhibitor molibdenian sodu szybko tworzy stabilną powłokę, dzięki której obserwowano przesunięcie potencjału korozji w kierunku szlachetnym.

Przeprowadziłem pomiary impedancyjne stopu WE43 po 1 i 24 godzinach ekspozycji w 0,05 M roztworze NaCl bez i w obecności inhibitora molibdenianu sodu (Rys. 6). Widmo Nyquista stopu WE43 w 0,05 M roztworze NaCl bez inhibitora (Rys. 6a) przedstawiało jedną charakterystyczną dużą pętlę pojemnościową przy wysokich częstotliwościach, mniejszą pętlę pojemnościową przy średnich i niskich częstotliwościach oraz pętlę indukcyjną przy niskich częstotliwościach. Taka odpowiedź częstotliwościowo-impedancyjna jest typowa dla stopów Mg. W tym przypadku rejestracja obszaru indukcyjnego jest zazwyczaj związana z procesami relaksacji zaadsorbowanych półproduktów procesu korozji [28,41–44]. W przypadku roztworów zawierających inhibitor, zaobserwowałem znaczny wzrost amplitudy części pojemnościowej przy niskich częstotliwościach, odpowiadający impedancji powierzchni stopu WE43. Wskazuje to na poprawę odporności korozyjnej. Jednakże zaobserwowałem, że w przypadku niskich stężeń inhibitora (5 mM) moduł impedancji zmniejszył się w porównaniu do wyników w roztworach bez inhibitorów, co sugeruje, że w niskich stężeniach molibdenian sodu może działać jako aktywator korozji.

W przypadku analizy EIS stopów magnezu, szczególnie istotną jest prawidłowa analiza oraz interpretacja uzyskanych danych. Na początku mojej pracy ze stopami Mg (publikacje [H1]–[H3] cyklu habilitacyjnego) oparłem dobór elementów obwodu zastępczego na założeniu szczegółowego opisu charakterystycznych cech całego uzyskanego widma EIS. Dlatego dane EIS zostały przeanalizowane i dopasowane w całym badanym zakresie częstotliwości, w tym, w zakresie powstania odpowiedzi o charakterze indukcyjnym. Zaproponowany przeze mnie obwód zastępczy do dopasowania widm pokazano na Rys. 6d. W tym obwodzie R_s jest rezystancją badanego roztworu, CPE1 reprezentuje odpowiedź pojemnościową warstwy powierzchniowej, L_1 i R_1 są parametrami indukcyjności i rezystancji obejmującymi zaadsorbowane naładowane cząstki produktów korozji, które powodują odpowiedź impedancyjną przy niskich częstotliwościach, R_2 jest rezystancją warstwy powierzchniowej, CPE2 reprezentuje odpowiedź pojemnościową podwójnej warstwy, a R_3 jest rezystancją przeniesienia ładunku [28,41,45]. Ilościową ocenę efektywności hamowania korozji (stopień inhibitowania, IE) przeprowadziłem w oparciu o wartość R_p , obliczonego jako różnicę między rezystancją medium korozyjnego (R_s) a przecięciem niskiej częstotliwości całkowitej impedancji z osią odciętych, co jest zilustrowane na Rys. 6a. Parametr IE inhibitora obliczono jako:

$$IE = [1 - (R_p^0/R_p)] \times 100\%, \quad (1)$$

gdzie R_p^0 oraz R_p to opory polaryzacji odpowiednio bez i w obecności inhibitora. Obliczone wartości IE mieściły się w zakresie 43–88% oraz (–6)–99% po 1 i 24 godzinach badań korozyjnych. Najniższe, wręcz ujemne, wartości IE odnotowano dla 5 mM, natomiast największe dla 100 mM inhibitora.

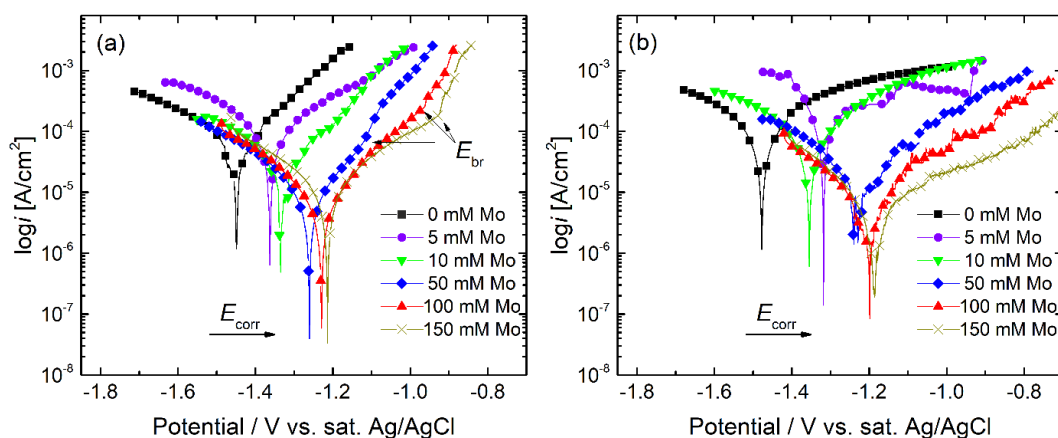


Rys. 6. Widma Nyquista w 0.05M roztworach NaCl bez i w obecności inhibitora Na_2MoO_4 o różnych stężeniach po 1 (a, b) oraz 24 godzinach (c) badań korozyjnych. Symbole odpowiadają danym eksperymentów a linie pokazują wyniki dopasowania układem zastępczym pokazanym na (d) [H1]

Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej otrzymano również po 1 i 24 godzinach ekspozycji stopu WE43 w 0,05 M roztworach NaCl o różnych stężeniach inhibitora molibdenianu sodu (Rys. 7). Stwierdzono, że w przypadku braku inhibitora stop WE43 ma słabą odporność na korozję, a gęstość prądu korozyjnego, i_{corr} , obliczona na podstawie ekstrapolacji Tafela, wynosi 41 i 72 $\mu A/cm^2$ odpowiednio po 1 i 24 godzinach badań korozyjnych. W roztworach NaCl zawierających molibdenian zaobserwowałem znaczną zmianę kinetyki procesów anodowych. W przypadku wysokich stężeń inhibitora możliwe było oznaczenie potencjału przebiccia, E_{br} , warstw powierzchniowych. Zaobserwowano również stopniowy spadek i_{corr} wraz ze wzrostem stężenia molibdenianu w roztworze. Ilościowe znaczenia IE obliczyłem na podstawie równania:

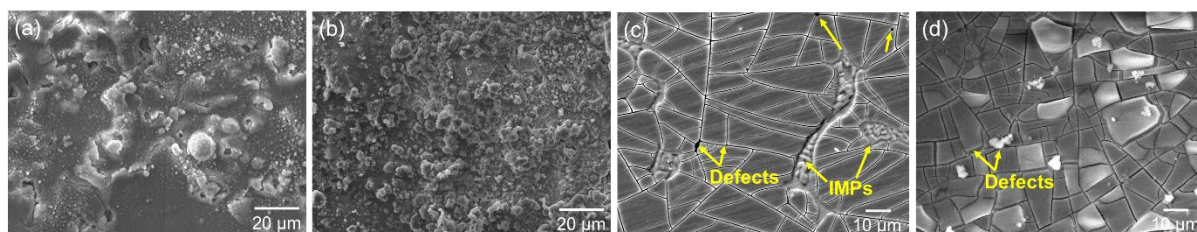
$$IE = [1 - (i_{corr}/i_{corr}^0)] \times 100\%, \quad (2)$$

gdzie i_{corr} oraz i_{corr}^0 to gęstości prądu korozji odpowiednio w obecności i bez dodatku inhibitora korozji. Podobnie jak w pomiarach EIS, najwyższe wartości IE odpowiadały warunkom, gdy do roztworu NaCl dodano 100 mM inhibitora, co dało IE wynoszące odpowiednio 91 i 95% po 1 i 24 godzinach korozji.



Rys. 7. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej otrzymane po 1 (a) oraz 24 godzinach (b) badań korozyjnych stopu WE43 w 0.05M roztworze NaCl bez i w obecności inhibitora Na_2MoO_4 o różnych stężeniach. Kierunek polaryzacji: od gałęzi katodowej do gałęzi anodowej [H1]

Na podstawie przeprowadzonych badań elektrochemicznych stwierdziłem wysoką skuteczność jonów molibdenianowych w inhibicji korozji stopu WE43. Ponadto postanowiłem dokładniej zbadać mechanizm inhibicji korozji zapewniany przez molibdenian sodu. W tym celu przeprowadziłem analizę powierzchni po badaniach korozyjnych w roztworze chlorku sodu bez inhibitora i z dodatkiem 100 mM inhibitora molibdenianu sodu (najsukuteczniejsze stężenie). Badanie morfologii powierzchni stopu WE43 za pomocą SEM po 1 h w roztworze NaCl wykazało ogólną korozję powierzchni z wyraźnym występowaniem korozji lokalnej naokoło IMP (Rys. 8a), co w pełni potwierdza oczekiwania opisane w podsekcji 4.1.2. Niektóre obszary powierzchni uległy szczególnie rozwiniętej korozji, z licznymi obszarami korozji wżerowej matrycy stopu i grubą warstwą produktów korozji pokrywającą powierzchnię. Po 24 godzinach badań (Rys. 8b) cała powierzchnia stopu była pokryta grubą, nierównomierną warstwą produktów korozji z kilkoma wyraźnie widocznymi cząstkami kulistymi na górze. Analiza EDX wykazała, że jest to warstwa tlenkowo-wodorotlenkowa produktów korozji.



Rys. 8. Zdjęcia SEM powierzchni stopu WE43 po 1 (a, c) oraz 24 godzinach (b, d) badań korozyjnych w 0.05M roztworze NaCl bez (a, b) i w obecności (c, d) 100 mM inhibitora molibdenianu sodu. Na podstawie [H1]

Badanie morfologii powierzchni stopu WE43 w obecności inhibitora wykazało wyraźnie inną powierzchnię, ponieważ, prawie cała była ona pokryta warstwą ochronną

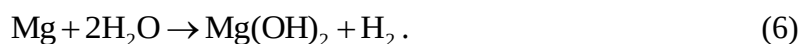
zawierającą molibden już po 1 godzinie ekspozycji (Rys. 8c). Najwyraźniej grubość warstwy na fazie macierzystej stopu wydawała się być większa niż na IMP, a zarysy pojedynczych IMP były widoczne. Pokrycie powierzchni warstwą ochronną na bazie Mo wzrosło po 24 godzinach badań, a jej morfologia była prawie jednorodna nawet na IMP (Rys. 8d). Za pomocą punktowej analizy EDX potwierdziłem, że warstwa powierzchniowa zawiera 6–35% wag. Mo. Jednak dane EDX nie pozwalają na obliczenie dokładnego względnego stosunku Mo/O w składzie warstwy powierzchniowej, ponieważ warstwa ta zawiera również uwodnione związki Mg o zmiennej stechiometrii. Dlatego, wykonując te badania potwierdziłem, że inhibitor molibdenian sodu jest w stanie utworzyć stabilną warstwę powierzchniową na powierzchni stopu WE43.

Aby zrozumieć mechanizmy korozji i jej inhibicji stopu WE43 oraz rozróżnić stany walencyjne i skład zawierających Mo związków na powierzchni stopu WE43, wykorzystałem swoje wcześniejsze doświadczenie w analizie stopów Al i zdecydowałem się na wykonanie pomiarów spektroskopii Ramana. Na podstawie analizy widm Ramana dla powierzchni poddanej działaniu roztworu chlorku sodu bez inhibitora potwierdziłem, że warstwa powierzchniowa produktów korozji składa się głównie z $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Z kolei związki molibdenu w roztworach wodnych mogą tworzyć różne kompleksy o różnych stopniach utlenienia, dlatego też analiza widm Ramana po korozji stopu WE43 w roztworach z inhibitorem molibdenianem sodu została poparta pomiarem XPS. W uzyskanych widmach Ramana analizowano głównie położenie i kształt pasma $\nu_{\text{sym}}(\text{Mo}-\text{O})$ w zakresie przesunięcia Ramana $880\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ze względu na jego wrażliwość na zmiany geometrii koordynacyjnej, długości łańcucha i stopnia hydratacji molibdenianów. Wyniki wykazały, że warstwa powierzchniowa molibdenianów składa się ze zdeformowanych uwodnionych polimolibdenianów $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, oraz monomolibdenianu MoO_4^{2-} . Zidentyfikowałem również częściową redukcję związków Mo(VI) do związków Mo(VI)–Mo(V) o mieszanej wartościowości. Zostało to poparte analizą widm w zakresie Mo 3d techniką XPS, pokazujących dwa dublety pików odpowiadających stanom elektronowym związków Mo(VI) i Mo(V) o ich względnym stosunku 1,0 : 1,1 oraz 1,0 : 2,7 po 1 i 24 godzinach ekspozycji na roztwór z inhibitorem.

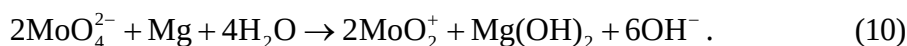
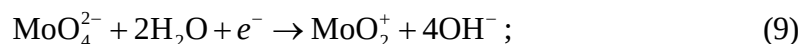
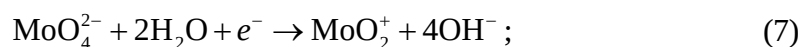
Na podstawie przeprowadzonego zestawu badań elektrochemicznych i charakteryzacji powierzchni zaproponowałem i opisałem szczegółowe mechanizmy korozji stopu WE43 i jej inhibicji przez molibdeniany w roztworze NaCl (Rys. 9) [H1]. Mechanizm inicjacji korozji na powierzchnię stopu WE43 w 0,05 M roztworze NaCl opiera się na początkowym rozpuszczeniu fazy macierzystej Mg, zwłaszcza wokół katodowych IMP, a następnie pasywacji powierzchni warstwą produktów korozji w postaci $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [H1]:



Sumarycznie, ten proces może być opisany jako:



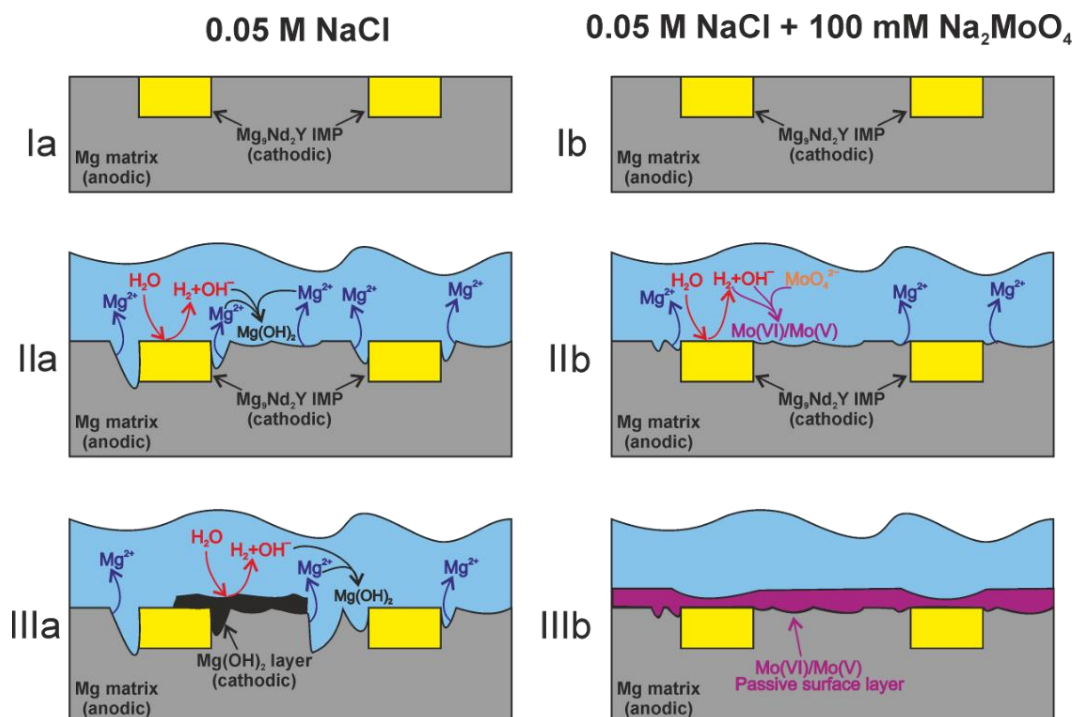
Inhibicja korozji za pomocą Na_2MoO_4 następuje poprzez początkową konkurencyjną adsorpcję anionów monomolibdenianowych na powierzchni WE43, co powoduje utworzenie warstwy ochronnej o mieszanej wartościowości Mo(VI) - Mo(V) , która zapobiega dalszemu rozwojowi korozji [H1]:



W kolejnym kroku jony MoO_2^+ reagują z OH^- w obszarze przy powierzchni granicznej, tworząc związki polimeryczne o zmiennej stechiometrii, znane jako błękity molibdenowe, lub krystaliczny tlenkowo/wodorotlenkowy związek MoO(OH)_3 . Proponowany przeze mnie mechanizm tych reakcji powierzchniowych to [H1]:



Powstałe jony H^+ mogą zostać zużyte podczas polimeryzacji monomolibdenianu. Jednocześnie proces ten przesuną równowagę chemiczną reakcji (12) w lewo, promując w ten sposób dalsze tworzenie polimolibdenianów o mieszanej wartościowości.



Rys. 9. Schematyczna ilustracja mechanizmu korozji stopu WE43 w 0,05 M roztworze NaCl (po lewej) i inhibicji korozji zapewnionej przez 100 mM roztwór molibdenianu sodu (po prawej) [H1]

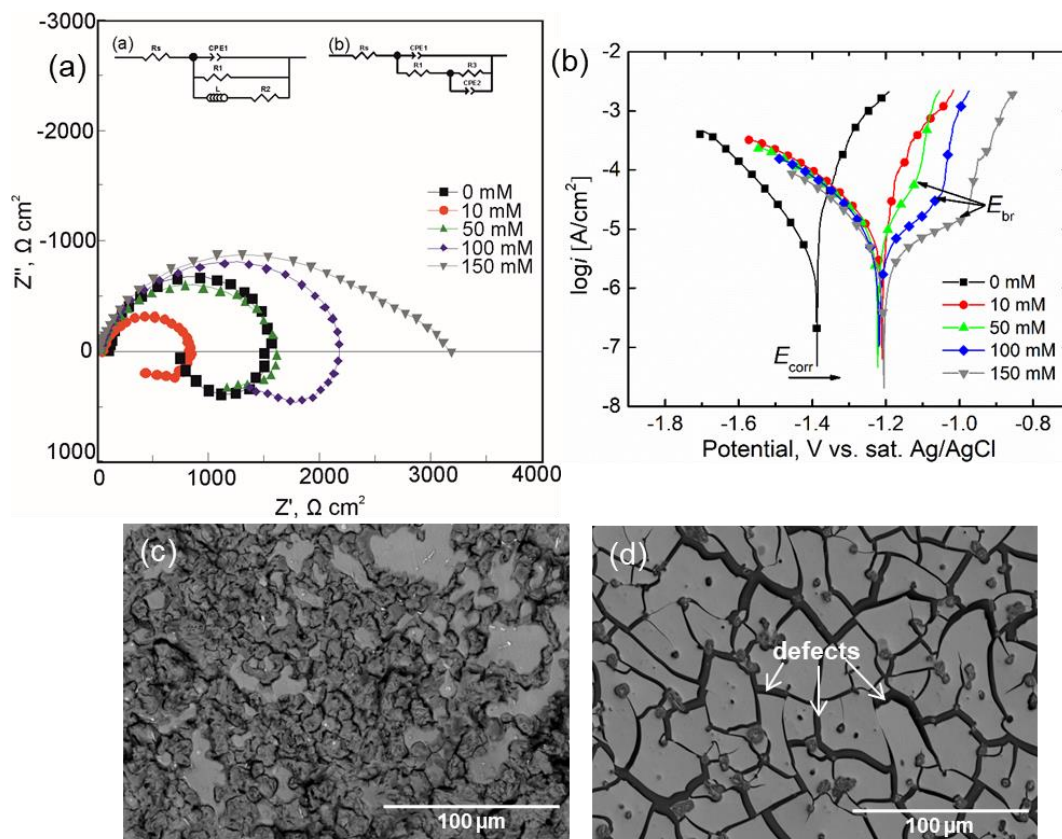
Zaproponowane przeze mnie mechanizmy zostały szeroko zaakceptowane w społeczności zajmującej się korozją, a publikacja [H1] otrzymała wiele cytowań, w tym w kilku pracach przeglądowych w prestiżowych czasopismach poświęconych ochronie antykorozyjnej stopów magnezu [46–51].

W kolejnym etapie swoich badań skupiłem uwagę na procesach korozji stopów AZ31-xLi ($x = 0; 4; 8; 12$). Na początku zbadałem mechanizmy korozji i jej inhibicji stopu AZ31 w obecności jonów molibdenianowych (publikacja [H2]) i nadmanganianowych (publikacja [H3]). Ważną cechą stopu AZ31 jest obecność Al jako pierwiastka stopowego. Jony molibdenianowe nie są dobrymi inhibitorami korozji czystego Al, ponieważ mają one względnie niską aktywność redukcyjną co utrudnia realizację utleniająco-redukcyjnego mechanizmu ochrony korozyjnej. Działanie tego inhibitora wobec stopów Al wynika głównie z interakcji z IMP [16], dlatego też, interesowało mnie pytanie, czy może on skutecznie hamować korozję stopów Mg, zawierających Al. W tym celu przeprowadziłem badania elektrochemiczne przy różnych stężeniach inhibitora w przedziale czasowym 1 h. Wstępna ocena profili OCP stopu AZ31 w 0,05 M roztworach NaCl zawierających różne stężenia jonów molibdenianowych sugerowała, że warstwa powierzchniowa inhibitora nie była stabilna nawet przy stężeniu molibdenianu 50 mM. Wyjaśnia to występowanie dwóch konkurencyjnych procesów pasywacji powierzchni z powodu adsorpcji inhibitora, i korozji z powodu adsorpcji jonów Cl^- i rozpuszczenia się fazy macierzystej stopu Mg. Tworzenie się stosunkowo stabilnej warstwy powierzchniowej inhibitora obserwowano przy stężeniach jonów molibdenianu wyższych niż 100 mM.

Przeprowadzone pomiary EIS wykazały, że kształt widm Nyquista nie jest tak złożony w porównaniu ze stopem WE43, a widma mają dwa charakterystyczne obszary. Półkola pojemnościowe przy wysokich i średnich częstotliwościach charakteryzują podwójną warstwę elektryczną i warstwę pasywną na powierzchni stopu. Pętla indukcyjna przy niskich częstotliwościach odpowiada adsorpcji naładowanych pośrednich produktów korozji na powierzchni stopu i była obserwowana we wszystkich przypadkach, z wyjątkiem roztworu zawierającego 150 mM inhibitora. Zastosowane obwody zastępcze również nie były skomplikowane (Rys. 10a) i zawierały rezystancję roztworu, rezystancję przenoszenia ładunku, element fazy stałej opisujący pojemność podwójnej warstwy, rezystancję spowodowaną ewolucją pośrednich produktów reakcji lub desorpcją adsorbatów i odpowiedź indukcyjną (jeśli była konieczna). Efektywność hamowania korozji obliczona zgodnie z równaniem (1) mieściła się w zakresie od 2 do 78% przy wzroście stężenia Na_2MoO_4 od 50 do 150 mM.

Pomiary polaryzacji potencjodynamicznej również potwierdziły wysokie wartości IE molibdenianu sodu dla stopu AZ31 (Rys. 10b). Jednak w przypadku tego stopu zastosowałem inne podejście do obliczenia wartości potencjału i gęstości prądu korozyjnego. Kinetyka procesów anodowych w przypadku stopów AZ31 nie jest w pełni kontrolowana przez przeniesienie ładunku, ale jest również zależna od właściwości utworzonej tlenkowo/wodorotlenkowej warstwy produktów korozji lub warstwy ochronnej inhibitora przy niskich nadnapięciach lub obniżenia napięcia przez opór elektrolitu (z angielskiego IR drop) przy wysokich nadnapięciach. Dlatego wartości i_{corr} zostały obliczone za pomocą ekstrapolacji gałęzi katodowych krzywych polaryzacji do E_{corr} . Obliczona wartość gęstości prądu korozyjnego w 0,05 M roztworze NaCl bez dodatku Na_2MoO_4 wyniosła $8,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Najmniejszą wartość gęstości prądu korozyjnego $4,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zaobserwowano w obecności 150 mM inhibitora. Wartości stopnia inhibitowania korozji obliczone zgodnie z równaniem (2) wahały się w zakresie 2–51% dla stężenia inhibitora odpowiednio od 50 do 150 mM. Pomiary polaryzacji potencjodynamicznej wykazały, że kinetyka i szybkość zarówno procesów anodowych, jak i katodowych w 0,05 M roztworze NaCl została zmniejszona ze względu na obecność inhibitora. Dlatego molibdenian sodu można uznać za inhibitor typu mieszanego z

przeważającym hamowaniem procesów anodowych. Wyniki badań elektrochemicznych pokazały, że efektywność ochronna molibdenianu w tym przypadku była mniejsza niż w przypadku stopu WE43, ale nadal na wysokim poziomie.

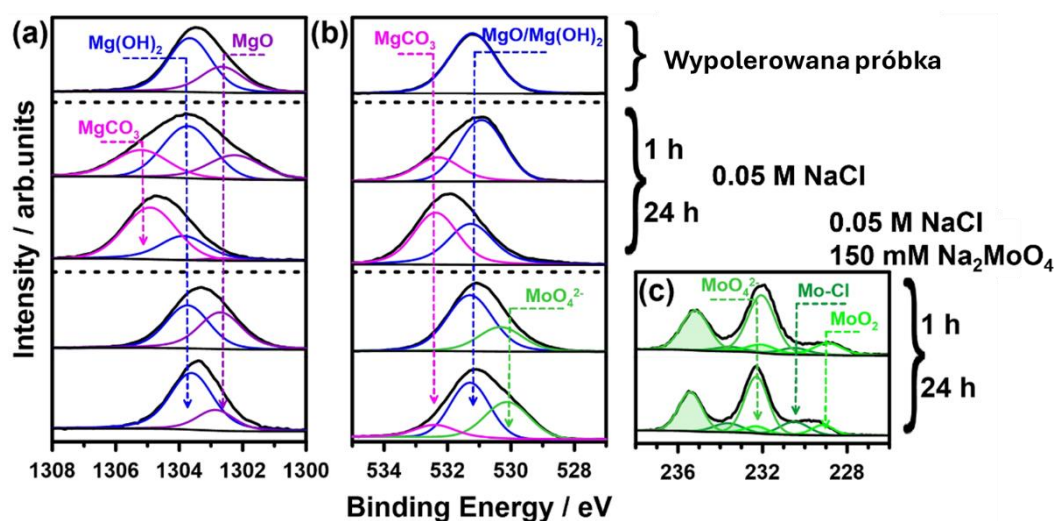


Rys. 10. Widma Nyquista pomiarów EIS (a) oraz krzywe polaryzacji potencjodynamicznej (b) w 0.05M roztworze NaCl bez i w obecności inhibitora Na_2MoO_4 o różnych stężeniach po 1 godzinie badań korozyjnych. Zdjęcia SEM powierzchni stopu AZ31 po 24 godzinach (c, d) badań korozyjnych w 0.05M roztworze NaCl bez (c) i w obecności (d) 150 mM inhibitora molibdenianu sodu. Na podstawie [H2]

Po badaniach korozyjnych, w dalszym etapie badań skupiłem się na analizie powierzchni, aby określić mechanizmy korozji i jej inhibicji dla stopu AZ31. W przypadku tego stopu wybrałem do zbadania stężenie inhibitora molibdenianu sodu 150 mM, ponieważ przy tym stężeniu osiągnięto najwyższe wartości IE . Mikrofotografie SEM powierzchni AZ31 po 24 godzinach ekspozycji na 0,05 M roztwór NaCl wykazały powstanie korozji, przy czym cała powierzchnia stopu była pokryta nierównomierną warstwą produktów korozji (Rys. 10c). Analiza powierzchni po krótszym działaniu roztworu chlorków (opublikowana w [H3]) potwierdziła lokalny charakter korozji, przy czym większość wżerów wystąpiła wokół IMP bogatych w Al ze względu na ich zachowanie katodowe. Wyniki punktowej analizy EDX wykazały, że utworzona warstwa powierzchniowa zawiera dużo chloru i składa się głównie z uwodnionych związków magnezu. Zaobserwowałem znaczącą zmianę morfologii powierzchni stopu AZ31 po badaniach w 0,05 M roztworze NaCl dodatkowo zawierającym 150 mM Na_2MoO_4 (Rys. 10d), przy czym prawie cała powierzchnia była pokryta bogatą w Mo warstwą ochronną, która także miała pęknięcia, prawdopodobnie związane z wewnętrznym naprężeniem warstwy po jej usunięciu z roztworu [52,53].

Przeanalizowałem również skład powierzchni za pomocą spektroskopii Ramana, która wykazała, że w roztworze bez dodatku inhibitora warstwa produktów korozji składa się głównie z $\text{Mg}(\text{OH})_2$ z dodatkiem węglanu magnezu, co jest dość podobne do przypadku stopu WE43. Jednak wyniki spektroskopii Ramana powierzchni stopu AZ31 po korozji w roztworze z inhibitorem molibdenianem sodu ujawniły pewne zmiany w strukturze warstw powierzchniowych. Głównymi składnikami filmu powierzchniowego były dimolibdeniany $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, z dodatkowymi pasmami Ramana od tlenków jednoskośnego MoO_2 ($\text{Mo}(\text{IV})$) i rombowego MoO_3 ($\text{Mo}(\text{VI})$) oraz krystalicznego monomolibdenianu. Powstawanie krystalicznych form molibdenu wiązałem z wydzielaniem wodoru, ponieważ wodór atomowy jest silnym środkiem redukującym [54].

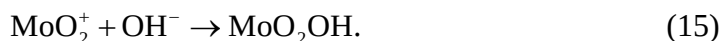
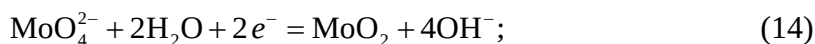
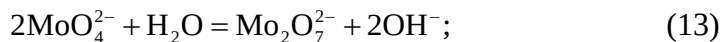
Analiza XPS o wysokiej rozdzielczości w zakresach energii odpowiadających Mg 1s, O 1s oraz Mo 3d (Rys. 11) pozwoliła na dalszą analizę chemii powierzchni. Widma XPS Mg 1s oraz O 1s stopu AZ31 po korozji w 0,05 M roztworze NaCl potwierdziły, że warstwa produktów korozji składa się z $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO oraz MgCO_3 , przy czym frakcja tego ostatniego składnika wzrasta wraz z czasem badania. Z kolei na powierzchni stopu po korozji w roztworze zawierającym dodatkowo inhibitor molibdenian sodu widma Mo 3d potwierdziły obecność związków $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{Mo}(\text{V})$ oraz $\text{Mo}(\text{IV})$. Względny stosunek tych składników wynosił 7,1 : 1,8 : 1,0 po 1 godzinie korozji i 2,0 : 7,3 : 1,0 po 24 h badań korozyjnych. Wskazuje to, że ilość związków $\text{Mo}(\text{V})$ w warstwie powierzchniowej zwiększa się z czasem. Jest to dowodem, że mechanizm inhibicji korozji ma dwa etapy.



Rys. 11. Widma szczegółowe XPS w zakresie energii wiązania (a) Mg 1s, (b) O 1s oraz (c) Mo3d na powierzchni stopu AZ31 [H2]

Wykonany zestaw pomiarów pozwolił mi zaproponować zaktualizowany mechanizm inhibicji korozji inhibitorem molibdenianem sodu dla stopu AZ31. Najważniejszą obserwacją publikacji [H2] jest to, że obecność Al w składzie stopów Mg zmniejsza stopień inhibitowania molibdenianów, co skutkuje utworzeniem cieńszej warstwy ochronnej. Jednocześnie jony molibdenianowe były nadal zdolne do zmniejszenia aktywności katodowej IMP w stopie AZ31. Ponadto zaobserwowałem, że proces redukcji molibdenianów na powierzchni stopu AZ31 przebiega nawet do powstania związków $\text{Mo}(\text{IV})$, czego nie zaobserwowałem w przypadku

stopu WE43. Proponowany przeze mnie mechanizm inhibicji korozji stopu AZ31 inhibitorem Na_2MoO_4 szczegółowo opisałem w publikacji [H2]. Jest on podobny do mechanizmu opisanego w równaniach (3)–(12) powyżej. Jednak w przypadku stopu AZ31 analiza powierzchni potwierdziła powstawanie jonów dimolibdenianu, Mo(V) i Mo(IV), które, jak proponuję, powstają w reakcjach [H2]:



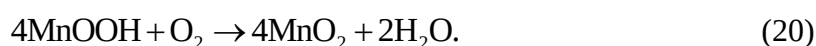
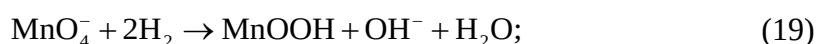
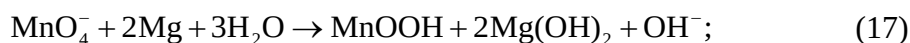
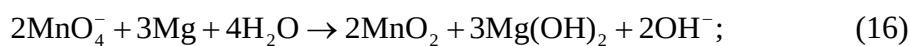
W publikacji [H3] kontynuowałem poszukiwania skutecznych inhibitorów korozji stopu AZ31 i skupiłem się na badaniu jonów nadmanganianowych. Jony nadmanganianowe są znacznie silniejszymi utleniaczami niż molibdeniany. Dlatego spodziewałem się, że mogą one szybko reagować z powierzchnią stopu AZ31, tworząc stabilną warstwę ochronną. Przeprowadzone pomiary EIS wykazały podobne do inhibitora molibdenianu sodu wyniki. Widma Nyquista miały dwie stałe czasowe, jedną o charakterze pojemnościowym i drugą o charakterze indukcyjnym. Na podstawie wykonanego dopasowania parametrów układów zastępczych otrzymałem wartości IE od 25 do 43% dla stężeń jonów nadmanganianowych w roztworze odpowiednio 50 i 150 mM. Tak niski stopień inhibitowania korozji stopu AZ31 nadmanganianem potasu w badaniach EIS był nieco nieoczekiwanym wynikiem. Dalsza analiza krzywych polaryzacji wykazała, że w małych stężeniach (10 mM) nadmanganian potasu nie zapewniał działania inhibitującego, co było zgodne z wynikami otrzymanymi dla inhibitora molibdenianu sodu w przypadku stopu AZ31 i stopu WE43. Wyjaśniłem ten efekt jedynie częściowym zabezpieczeniem aktywnych obszarów powierzchni stopu przy użyciu tak niewielkich ilości inhibitora. W wyniku tego aktywność korozyjna tych obszarów powierzchni (głównie katodowych cząstek międzymetalicznych) zostaje zahamowana, podczas gdy pozostałe obszary powierzchni pozostają aktywne, co powoduje wzrost gęstości prądu i szybkości korozji. Jednocześnie między obszarami powierzchni pokrytymi warstwą produktów korozji i/lub inhibitora mogą tworzyć się mikropary galwaniczne, co zwiększa skłonność do występowania lokalnej korozji elektrochemicznej. Z kolei w roztworach zawierających 50–150 mM inhibitora nadmanganianu zaobserwowałem znaczący spadek i_{corr} przy stopniu inhibitowania IE wynoszącym odpowiednio 72 oraz 91%. Obecność jonów nadmanganianowych również znacząco przesunęła wartości potencjału korozyjnego z $-1,44$ V w roztworze bez inhibitora do $-1,23$ V w 0,05 M NaCl zawierającym 150 mM inhibitora. Wyniki te wskazują, że inhibitor na bazie nadmanganianu może skutecznie chronić powierzchnię stopu magnezu AZ31 przed badanym środowiskiem korozyjnym.

Aby dodatkowo zbadać przyczynę niespójności wyników badań EIS i polaryzacji potencjodynamicznej, wykonałem pomiar wydzielania wodoru w czasie do 168 godzin. Wyniki potwierdziły wysoki stopień inhibicji jonów nadmanganianowych, przy czym wartości IE były wyższe niż 90% dla wszystkich badanych stężeń inhibitora. Główną przyczyną tak istotnej różnicy w wartościach IE obliczonych na podstawie danych EIS i innych metod badawczych jest niestacjonarność układu podczas pomiarów EIS. Ten aspekt będzie głównym celem moich dalszych badań, opisanych w publikacjach [H4, H5].

Analiza powierzchni stopu AZ31 po badaniach korozyjnych w 0,05 M roztworze NaCl wykazała, że w obecności 150 mM jonów nadmanganianu powierzchnia stopu AZ31 jest

pokryta prawie jednolitą warstwą ochronną bez widocznych obszarów korozji. Przy analizie ilościowej składu powierzchniowego warstwy ochronnej wziąłem pod uwagę, że Mn jest jednym ze składników stopu AZ31. Analiza EDX potwierdziła, że zawartość wagowa manganu w składzie warstw powierzchniowych znacznie wzrosła po korozji w roztworach z inhibitorem. Najbardziej zauważalną różnicę zaobserwowałem dla obszarów IMP po 5 i 30 minutach badań, co sugeruje, że nadmanganian oddziałuje głównie z katodowymi IMP, tłumiąc ich aktywność elektrochemiczną. W tym przypadku gwałtowny spadek zawartości glinu w warstwie powierzchniowej w porównaniu do próbek poddanych korozji w 0,05 M roztworze NaCl wskazuje na dominującą adsorpcję jonów nadmanganianu na powierzchni katodowych IMP zawierających glin, co prowadzi do ekranowania glinu przez utworzone warstwy zawierające mangan. Po 1 i 24 godzinach ekspozycji nie było możliwe zidentyfikowanie IMP pod utworzoną warstwą ochronną zawierającą Mn. Pozwoliło to stwierdzić, że nadmanganian ma wyższą skuteczność w tłumieniu aktywności katodowej IMP niż inhibitor molibdenianowy. Analiza widm spektroskopii Ramana powierzchni stopu AZ31 uzyskanych po 1 godzinie korozji w 0,05 M roztworze NaCl zawierający dodatkowo 150 mM nadmanganianu potasu wskazała na obecność na powierzchni tlenku manganu γ - MnO_2 oraz MnOOH , natomiast po 24 godzinach ekspozycji w roztworach zawierających nadmanganian w widmie Ramana zaobserwowano pasma przypisane jedynie związkom Mn(IV). Aby przeanalizować możliwy skład chemiczny związków manganu w roztworach wodnych, wykorzystałem oprogramowanie Medusa [55] do obliczenia wykresów E -pH oraz specjacji równowagowej przy OCP $-1,22$ V, który zarejestrowano w badaniach korozyjnych. Ustalono, że przy pH powyżej ok. 8, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ jest jedynym przewidywalnym związkiem Mn w takim roztworze, podczas gdy przy niższych pH może tworzyć się kilka rozpuszczalnych związków. Należy jednak pamiętać, że obliczone wykresy przedstawiają warunki równowagi, podczas gdy badany układ tylko dąży do tej równowagi. Dlatego też obliczenia teoretyczne i obserwacje eksperymentalne dowodzą tworzenia się tlenkowo-wodorotlenkowej warstwy ochronnej Mn(IV).

W wyniku tych badań zaproponowałem i szczegółowo opisałem mechanizmy korozji stopu AZ31 i jej inhibicji przez jony nadmanganianowe w roztworze chlorku sodu, które są schematycznie pokazane na Rys. 12 [H3]. Stop magnezu AZ31 w 0,05 M roztworze NaCl ulega głównie korozji lokalnej na granicy faz Mg-matryca|katodowe IMP, co prowadzi do alkalizacji roztworu w obszarze przypowierzchniowym, częściowego oderwania faz międzymetalicznych od powierzchni stopu i rozpuszczenia składników. W obecności wystarczającej ilości inhibitora KMnO_4 w środowisku korozyjnym, mechanizm inhibicji korozji obejmuje etap adsorpcji jonów inhibitora na powierzchni katodowych IMP, redukcję do związków manganu(III, IV) MnO_2 i MnOOH z utworzeniem ciągłej warstwy ochronnej, składającej się głównie z wodorotlenku magnezu i tlenku manganu(IV). Mechanizm w roztworach inhibitowanych można podsumować następująco:



elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (DEIS), która została opisana w publikacjach [H4]–[H7]. Technika ta została początkowo opracowana na Politechnice Gdańskiej [56–59], a pracownicy tego zespołu (Prof. Jacek Ryl) na początku byli zaangażowani w optymalizację warunków pomiarowych dla stopów Mg (w skali czasowej, moją pierwszą publikacją na temat DEIS jest [H6], omówiona w podrozdziale 4.1.4). Moje zainteresowanie tą techniką wynikało też z bardzo owocnej współpracy z tą grupą. Technika DEIS umożliwia otrzymywanie w czasie jednego okresu najmniejszej częstotliwości widm impedancji za pomocą wielosinusoidalnego sygnału perturbacyjnego, zamiast klasycznego podejścia EIS „częstotliwość po częstotliwości”. Zakres najniższych częstotliwości pomiaru techniką DEIS jest zwykle ograniczony do okresu ok. 1 Hz, dlatego też podejście to bardziej odzwierciedla dynamikę badanego procesu i stara się przezwyciężyć problem stacjonarności.

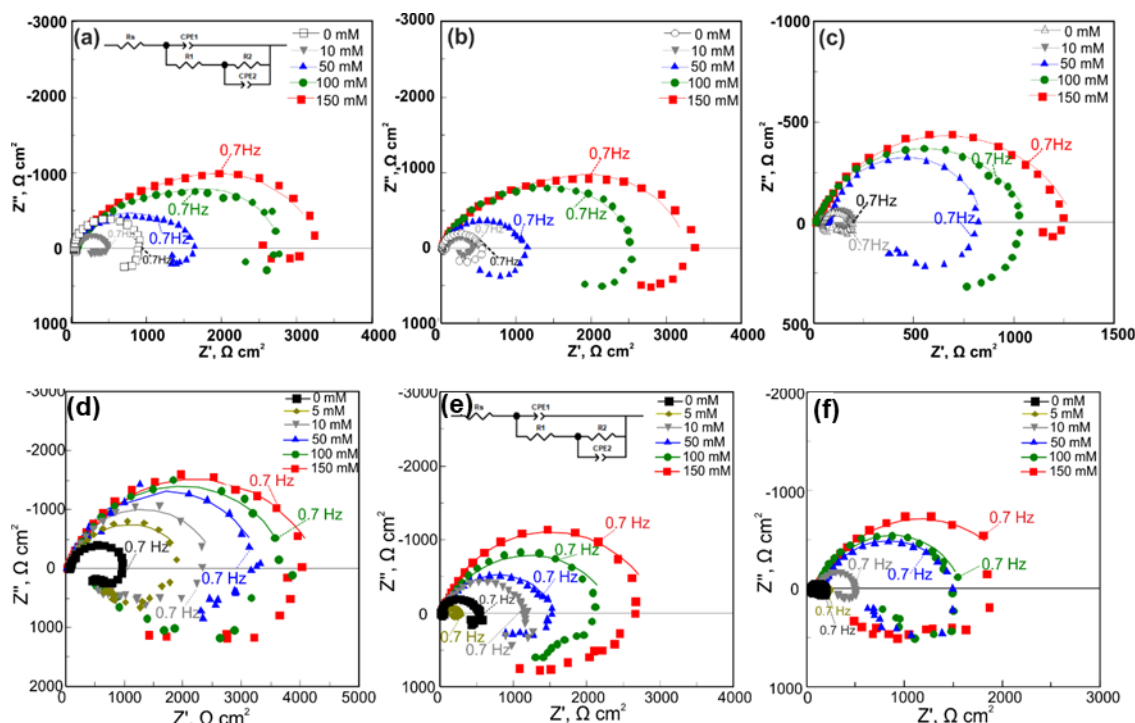
Kolejne prace z cyklu habilitacyjnego poświęcone są badaniom skuteczności inhibicji stopów Mg AZ31-xLi ($x = 4, 8, 12$) jonami molibdenianowymi (publikacja [H4]) i nadmanganianowymi (publikacja [H5]) w zależności od ilości inhibitora w medium korozyjnym, ze szczególnym uwzględnieniem analizy powierzchni po korozji oraz porównania klasycznych danych spektroskopii impedancyjnej EIS z danymi monitorowania wieloczęstotliwościowego DEIS.

Na początku przeanalizowałem zmianę w czasie pH i OCP stopów AZ31-xLi ($x = 4, 8, 12$) w roztworach zawierających ilości inhibitorów podobne do poprzednich badań (0–150 mM). Zaobserwowano wyraźny wzrost pH w czasie wraz ze wzrostem ilości Li w stopach, co jest związane z inicjacją procesu korozji i tendencją stopów do korozji [60]. Po 1000 s korozji stopów AZ31-4Li, AZ31-8Li i AZ31-12Li w 0,05 M roztworach NaCl bez inhibitora, wartości pH wzrosły odpowiednio do 7,2, 7,7 i 9,2. Wprowadzenie Na_2MoO_4 do 0,05 M roztworu NaCl zwiększyło początkowe pH roztworu, ponieważ kwas molibdenowy jest słabym kwasem ($\text{pK}_a = 6$), a jego sole ulegają hydrolizie w roztworach wodnych. Wartość pH szybko wzrastała w obecności 10 i 50 mM inhibitora molibdenianu sodu, co sugeruje aktywację procesu korozji w czasie. Z kolei przy wyższych stężeniach molibdenianu w roztworze, pH pozostawało dość stabilne w czasie [H4]. Podobne tendencje zaobserwowano w obecności inhibitora nadmanganianu potasu [H5]. Zmiany OCP wykazywały podobne tendencje. Najniższe wartości OCP zaobserwowano w 0,05 M roztworze NaCl bez inhibitorów.

Ocena kinetyki procesów elektrochemicznych na podstawie pomiarów polaryzacji potencjodynamicznej stopów AZ31-xLi w badanych roztworach (Rys. 13) wykazała wysokie szybkości korozji wszystkich stopów w przypadku braku inhibitorów, z wartościami i_{corr} wynoszącymi $2,09 \times 10^{-5}$, $7,08 \times 10^{-5}$ oraz $1,47 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ odpowiednio dla stopów AZ31-4Li, AZ31-8Li i AZ31-12Li. Co ciekawe, wzrost wartości E_{corr} jest zwykle związany z hamowaniem kinetyki anodowej i wzrostem odporności na korozję. Jednak w tym przypadku nastąpił wzrost wartości i_{corr} prawie o rząd wielkości. Ta niespójność została wyjaśniona wzrostem prądu katodowego wraz ze wzrostem ilości Li w stopie i tak zwanym zjawiskiem aktywacji katodowej, obserwowanym w trakcie korozji stopów Mg [36,61,62]. W 0,05 M roztworach NaCl zawierających inhibitory, zależności polaryzacyjne wykazały istotną zmianę kinetyki procesów anodowych i katodowych. Obliczone wartości i_{corr} przy niskich stężeniach inhibitorów (10 mM Na_2MoO_4 lub 5 mM KMnO_4) wzrosły dla wszystkich badanych stopów. Przy wyższych stężeniach zaobserwowano wyraźny spadek i_{corr} . Najwyższe wartości IE

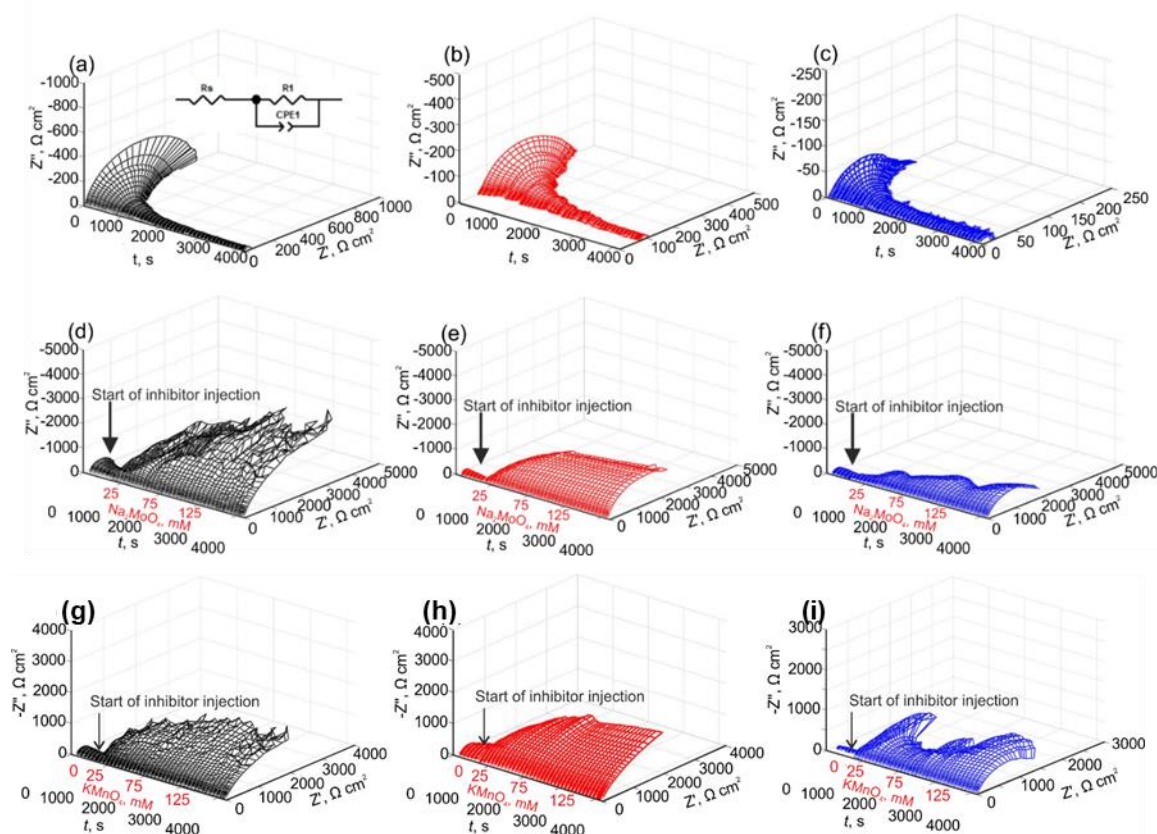
obliczone za pomocą równania (2) wyniosły 89–97% oraz 91–94% w roztworach zawierających odpowiednio 100 lub 150 mM inhibitora molibdenianu sodu lub nadmanganianu potasu.

Jednakże, jak wspomniano powyżej, w publikacjach [H4], [H5] zwróciłem szczególną uwagę na opracowanie nowatorskiego podejścia do pomiaru i analizy danych impedancyjnych stopów Mg. Początkowo przeprowadzony został zestaw klasycznych pomiarów EIS, a uzyskane widma miały typowy, opisany wcześniej, kształt (Rys. 13). Niemniej jednak, zaproponowałem inne podejście do interpretacji danych EIS, biorąc pod uwagę ograniczenia techniki EIS, szczególnie w obszarze niskich częstotliwości, spowodowane niestacjonarnością badanego układu. Ilościowa ocena stopnia inhibicji na podstawie danych EIS w publikacjach [H1]–[H3] opierała się na wartościach oporu polaryzacyjnego R_p . W tym przypadku zaproponowałem obliczenie IE na podstawie rezystancji przeniesienia ładunku, R_{ct} , określonej jako wartość impedancji, gdy $Z'' \rightarrow 0$, oraz wartości rezystancji warstwy powierzchniowej, R_1 , przy czym ta ostatnia jest później wykorzystywana w interpretacji danych DEIS. We wszystkich badanych warunkach klasyczny pomiar EIS wyraźnie wykazał pętle indukcyjne w obszarze niskich częstotliwości w reprezentacji Nyquista, wykazując dużą różnicę między wartościami impedancji opartymi na R_{ct} i R_p . Aby prawidłowo uwzględnić parametry obwodu zastępczego i błąd dopasowania klasycznych pomiarów EIS, część indukcyjna została wykluczona z dopasowania widma. Zastosowany obwód zastępczy zawierał R_1 jako rezystancję powierzchniową warstwy tlenku/wodorotlenku lub warstwy ochronnej (inhibitora) [63–66], CPE1 jako odpowiedź pojemnościową tej warstwy [53,63,66,67], R_2 jako rezystancję przenoszenia ładunku i CPE2 jako stały element fazowy opisujący warstwę podwójną [28,67]. Najwyższe wartości IE zaobserwowałem w roztworach zawierających 150 mM inhibitorów i były one porównywalne ze sobą.



Rys. 13. Widma Nyquista klasycznych pomiarów EIS w 0,05 M roztworach NaCl w obecności inhibitora Na_2MoO_4 (a–b) oraz KMnO_4 (d–f). We wszystkich widmach symbole odpowiadają danym eksperymentów a linie pokazują wyniki dopasowania układem zastępczym dla stopów AZ31-4Li (a, d), AZ31-8Li (b, e), oraz AZ31-12Li (c, f). Na podstawie [H4], [H5]

W kolejnym etapie wykonano dynamiczne pomiary DEIS w zakresie częstotliwości 22000–0,7 Hz przez 1 godzinę. Pomiary wykonano w trybie galwanostaticznym przy $i_{DC} = 0$, odpowiadającym warunkom potencjału obwodu otwartego. Czas pomiaru każdego widma zależy od najniższej zastosowanej częstotliwości (0,7 Hz), a OCP jest mierzony w sposób ciągły, co pozwala na pomiar odpowiedzi impedancyjnej w warunkach quasi-stacjonarnych. Podejście DEIS pozwala zatem na otrzymanie „mapy” widm impedancji w czasie, co znacznie rozszerza możliwości analizy procesów korozyjnych. Odpowiedź impedancyjna wszystkich stopów w 0,05 M roztworze NaCl bez inhibitora wykazała podobne cechy (Rys. 14). Wszystkie uzyskane widma wykazały jedno półkoło pojemnościowe z wyraźną pętlą indukcyjną, nawet dla sygnału DEIS. W porównaniu z klasycznymi pomiarami EIS, ta odpowiedź indukcyjna wyraźnie pochodzi od zjonizowanych pośrednich związków powstałych podczas korozji badanych stopów. Na podstawie porównania widm DEIS uzyskanych w tych samych okresach czasowych, stop z mniejszą zawartością Li charakteryzował się większą odpornością na korozję. W przypadku wszystkich stopów promienie widm DEIS zmniejszały się wraz z czasem zanurzenia, co wskazuje na wysoką szybkość korozji i słabą odporność utworzonych warstw powierzchniowych produktów korozji. Po 2000 s promienie i kształt widm są porównywalne dla wszystkich stopów, co sugeruje, że na powierzchni utworzyła się warstwa produktów korozji, która do pewnego stopnia kontroluje szybkość korozji.



Rys. 14. Widma Nyquista pomiarów DEIS dla stopów AZ31-4Li (a, d, g), AZ31-8Li (b, e, h), oraz AZ31-12Li (c, f, i) w 0.05 M roztworach NaCl bez (a–c) i przy stopniowo zwiększanej ilości inhibitora Na_2MoO_4 (d–f) oraz KMnO_4 (g–i). Układ zastępczy dla analizy widm przedstawiono na (a). Na podstawie [H4], [H5]

Dodatkową cechą metody DEIS jest możliwość oceny skuteczności inhibitora nie przy jednym określonym stężeniu, ale w pewnym zakresie stężeń poprzez rejestrację odpowiedzi impedancyjnej badanego układu przy ciągłym dodawaniu stężonego roztworu inhibitora za pomocą pompy perystaltycznej. Zastosowanie inhibitorów molibdenianowych lub nadmanganianowych znacząco zwiększyło promienie widm DEIS wszystkich badanych stopów (Rys. 14d–i). Porównanie widm uzyskanych w warunkach bez i przy dodaniu inhibitorów potwierdziło, że zawartość Li w stopach AZ31-xLi ma istotny wpływ na wartości stopnia inhibicji korozji. Największy początkowy wzrost wartości impedancji zaobserwowano dla stopu AZ31-4Li. Dalszy wzrost stężenia inhibitorów powoduje monotoniczny wzrost wartości impedancji, przy czym jego intensywność maleje w rzędzie AZ31-4Li → AZ31-8Li → AZ31-12Li. Niemniej jednak obydwa inhibitory wykazały wysoką skuteczność.

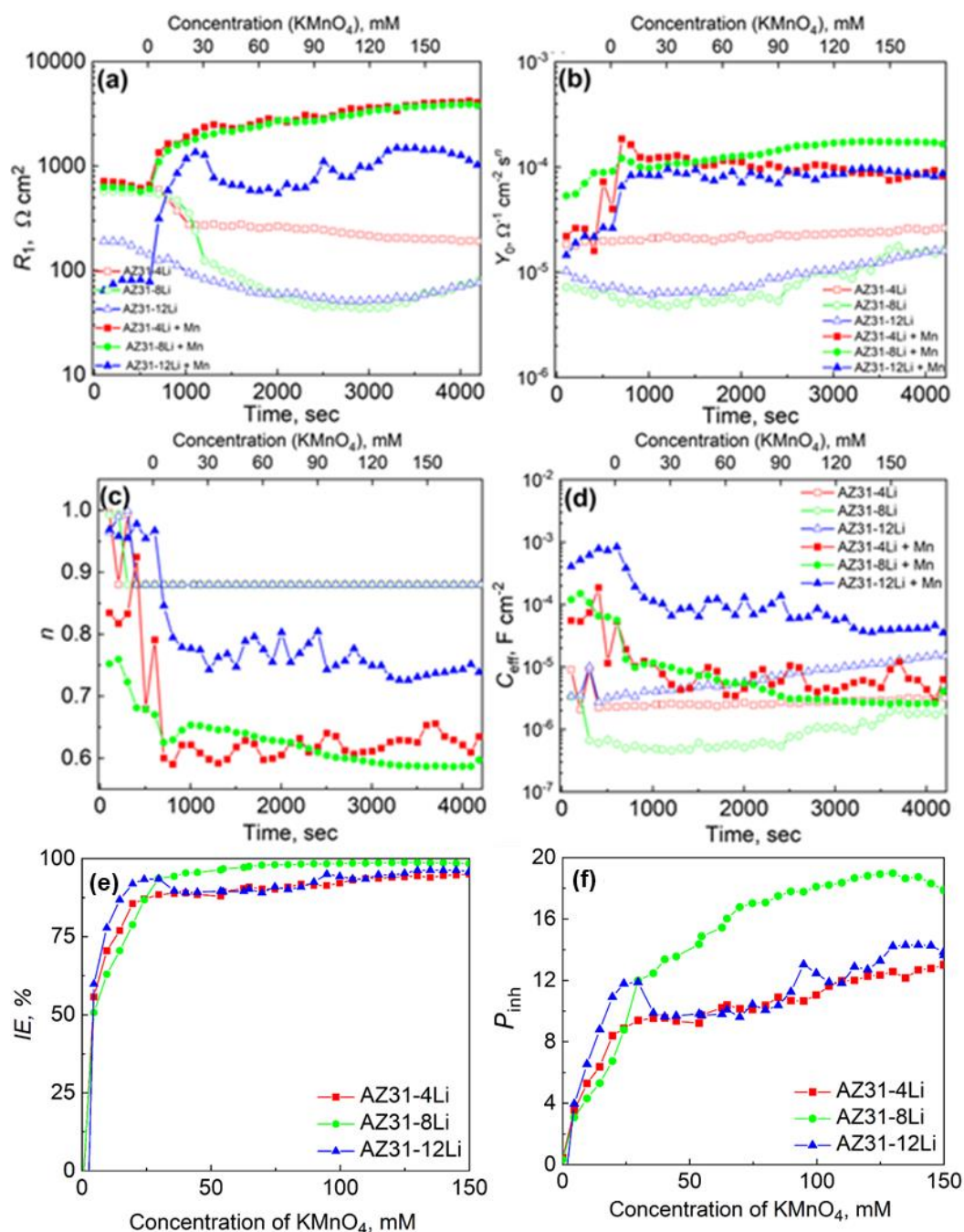
Zestaw parametrów elektrochemicznych, które można typowo obliczyć na podstawie proponowanego podejścia DEIS, można zilustrować na przykładzie inhibitora nadmanganianowego, co pokazano na Rys. 15 [H5]. Użycie techniki DEIS pozwoliło na dynamiczne monitorowanie parametrów obwodu równoważnego, w szczególności rezystancji powierzchniowej warstwy tlenku/wodorotlenku lub warstwy ochronnej oraz pojemności efektywnej C_{eff} [68]. Ponieważ szybkość dostarczania inhibitora do badanego układu była znana i stała, obliczone parametry widm DEIS w roztworach z inhibitorami i bez nich zostały odniesione do chwilowych stężeń inhibitorów w danym punkcie czasowym. Pozwoliło to na obliczenie stopnia inhibitowania IE na podstawie danych DEIS przy użyciu równania (1). W tym przypadku obliczyłem również dodatkowy parametr zwany mocą inhibicji, P_{inh} , który jest zdefiniowany jako [69,70]:

$$P_{inh} = 10 \log \left(\frac{R}{R^0} \right). \quad (21)$$

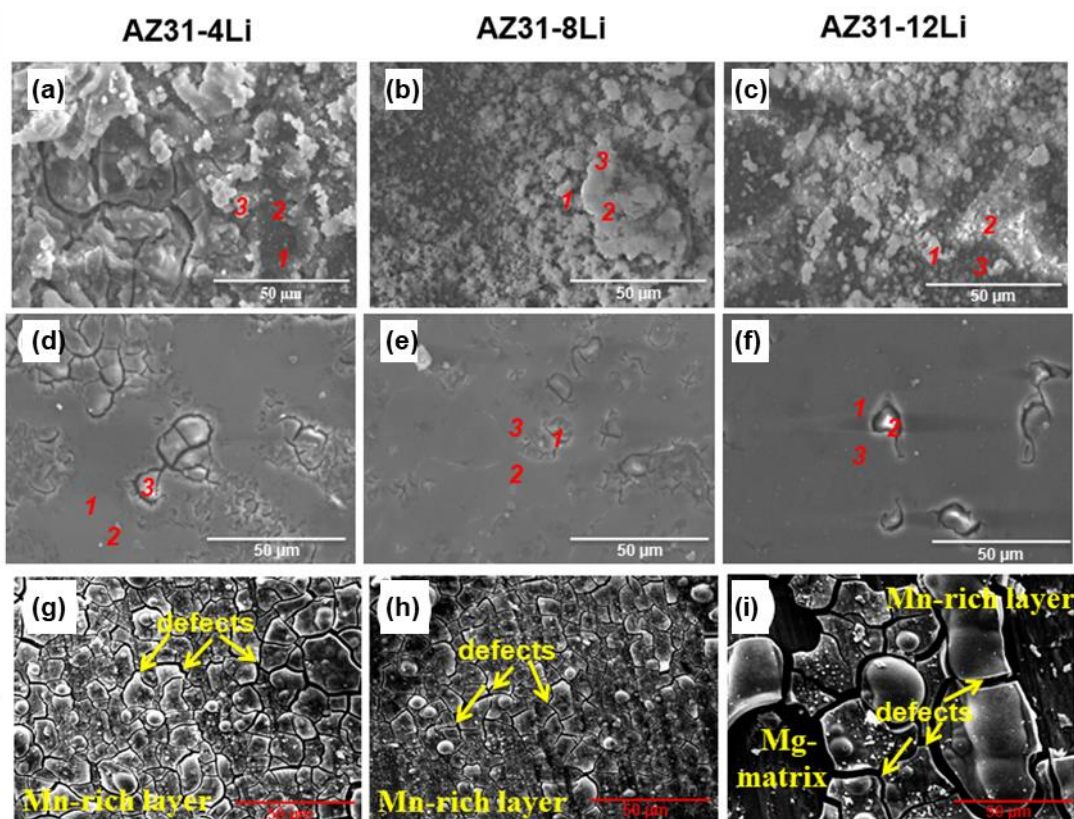
Zastosowanie P_{inh} jest przydatne w celu dokładniejszej analizy działania inhibitora z powodu pewnej bezwładności parametru IE , szczególnie przy jego wysokich wartościach, co jest również wyraźnie widoczne na Rys. 15g. Uzyskane zależności IE i P_{inh} od stężenia inhibitorów w badanych roztworach mogą być wykorzystane do wyboru optymalnych przedziałów stężeń inhibitorów, co jest ważnym aspektem dla potencjalnych zastosowań praktycznych. Zastosowanie techniki DEIS do szybkiego badania skuteczności inhibitora w zależności od jego stężenia w badanym roztworze otwiera również nowe spojrzenie na paradygmat „jedno stężenie – jeden inhibitor”, który jest często stosowany w przyjętym modelu organizacji publikacji naukowych w środowisku korozyjnym.

W kolejnym kroku, w oparciu o dokładną charakteryzację stopów AZ31-xLi po badaniach korozyjnych, zaproponowałem ich mechanizmy korozji i inhibicji, biorąc pod uwagę rolę Li jako pierwiastka stopowego. Na podstawie analizy morfologii powierzchni stopów AZ31-xLi po korozji w 0,05 M roztworze chlorku sodu przez 5 min, 1 i 24 godzinę (Rys. 16), zauważyłem, że początkowym etapem procesu korozji jest selektywna korozja fazy β -Li jako fazy anodowej stopów zawierających 8 i 12% Li, co było oczekiwane na podstawie moich wyników SKPFM (Rys. 5). Po 1 godzinie korozji wszystkie stopy uległy ogólnej korozji macierzystych faz stopów. Jednocześnie odnotowano lokalną korozję wokół IMP zawierających Al i Mn. Obszary wokół miejsc silnej korozji lokalnej były pokryte warstwą produktów korozji. Powierzchnia matrycy stopów była również pokryta warstwą produktów korozji, a uszkodzenia korozyjne zwiększały się wraz ze wzrostem zawartości Li w stopie.

Struktura tej warstwy różni się nieco w zależności od zawartości Li ze względu na różny skład fazowy stopów i utworzone warstwy produktów korozji. Dodatkowo w przypadku stopu AZ31-8Li zaobserwowano obecność korozji nitkowej, która występowała na granicach faz α -Mg i β -Li. W obecności zarówno molibdenianów jak i nadmanganianów, morfologia powierzchni wszystkich badanych stopów była zupełnie inna, bez wyraźnych obszarów korozji lokalnej (Rys. 16). Tworzenie się warstw ochronnych zawierających Mo i Mn było wyraźnie widoczne na powierzchni wszystkich stopów. Jednak na powierzchni stopu AZ31-12Li zaobserwowałem nieliczne obszary lokalnej korozji wokół IMP, co wynika z wyższej reaktywności tego stopu.



Rys. 15. Dynamika zmiany parametrów obwodu zastępczego widm DEIS w 0,05 M NaCl bez i z inhibitorem nadmanganianem potasu. Górne osie x odnoszą się do profilu stężenia inhibitora w roztworach dla wypełnionych symboli. Wyniki obliczeń IE (e) i mocy inhibicji (f). Na podstawie [H5]



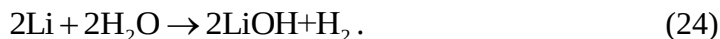
Rys. 16. Morfologia powierzchni stopów AZ31-xLi po 24 godzinach korozji w 0,05 M roztworze chlorku sodu bez inhibitorów (a-c) i w obecności 150 mM jonów molibdenianowych (d-f) lub nadmanganianowych (g-i). Na podstawie [H4], [H5]

Badania spektroskopii Ramana i XPS powierzchni po korozji w 0,05 M roztworach NaCl bez inhibitora potwierdziły, że warstwy powierzchniowe produktów korozji zawierają $\text{Mg}(\text{OH})_2$, węglany magnezu i litu. W przypadku roztworów zawierających inhibitory, interakcja inhibitora molibdenianu sodu z powierzchnią nieuchronnie prowadzi do powstania warstwy powierzchniowej zawierającej związku Mo na różnych stopniach utlenienia. Badania potwierdziły, że ochronne warstwy składają się z uwodnionego tlenku molibdenu(VI), $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, związków polioksomolibdenianowych lub tlenków MoO_x , dimolibdenianów i tlenku Mo(IV) MoO_2 . Udział tlenków Mo(VI) na powierzchni wszystkich stopów jest najwyższy i w przypadku stopów AZ31-4Li i AZ31-8Li i osiąga około 12 at.%, a następnie spada do 5,3 at.% dla stopu AZ31-12Li. Udział związków Mo(V) i Mo(IV) w warstwach powierzchniowych był mniej zależny od zawartości litu [H4]. W przypadku inhibitora nadmanganianu potasu widma Ramana i XPS wykazały, że warstwa ochronna składa się z tlenku Mn(IV) MnO_2 [H5].

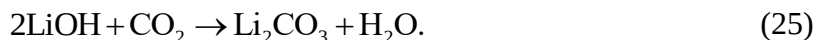
Na podstawie analizy uzyskanych wyników udowodniłem, że mechanizm korozji stopów AZ31-xLi ($x = 4, 8, 12\%$ wag.) głównie obejmuje schemat opisany w równaniach (3)–(6). Jednakże Li odgrywał istotną rolę w początkowych etapach procesu korozji ze względu na jego selektywne rozpuszczanie z faz macierzystych i IMP analizowanych stopów. Zaproponowałem następujący schemat procesu [H4, H5]:



z ogólną reakcją:



Rozpuszczalność wodorotlenku litu jest dość wysoka, a w naturalnie napowietrzonych roztworach produkty korozji mogą dalej reagować z rozpuszczonym dwutlenkiem węgla, tworząc stabilne węglanowe warstwy powierzchniowe w procesie:



Jednocześnie mechanizmy inhibicji korozji zapewniane przez jony nadmanganianowe i molibdenianowe były w obu przypadkach podobne do szczegółowo wyjaśnionych powyżej. Dlatego główną nowością naukową i postępem w dziedzinie badań korozyjnych stopów Mg przedstawionym w publikacjach [H4, H5] było zaproponowanie i eksperymentalne potwierdzenie zastosowania techniki DEIS w przypadku badania korozji stopów Mg w 0,05 M roztworach NaCl.

4.1.4. Korozja wybranych stopów Mg i jej inhibicja w płynie Hanksa.

Pomimo powszechnego zastosowania przemysłowego, stopy Mg są coraz szerzej badane jako potencjalne materiały do zastosowań biomedycznych, zwłaszcza w projektowaniu biodegradowalnych materiałów implantacyjnych. Chociaż potencjał zastosowania stopów Mg w urządzeniach biomedycznych jest oczywisty, kontrola szybkości biodegradacji stopów Mg, a także jej dokładne i rzetelne monitorowanie, nadal stanowią wyzwanie [71]. Przed rozpoczęciem testów *in vivo*, należy najpierw przeprowadzić dokładną analizę biodegradacji w warunkach *in vitro*. Metody stosowane do oceny odporności stopów Mg na korozję *in vitro* można zasadniczo podzielić na dwie grupy: nieelektrochemiczne (utrata masy, wydzielanie wodoru, monitorowanie pH) i elektrochemiczne (techniki polaryzacyjne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna). Badania utraty masy, zmiany pH oraz wydzielania wodoru mogą być przydatne do oceny długotrwałego procesu degradacji. Wśród technik elektrochemicznych preferowane są pomiary impedancji, ponieważ charakteryzują one interfejs elektroda/elektrolit przy niskich nad napięciach i są nieniszczące. Mogą one być również stosowane w dłuższych okresach biodegradacji do analizy poszczególnych warstw na powierzchni stopów Mg i badania powstawania produktów korozji lub warstw pasywacyjnych. Jeśli chodzi o biodegradację, pomiary polaryzacyjne oferują istotne informacje kinetyczne, ale nie są skuteczne w badaniach długoterminowych.

W kolejnych publikacjach cyklu habilitacyjnego [H6]–[H8] skupiłem się na badaniu procesów korozyjnych stopów WE43 i AZ31 w płynie Hanksa, który jest powszechnie stosowanym medium do *in vitro* symulacji warunków w organizmie człowieka. Jego skład wynosił, g/L: NaCl – 8,0; KCl – 0,2; CaCl₂ – 0,14; MgSO₄·7H₂O – 0,1; MgCl₂·6H₂O – 0,1; Na₂HPO₄·2H₂O – 0,06; KH₂PO₄ – 0,06; NaHCO₃ – 0,35; oraz D-glukoza – 1,0.

W publikacji [H6] skupiłem się głównie na badaniach techniką DEIS, atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzaniem plazmowym (ICP-OES) oraz dodatkowej charakteryzacji powierzchni w celu określenia mechanizmów korozji *in vitro* stopów WE43 i AZ31. Pionierska publikacja proponująca wykorzystanie techniki DEIS do monitorowania korozji stopów Mg, była koordynowana przeze mnie wspólnie z Prof. dr hab. inż. Jackiem Rylem z Politechniki Gdańskiej, ekspertem w tej dziedzinie. W przypadku badań *in vitro* symulacja początkowej fazy degradacji potencjalnej powierzchni implantu po operacji jest

bardzo istotna, ponieważ może powodować największe problemy z odrzuceniem implantu lub infekcje. Monitorowanie DEIS korozji tych stopów w płynie Hanksa przeprowadzałem w sposób ciągły przez 12 godzin. Ten przedział czasowy został zoptymalizowany na podstawie moich badań w celu zrozumienia początkowych etapów mechanizmów korozji *in vitro* badanych stopów Mg. Uzyskane widma DEIS przedstawiłem w kształcie map półkul impedancyjnych. Co ważne, pomiary DEIS wykazały odwrotną tendencję zmian wartości rezystancji przeniesienia ładunku w czasie dla stopów AZ31 i WE43 w płynie Hanksa w porównaniu do roztworów NaCl. Wartości R_{ct} stopniowo wzrastały w czasie, ze względu na różniący się skład warstw powierzchniowych tworzących się na powierzchni w procesie korozji w tych mediach. W przypadku stopu WE43, przy dłuższych czasach badań, widma wykazały również pojawienie się drugiej stałej czasowej, która w tym przypadku została przypisana dodatkowemu etapowi w mechanizmie korozji, wymagającemu dalszej analizy. Jednak we wstępnej analizie wszystkie uzyskane dane zostały dopasowane do obwodu zastępczego z jedną stałą czasową (na przykład pokazanego na Rys. 14a). Wyniki dopasowania wykazały prawie 4-krotny wzrost wartości R_{ct} w trakcie 12-godzinnych badań korozyjnych.

Badania DEIS zostały poddane dalszej analizie metodą rozkładu czasów relaksacji DRT, której użyłem jako narzędzia do badań kinetyki niestacjonarnych procesów korozji stopów Mg w mediach biologicznych. Była to pierwsza opisana w literaturze próba analizy DRT korozji stopów Mg w warunkach *in vitro*. W przypadku złożonych systemów elektrochemicznych, w których podczas badań mogą zachodzić dodatkowe procesy, transformacja danych impedancji do domeny τ przy użyciu funkcji rozkładu czasów relaksacji jest przydatna w wykrywaniu charakterystycznego rozkładu typowych czasów badań impedancji. Zależność pomiędzy widmem impedancyjnym $Z(\omega)$ a funkcją rozkładu czasów relaksacji $\gamma(\tau)$ została obliczona jako:

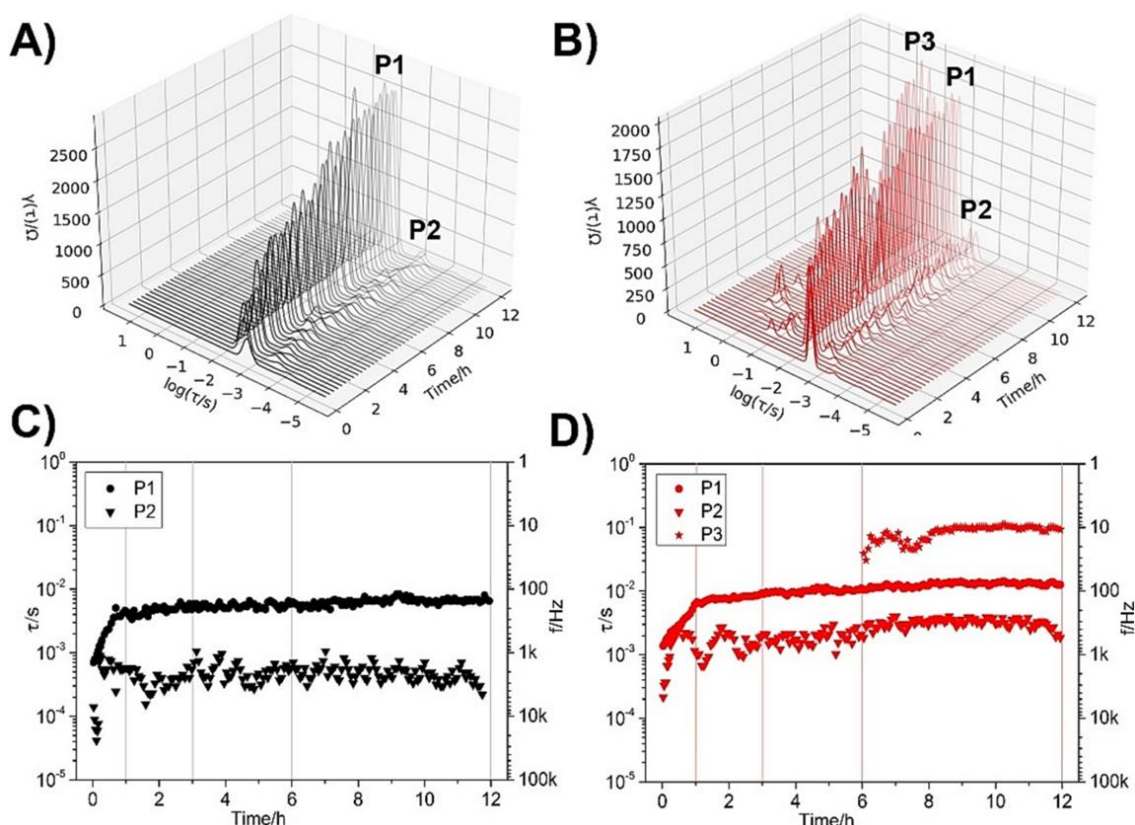
$$Z(\omega) = R_0 + R_p \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau, \quad (26)$$

gdzie R_0 jest częścią omową oporu polaryzacyjnego R_p , $\gamma(\tau)$ jest funkcją znormalizowaną.

Metoda DRT może być stosowana dla wszystkich układów, które spełniają wymagania liniowości w pomiarach spektroskopii impedancyjnej. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w postaci widm (Rys. 17), pokazujących rozkład czasów relaksacji, przy czym każdy pik w funkcji $\gamma(\tau)$ reprezentuje jeden z procesów elektrochemicznych, a położenie maksimum pików związane jest ze stałą czasową procesu $\tau = RC$ i obszarem piku, odpowiadającym jego rezystancji. Takie podejście pozwala na dokładniejszą analizę zachodzących zjawisk korozyjnych, a w szczególności dostarcza szczegółowych informacji dotyczących liczby procesów elektrochemicznych i ich trendów w mechanizmach korozji badanych stopów Mg.

W przypadku stopu AZ31 początkowo zaobserwowałem tylko jeden dominujący proces (P1). Po 10–15 minutach korozji tego stopu Mg w płynie Hanksa na widmach DRT można wydzielić drugi proces (P2). Rezystancja procesu P1 stanowi ponad 90% całkowitej rezystancji układu, podczas gdy proces P2 stanowi mniej niż 10% całkowitej rezystancji. W przypadku stopu WE43 obserwowałem podobne zachowanie przez pierwsze 6 godzin korozji, po czym w zakresie niższych częstotliwości pojawił się dodatkowy proces elektrochemiczny (P3). Pojawienie się dodatkowego procesu w analizie DRT nakłada się z momentem, w którym

wartość parametru n tradycyjnej analizy impedancji zaczyna się drastycznie zmieniać, wskazując na zainicjowanie dodatkowego procesu w mechanizmie korozji.



Rys. 17. Widma DRT (a, b) oraz rozkład stałych czasu dla wyszczególnionych procesów w analizie DRT (c, d) na podstawie widm DEIS stopów AZ31 (a, c) oraz WE43 (b, d). Na podstawie [H6]

W kolejnym kroku przeanalizowałem uzyskane dane w celu określenia roli zidentyfikowanych procesów w mechanizmie korozji stopów AZ31 i WE43 w płynie Hanksa. Na początku jedynym zaobserwowanym procesem w układzie był proces P1, który również dominował w odpowiedzi impedancyjnej w kolejnych krokach. Parametr ten przypisano korozji fazy macierzystej Mg podczas korozji badanych stopów Mg. Z kolei proces P2 był niewidoczny w pierwszych minutach korozji, a później miał znacznie mniejszą intensywność. W związku z tym proces ten przypisano powstaniu powierzchniowej warstwy ochronnej produktów korozji w postaci $MgO/Mg(OH)_2$ i fosforanów, co dodatkowo potwierdziły wyniki badań EDX i XPS. Identyfikacja procesu P3 obserwowanego w widmach DRT stopu WE43 potrzebowała dodatkowej analizy. Zasadniczo, obserwowane różnice pomiędzy widmami DRT badanych stopów są w dużej mierze związane z różnicą w ich składzie i mikrostrukturze. Zaproponowałem, że proces P3 może opisywać dodatkowy krok w mechanizmie korozji stopu WE43, albo procesowi pasywacji/repasywacji jego powierzchni. Proces P2, przypisany osadzaniu warstwy MgO , jest dominującym procesem powierzchniowym związanym z jej pasywacją. Na tej podstawie założyłem, że każdy proces bezpośrednio związany z pasywacją powierzchni ze względu na obecność innych pierwiastków stopowych w mikrostrukturze stopu WE43 będzie miał intensywność i czas relaksacji porównywalne lub niższe niż w przypadku procesu P2. Porównanie intensywności między procesami P1, P2 i P3 wykazało, że proces P2 ma najniższą odporność, podczas gdy intensywności procesów P1 i P3 są porównywalne.

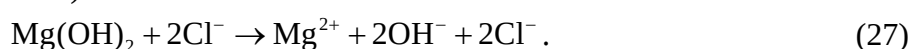
Dlatego uznałem za uzasadnione założenie, że proces P3 ma taki sam charakter jak proces P1, tj. opisuje pewien proces korozji. Na podstawie analizy literatury przedmiotu [72–74] zaproponowałem, że jest on związany z korozją nitkową lub międzykrystaliczną. Dodatkowe badania SEM przeprowadzone po 1 i 24 godzinach korozji w płynie Hanksa w pełni potwierdziły to założenie, z wyraźną identyfikacją korozji nitkowej. Ta korozja zachodzi w miejscach aktywnych katodowo, którymi są IMP (opisane w sekcji 4.1.2), a następnie rozprzestrzenia się wzdłuż strefy agregacji jonów Cl^- . Jest ona ściśle skorelowana ze stężeniem Zr.

Chemia powierzchni stopów AZ31 i WE43 po badaniach korozyjnych w płynie Hanksa została również przeanalizowana technikami XPS i EDX i wykazała, że warstwa produktów korozji składa się z tlenków i/lub wodorotlenków Mg ze znacznym udziałem fosforanów i węglanów wapnia i magnezu, wytrąconych na powierzchni ze względu na skład środowiska korozyjnego.

Wykonany zestaw pomiarów pozwolił mi zaproponować i szczegółowo opisać mechanizm korozji stopów magnezu AZ31 i WE43 w płynie Hanksa oraz skorelować wyniki DRT z propagacją korozji powierzchni. Schematyczne ilustracje proponowanych mechanizmów korozji pokazano na Rys. 18. Zasadniczo, przeprowadzone eksperymenty wykazały, że korozja (biodegradacja) stopów Mg AZ31 i WE43 w płynie Hanksa przebiega według podobnych schematów jak w roztworach NaCl (rozdział 4.1.3) z pewnymi wyraźnymi różnicami na późniejszych etapach. Sekwencja lokalnych zdarzeń korozyjnych zachodzi w wyniku powstania par galwanicznych między IMP i matrycą stopu oraz interakcjami powierzchni stopu z medium korozyjnym. W pierwszym etapie (Rys. 18 IIa i IIb) zachodzi korozja fazy macierzystej Mg obu badanych stopów. Mechanizm tego procesu jest taki sam jak przedstawiony w równaniach (3, 4). Atak korozyjny inicjuje się na całej powierzchni stopu i składa się z ogólnej korozji fazy macierzystej Mg i lokalnej korozji na interfejsie matryca-IMP w wyniku powstania par galwanicznych. Intensywność procesu lokalnej korozji zależy od aktywności katodowej każdego IMP. W przypadku stopu WE43 katodowe IMP mają większy rozmiar i frakcję powierzchniową, co sugeruje większy lokalny atak korozyjny. W miarę postępu korozji uwalnianie Mg^{2+} do środowiska korozyjnego prowadzi do wytrącania się głównie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na powierzchni warstwy pasywnej. (Rys. 18 IIIa i IIIb, równania (5, 6)).

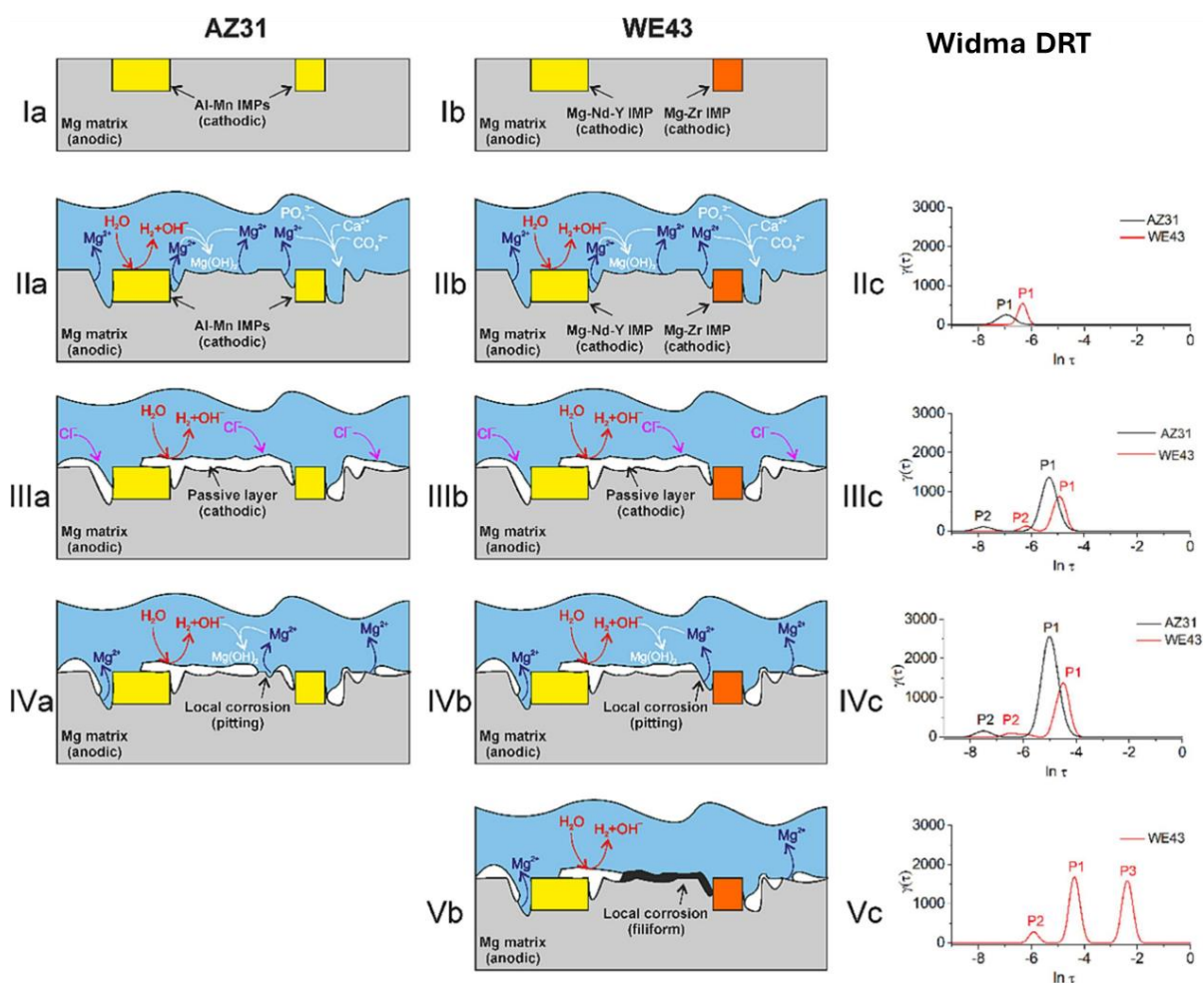
Jednocześnie następuje wytrącanie jonów magnezu w postaci fosforanów i węglanów magnezu, co potwierdza analiza XPS. Z kolei jony Ca^{2+} ze środowiska korozyjnego oddziałują z jonami wodorotlenkowymi uwalnianymi w procesie korozji. Tworzą one nierozpuszczalne sole amorficzne i skutecznie hamują proces korozji. Tworzenie się powierzchniowej warstwy ochronnej jest również widoczne w danych analizy DRT poprzez występowanie dominującego procesu P2 (Rys. 18 IIIc), którego rezystancja wzrasta wraz z upływem czasu.

W tym momencie względna szybkość korozji stopów Mg AZ31 i WE43 maleje. Jednak obecność jonów chlorkowych w środowisku korozyjnym powoduje przekształcenie nierozpuszczalnego $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w rozpuszczalny chlorek magnezu i rozwój lokalnej korozji wżerowej (Rys. 18 IVa i IVb):



Proces ten skutkuje powstawaniem głębokich wżerów na powierzchni stopów AZ31 i WE43, obserwowanych podczas badań powierzchniowych. W przypadku stopu WE43 proces korozji miał jeszcze jeden etap. Lokalna korozja tego stopu nie zatrzymuje się na etapie

wzrósł, ale postępuje dalej wraz z występowaniem powierzchniowych obszarów korozji nitkowej (Rys. 18 Vb). W widmach DEIS korozja nitkowa pojawia się jako dyspersja częstotliwościowa pojemności ze względu na jej zlokalizowany charakter, podczas gdy analiza DRT wykazała występowanie trzeciego procesu, P3 (Rys. 18 Vc).



Rys. 18. Schematyczna ilustracja mechanizmu korozji stopu AZ31 (po lewej) i WE43 (po środku) w płynie Hanksa oraz odpowiadająca im analiza DRT (po prawej) [H6]

W kolejnej publikacji [H7] rozszerzyłem swoje badania procesów korozyjnych stopów AZ31 i WE43 w płynie Hanksa o analizę ochrony inhibicyjnej przez rozpuszczalne molibdeniany, które już wcześniej zostały oznaczone jako bardzo skuteczne inhibitory w środowisku NaCl. Związki molibdenu mogą być wykorzystywane jako biokompatybilne i biodegradowalne materiały do zastosowań medycznych. Degradacja metalicznego Mo przebiega poprzez tworzenie powierzchniowych tlenków Mo(IV, V i VI), które są następnie rozpuszczane w organizmie człowieka. Dlatego też, zasadniczo, chemia powierzchniowa procesu degradacji jest podobna do mechanizmów inhibicji, które zidentyfikowałem w podrozdziale 4.1.3. Z tych powodów molibdeniany można uznać za możliwą alternatywę dla trwałych powierzchniowych powłok ochronnych stopów Mg. Jednak tak wysokie stężenia inhibitorów nie mogą być wykorzystywane w rzeczywistych układach biomedycznych. Dlatego też motywacją do przeprowadzenia tych badań było opracowanie nowego wiarygodnego podejścia do oceny *in vitro* działania inhibitora dla stopów Mg. Publikacja ta koncentruje się na zastosowaniu techniki DEIS do monitorowania przez 12 godzin korozji

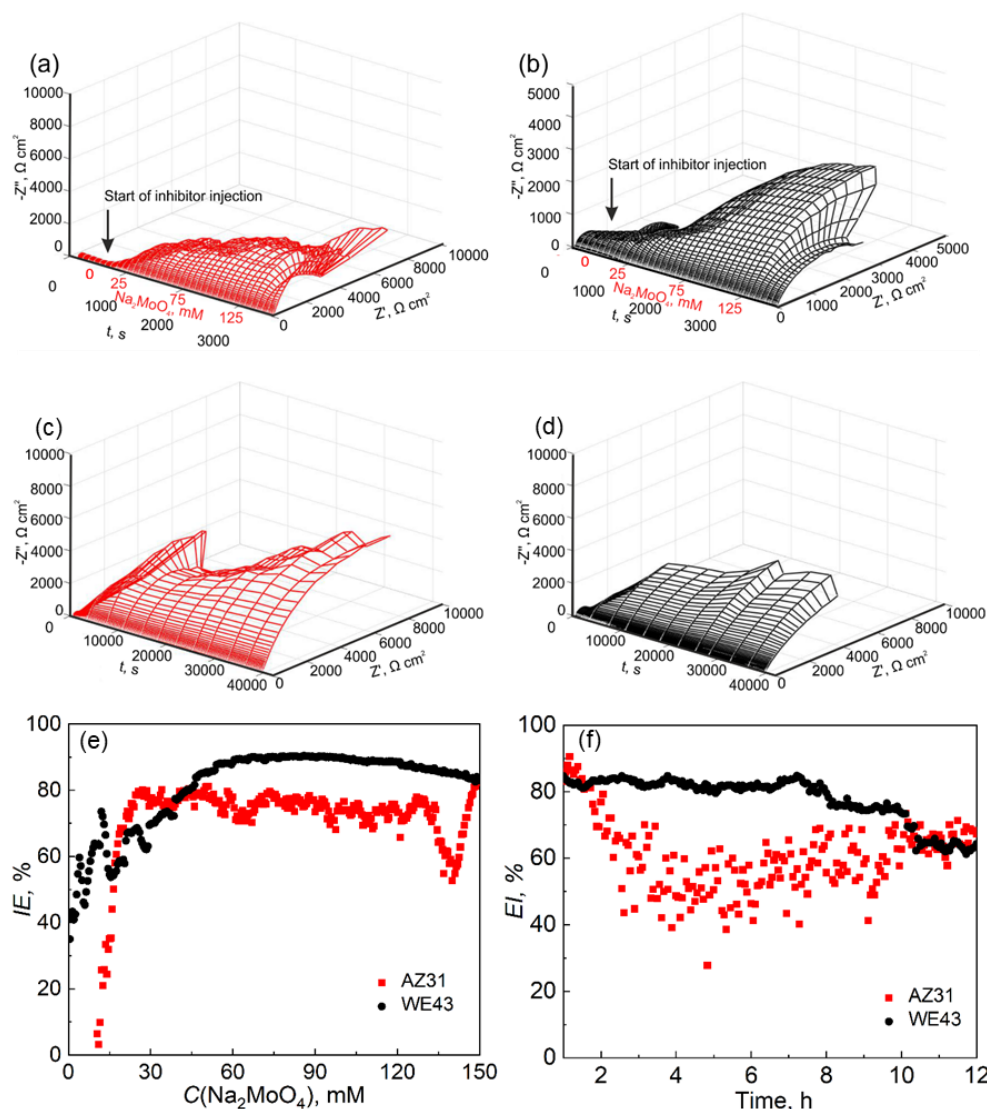
stopów AZ31 i WE43 w płynie Hanksa zawierającym jony molibdenianowe. W pierwszej godzinie badań oceniono zależne od stężenia profile skuteczności inhibitora, a następnie w 11 godzinnych pomiarach analizowano procesy korozji przy najwyższym stężeniu inhibitora (150 mM). Dane opublikowane w [H6] zostały wykorzystane jako odniesienie.

Badania rozpocząłem jednogodzinowym pomiarem DEIS stopów AZ31 i WE43 w płynie Hanksa zawierającym różne stężenia molibdenianu sodu. W każdym punkcie pomiaru widma Nyquista miały charakterystyczny kształt rozproszonych półkoli pojemnościowych, podobne do wyników w roztworach NaCl (Rys. 19). Tendencja zmian kształtu widm wraz ze stężeniem inhibitora była podobna do wyników w roztworach NaCl. Zastosowany obwód zastępczy zawierał jedną stałą czasową. Na podstawie wartości obliczonych C_{eff} oszacowałem grubość utworzonych powierzchniowych warstw ochronnych tlenków Mg i Mo. Grubość tych warstw (w założeniu na MgO) w roztworze bez inhibitora wyniosła ok. 8–10 nm. W roztworach z inhibitorem grubości tych warstw (w założeniu na MgO i MoO₃) mieściły się w zakresie ok. 20–35 nm. Obliczone wartości rezystancji warstwy powierzchniowej zostały wykorzystane do obliczenia profili *IE* (Rys. 19e). Obliczone wartości *IE* stopniowo rosły wraz ze wzrostem stężenia inhibitora, przy czym najwyższe wartości stopnia inhibitowania wahały się w zakresie 80–90% i były wyższe dla stopu WE43 przy stężeniach inhibitora molibdenianu sodu powyżej 45 mM. Odnotowałem też spadek wartości *IE*, szczególnie dla stopu AZ31, przy stężeniach molibdenianu sodu zbliżających się do 150 mM. Takie zachowanie prawdopodobnie wynika z nadmiernej grubości utworzonej warstwy inhibitora, co może powodować mikropęknięcia (obserwowane później na obrazach SEM) i rozwarstwienie się powstałej warstwy ochronnej.

Ponadto, skupiłem się na długoterminowych (12 godzinowych) pomiarach DEIS, na tych samych próbkach po tym, jak końcowe stężenie inhibitora molibdenianu sodu osiągnęło 150 mM. Badania zostały przeprowadzone w płynie Hanksa (Rys. 19c, d). Znaczący spadek promienia widm impedancji zaobserwowałem dla stopu AZ31 po ok. 3 godzinach badań, podczas gdy dla stopu WE43 odnotowałem tylko niewielki spadek po 10 godzinach badań. Wartości *IE* dla stopu AZ31, pokazane na Rys. 19f, zmniejszały się wraz z upływem czasu i oscylowały w zakresie 40–60%, podczas gdy dla stopu WE43 stopień inhibicji był znacznie bardziej stabilny i utrzymywał się na poziomie około 80% przez ok. 7 godzin, po czym spadł do ok. 60%. Analiza widm impedancyjnych i wartości *IE* długoterminowych badań korozyjnych pozwoliła stwierdzić, że stopień inhibitowania zapewniony przez molibdenian sodu pozostaje wysokim, a inhibitor ten oferuje bardzo konkurencyjny mechanizm ochrony przed korozją. Jednocześnie wyniki te potwierdzają ogólnie niższy poziom zdolności ochronnej molibdenianów w przypadku, gdy w składzie stopów Mg jest obecny Al.

W kolejnym kroku, zgodnie z już opracowaną metodologią, zostały przeprowadzone pomiary SEM, EDX oraz XPS po 1 i 24 godzinach badań korozyjnych stopów AZ31 i WE43 w płynie Hanksa zawierającym 150 mM molibdenianu sodu. Analiza morfologii powierzchni stopu AZ31 ujawniła powstanie cienkiej warstwy inhibitora bez widocznych mikropęknięć, podczas gdy dla stopu WE43 morfologia powierzchni była wyraźnie inna i prawie cała powierzchnia była pokryta warstwą pasywną zawierającą Mo już po 1 godzinie badań (Rys. 20). Po 24 godzinach badań stan powierzchni pozostał bez widocznych zmian. Wykorzystałem badania XPS do analizy składu powierzchniowych warstw ochronnych. Dla związków zawierających Mo wyniki wykazały złożony skład chemiczny z dwoma głównymi składnikami (związki Mo(V)-Mo(VI)) w przypadku stopu WE43, podczas gdy stop AZ31 miał

dodatkowo trzeci składnik (mieszane związki Mo(V)-Mo(VI)) po 24 godzinach badań korozyjnych. Względny stosunek związków Mo(VI)/Mo(V) na powierzchni wynosił około 11,5/1 i 4/1 odpowiednio dla stopów AZ31 i WE43. Nie zaobserwowałem związków Mo(IV).

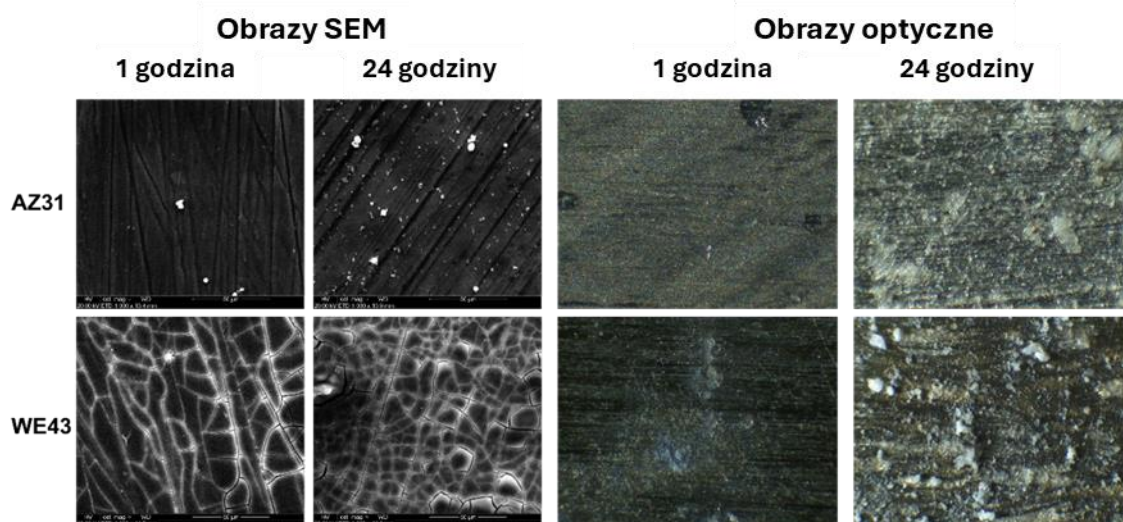


Rys. 19. Zmiana w czasie widm DEIS stopów AZ31 (a, c) i WE43 (b, d) Mg w funkcji stężenia inhibitora molibdenianu sodu w płynie Hanksa podczas 1 godzinowego eksperymentu (a, b) z obliczonym stopniem inhibitowania (e) oraz w funkcji czasu korozji w płynie Hanksa zawierającym 150 mM inhibitora molibdenianu sodu (c, d) z obliczonym stopniem inhibitowania (f). Na podstawie [H7]

Jako podsumowanie badań przeprowadzonych w publikacji [H7], zaproponowałem i opisałem mechanizm inhibicji korozji stopów AZ31 i WE43 przez molibdenian sodu w płynie Hanksa. Zasadniczo, najważniejszą obserwacją był spadek zdolności ochronnej po dłuższej ekspozycji na korozję. Chemia procesu inhibicji jest podobna do wcześniej opisanych przypadków i opiera się na tworzeniu warstwy o mieszanej wartościowości poprzez redukcję jonów monomolibdenianowych.

W ostatniej publikacji cyklu habilitacyjnego [H8] skupiłem się na nieco innym podejściu do *in vitro* inhibicji i kontroli biodegradacji stopów Mg i szczegółowo zbadałem

korozję stopu WE43 z naniesionymi warstwami konwersyjnymi fosforanów wapnia (CaP) w połączeniu z polimerowymi warstwami kwasu polimlekowego (PLA). Ponieważ najbardziej efektywnym wykorzystaniem jonów fosforanowych w ochronie przed korozją jest tworzenie powłok konwersyjnych, zdecydowałem się uzyskać takie powłoki w kwaśnych roztworach zawierających, mol/L: H_3PO_4 – 0,2; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,2 oraz NaOH do pH 3. Powłoki PLA zostały osadzone na powierzchni stopu WE43 (próbki określane jako PLA) oraz na powierzchni po fosforanowaniu CaP (próbki określane jako CaP-PLA). Osadzanie przeprowadzono metodą pionowego zanurzenia w roztworze zawierającym 5% PLA rozpuszczonego w trichlorometanie. W tej pracy zbadałem również wypolerowany stop WE43 jako referencję.

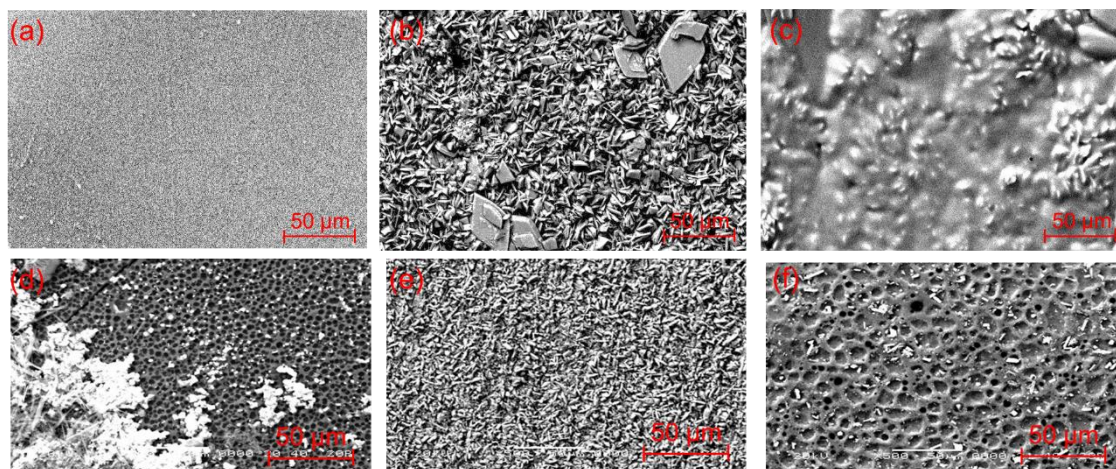


Rys. 20. Morfologia powierzchni stopów AZ31 oraz WE43 po 1 i 24 godzinach korozji w płynie Hanksa zawierającym 150 mM inhibitora Na_2MoO_4 [H7]

Modyfikacja powierzchni stopu WE43 w roztworze PLA spowodowała powstanie jednolitej warstwy powierzchniowej bez widocznych pęknięć lub mikrodefektów (Rys. 21a). Osadzona warstwa CaP (Rys. 21b) charakteryzowała się gęstą drobnoziarnistą strukturą krystaliczną z małymi kryształami wraz z kilkoma rozproszonymi gruboziarnistymi kryształami o długości do około 50 μm . Cała powierzchnia była pokryta warstwą, a podczas analizy nie wykryto żadnych widocznych defektów. Powłoka CaP-PLA otrzymana w procesie dwuetapowym miała strukturę dwuwarstwową z dolną warstwą CaP i górną warstwą PLA (Rys. 21c). Górna warstwa PLA w pełni pokrywała dolną warstwę CaP z jedynie kilkoma widocznymi miejscami, w których kryształy warstwy CaP wystawały przez górną powłokę polimerową.

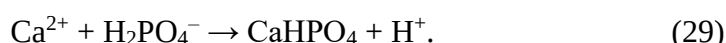
Analiza XRD próbek CaP i CaP-PLA wykazała obecność bezwodnych (monetyt, karta ICDD # 00-003-0398) i dwuwodnych (brushyt, karta ICDD # 00-011-0293) faz CaHPO_4 . W przypadku pojedynczej warstwy CaP obliczenie stosunku krystalicznej części powłoki do jej całkowitej frakcji wykazało stopień krystaliczności 52,6%. Skład otrzymanych powłok zbadano również technikami spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz XPS. Wyniki sugerują większą ilość grup CH_3 PLA na powierzchni próbek CaP-PLA (zwiększona intensywność pasm FTIR przy 2850 i 2928 cm^{-1}) i mniejszą ilość grup C=O (zmniejszona intensywność pasma

FTIR przy 1755 cm^{-1}) w porównaniu do pojedynczej warstwy PLA. Sugeruje to różne mechanizmy adhezji PLA do powierzchni stopu WE43 i powierzchni pokrytej warstwą CaP.



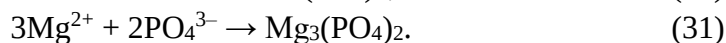
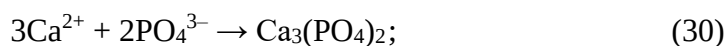
Rys. 21. Morfologia powierzchni warstw PLA (a, d), CaP (b, e), oraz CaP-PLA (c, f) na stopie WE43 przed (a–c) oraz po (d–f) 14 dniach korozji w płynie Hanksa. Na podstawie [H8]

W celu zaproponowania mechanizmu osadzania powłok fosforanowych CaP, wyniki eksperymentalne wsparłem również obliczeniami teoretycznymi w oprogramowaniu Medusa. Wykresy stężeniowy i frakcyjne wykazały, że rozpuszczalne jony $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ fosforanowe będą dominować w zakresie pH do ok. 3,2. W zakresie pH od ok. 2,9 do ok. 6,2 nierozpuszczalny uwodniony fosforan wapnia $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jest najbardziej oczekiwanym związkiem. W warunkach zbliżonych do obojętnych możliwe jest też powstanie związku $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Ponieważ w obliczeniach uwzględniono również jony Mg^{2+} , można spodziewać się niewielkiej frakcji jonów $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ w zakresie pH do 6,5 oraz $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ począwszy od pH około 5,6. Na podstawie przeprowadzonej charakteryzacji utworzonych powłok CaP, ich osadzanie można opisać schematem:



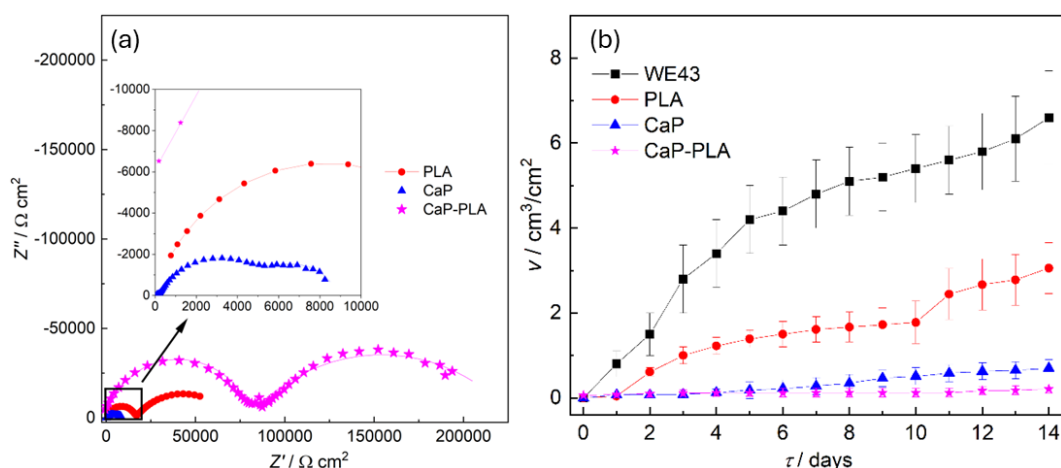
Biorąc pod uwagę stałe iloczynu rozpuszczalności, K_{sp} , CaHPO_4 (2.7×10^{-7}), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.6×10^{-7}) [75], oraz MgHPO_4 (1.2×10^{-3}) [76] utworzona powłoka zawiera tylko fosforany wapnia.

Pozostałe jony H_2PO_4^- mogą również reagować z OH^- , tworząc jony HPO_4^{2-} , a następnie PO_4^{3-} , które mogą tworzyć nierozpuszczalne sole $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oraz $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$:



W opisanych dalej badaniach korozyjnych wykorzystałem klasyczną spektroskopię EIS oraz długoterminowe badania wydzielania wodoru i monitorowania pH. Wykresy EIS Nyquista wszystkich otrzymanych powłok wykazały obecność dwóch stałych czasowych w postaci zniekształconych półkoli bez obszaru indukcyjnego, przy czym najwyższe wartości rezystancji powierzchniowej i przenoszenia ładunku uzyskano w przypadku podwójnych warstw CaP-PLA (Rys. 22a). W porównaniu do niemodyfikowanego stopu WE43, opór polaryzacyjny wzrósł około 53–1400 razy w zależności od zaproponowanego schematu modyfikacji. Tak wysoka

elastyczność w regulacji szybkości korozji, uzyskana dzięki zastosowaniu różnych zaproponowanych strategii ochronnych, stwarza szerokie możliwości projektowania złożonych struktur powierzchniowych na stopach magnezu, charakteryzujących się kontrolowanymi początkowymi szybkościami degradacji. Wyniki pomiarów wydzielania wodoru (Rys. 22b) w płynie Hanksa przez 14 dni wykazały, że objętość uwolnionego gazu w przypadku stopu WE43 stopniowo wzrastała. Po 5 dniach szybkość uwalniania wodoru nieznacznie spadła, co może być oznaką częściowej pasywacji powierzchni przez produkty korozji. W przypadku próbek poddanych obróbce objętość wydzielonego wodoru znacznie się zmniejszyła. W przypadku powłok CaP i CaP-PLA w ciągu 14 dni badań prawie nie zaobserwowano wydzielania się wodoru. Wskazuje to na wysoką zdolność ochronną utworzonych powłok. Wydzielenie wodoru jest możliwe, gdy powierzchnia stopu jest w kontakcie z płynem Hanksa ze względu na reakcję (6). W przypadku pojedynczej warstwy PLA, jej degradacja powoduje szybki kontakt podłoża Mg z roztworem. W przypadku warstwy CaP-PLA, wydzielenie wodoru zostało zainicjowane dopiero po degradacji zarówno warstwy PLA, jak i CaP. Wyjaśnia to mechanizm zwiększonej odporności na korozję.

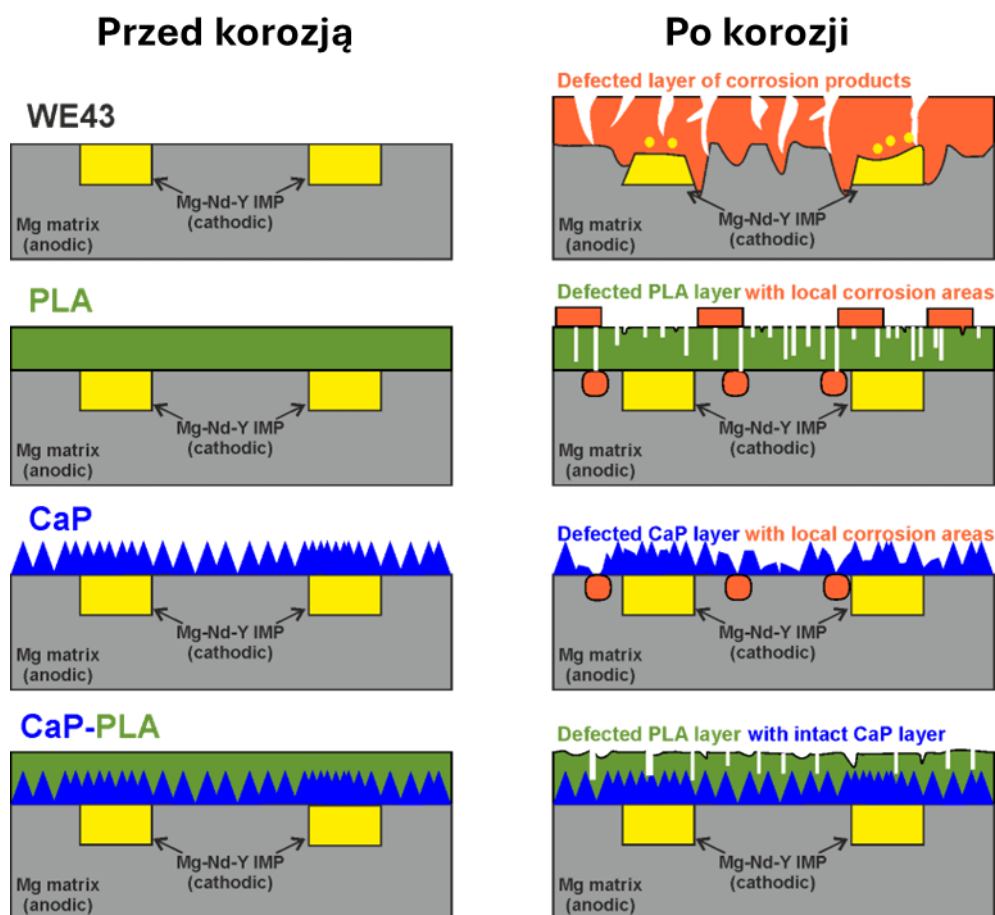


Rys. 22. Widma Nyquista badań EIS (a) oraz krzywe wydzielania wodoru w czasie (b) w płynie Hanksa. Na podstawie [H8]

Jednakże, aby zaproponować bardziej szczegółowe mechanizmy korozji, przeprowadziłem analizę powierzchni po długotrwałych 14-dniowych badaniach korozyjnych. Powierzchnia próbek PLA po korozji (Rys. 21d) miała dwa charakterystyczne obszary. Pierwszy reprezentował obszary pokryte produktami korozji. Drugi to sieć mikroporów, co wskazuje na degradację polimeru w płynie Hanksa. Powierzchnia warstwy CaP (Rys. 21e) nie uległa znaczącym zmianom morfologicznym. W przypadku próbki CaP-PLA (Rys. 21f) morfologia górnej warstwy powierzchniowej była podobna do próbki PLA i ujawniła degradację warstwy polimerowej. Powierzchnia była jednak wolna od produktów korozji, ponieważ dolna warstwa CaP pozostała nienaruszona. Punktowa analiza EDX wybranych obszarów powierzchni wykazała, że skład powierzchni CaP praktycznie nie zmienił się podczas testów korozyjnych i jest porównywalny z próbką początkową. Skład pierwiastkowy próbek PLA i CaP-PLA przedstawiają głównie C i O, z niewielkimi ilościami P i Cl. W przypadku powłoki PLA, obszary zidentyfikowane jako produkty korozji w tych punktach powierzchni zawierały duże ilości Na i Cl.

Wyniki analizy XPS wykazały, że skład powierzchni zmodyfikowanych próbek przed i po korozji jest porównywalny, przy czym największe różnice zaobserwowano dla niemodyfikowanego stopu WE43. Wskazuje to na ich wysoką odporność na korozję.

Na podstawie przeprowadzonych badań opisałem proponowane mechanizmy korozji, pokazane na Rys. 23.



Rys. 23. Schematyczna ilustracja otrzymanych warstw przed (po lewej) oraz po (po prawej) badaniach korozyjnych w płynie Hanksa w ciągu 14 dni [H8]

Największą korozję po 14-dniowych badaniach zaobserwowałem w przypadku niepoddanej obróbce, próbce referencyjnej stopu WE43. W tym przypadku faza macierzysta stopu Mg ulega rozpuszczeniu, podczas gdy inicjacja korozji i jej dalsze rozpowszechnianie odbywa się wzdłuż interfejsu matryca Mg/IMPs. Mechanizm korozji był inny w przypadku, gdy na powierzchni osadzono powłoki CaP i/lub PLA ponieważ powierzchnia stopu WE43 była zabezpieczona przez utworzone powłoki. Powłoki jednowarstwowe posiadały jednak lokalne ogniska korozji. W przypadku warstwy CaP, obszary te miały głębokość do 20 μm i były ukryte pod warstwą CaP. Występowanie takich ognisk korozyjnych wytłumaczyłem obecnością mikropęknięć w strukturze warstwy CaP, gdzie możliwy jest kontakt metalowego podłoża z elektrolitem. Niską zdolność ochronną powłoki PLA wytłumaczyłem jej wysoką przepuszczalnością wody. W konsekwencji, podczas długotrwałej korozji, czynnik korozyjny może dotrzeć do metalowego podłoża, co prowadzi do inicjacji korozji pod warstwą polimeru. Jednocześnie uzyskana warstwa PLA zachowała swoją integralność i nie zaobserwowałem jej rozwarstwienia.

Najlepsze wyniki zaobserwowałem dla podwójnej powłoki CaP-PLA. Poprawę odporności na korozję osiągnięto poprzez wypełnienie porów i pęknięć w warstwie CaP górną powłoką PLA, co było wyraźnie widoczne na obrazach SEM przed i po badaniach korozyjnych.

4.1.5. Podsumowanie cyklu habilitacyjnego.

Opisane powyżej publikacje naukowe wchodzące w skład cyklu habilitacyjnego przedstawiają nowe spojrzenie na mechanizmy korozji i jej inhibicji dla wybranych stopów Mg. Szczególną uwagę poświęcają opisaniu nowego podejścia do badań elektrochemicznych korozji stopów Mg, oraz analizę morfologii i powierzchniowego składu metali przed i po badaniach korozyjnych w roztworach NaCl i Hanksa bez i z dodaniem inhibitorów korozji. **Podsumowując główne osiągnięcia, opisany w cyklu habilitacyjnym mój wkład w rozwój naukowy w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne, polega na:**

1. Eksperymentalnej ocenie składu fazowego i pierwiastkowego oraz podaniu lokalnych właściwości elektrochemicznych składników fazowych stopów magnezu WE43, AZ31 i AZ31-xLi ($x = 4, 8, 12\%$ wag.), co dało możliwość przewidywania ich podatności na korozję lokalną [H1]–[H6], [H8].

2. Eksperymentalnym określeniu i teoretycznym opisaniu mechanizmów korozji stopów magnezu WE43, AZ31 i AZ31-xLi ($x = 4, 8, 12\%$ mas.) w roztworach chlorku sodu oraz stopów magnezu WE43 i AZ31 w płynie Hanksa za pomocą zestawu technik elektrochemicznych i badań powierzchniowych. Zaproponowana przeze mnie procedura badawcza i przeprowadzone systematyczne eksperymenty pozwoliły na kompleksową analizę wpływu składu stopów, składu mediów korozyjnych oraz czasu badań korozyjnych na inicjację i propagację korozji, morfologię i skład tworzących się warstw powierzchniowych produktów korozji. Badania te stanowią podstawę do uzasadnienia zaproponowanych i opisanych przeze mnie mechanizmów korozji stopów Mg [H1]–[H7].

3. Zaproponowaniu i eksperymentalnym potwierdzeniu możliwości stosowania jonów nadmanganianowych i molibdenianowych jako skutecznych inhibitorów korozji różnych grup stopów magnezu w roztworach chlorku sodu (inhibitory nadmanganian potasu oraz molibdenian sodu) i płynie Hanksa (inhibitor molibdenian sodu). Zaproponowana przeze mnie procedura badawcza oraz systematycznie prowadzone badania pozwoliły na kompleksową analizę wpływu składu stopów, stężenia inhibitora w środowisku korozyjnym oraz czasu badań korozyjnych na skuteczność inhibicji, morfologię i skład tworzących się powierzchniowych warstw ochronnych inhibitorów. Badania te stanowią podstawę do uzasadnienia zaproponowanych i opisanych przeze mnie mechanizmów inhibicji korozji stopów Mg przez jony nadmanganianowe i molibdenianowe [H1]–[H5], [H7].

4. Opracowaniu procedury wykorzystania dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (DEIS) do oceny procesów korozyjnych stopów Mg w roztworach chlorku sodu i płynie Hanksa bez i z dodatkiem inhibitorów. Opracowane przeze mnie procedury badania skuteczności inhibitorów w zależności od stężenia i analizy danych pozwoliły na dokładniejszą analizę mechanizmów korozji stopów Mg i jej inhibicji [H4]–[H7].

5. Określeniu i opisaniu mechanizmów korozji stopu magnezu WE43 modyfikowanego warstwami fosforanowymi CaP, PLA oraz CaP-PLA w płynie Hanksa. Przeprowadzone systematyczne badania umożliwiły kompleksową analizę wpływu struktury warstw

ochronnych i czasu badań korozyjnych na skuteczność inhibicji, morfologię i skład powierzchni [H8].

Uzyskane wyniki naukowe mają duże znaczenie w dziedzinie korozji i mogą być wykorzystane do przewidywania podatności heterogenicznych stopów magnezu na lokalne typy korozji na podstawie analizy ich właściwości strukturalno-chemicznych i lokalnych właściwości elektrochemicznych, a także służyć jako podstawa do zrozumienia mechanizmów działania oraz dalszego poszukiwania i rozwoju skutecznych inhibitorów korozji i powłok ochronnych dla stopów Mg. Uważam, że proponowane inhibitory i powłoki powierzchniowe mają duży potencjał, aby zastąpić toksyczne związki Cr(VI) w przemysłowych zastosowaniach stopów Mg i przybliżyć komercyjne wdrożenie stopów Mg w zastosowaniach biomedycznych jako tymczasowych implantów.

4.1.6. Inne osiągnięcia naukowe.

Poza przedstawionym tematem badawczym objętym cyklem habilitacyjnym, po uzyskaniu stopnia doktora jestem również aktywnie zaangażowany w kilka innych tematów badawczych w dziedzinie elektrochemii, w szczególności elektroosadzanie funkcjonalnych stopów i kompozytów. W tym obszarze, wraz z dr Aliaksandrem Kasachem, pracuję nad osadzaniem powłok Cu–Sn oraz Cu–Sn–TiO₂.

Stopy miedzi z cyną (5–20% wag. Sn) są szeroko stosowane w różnych dziedzinach przemysłu, takich jak elementy maszynowe i konstrukcyjne, łożyska i styki elektryczne. Rosnące zainteresowanie powłokami na bazie miedzi jest spowodowane rygorystycznymi przepisami Unii Europejskiej dotyczącymi stosowania niklu. Niektóre sole niklu znajdują się na liście substancji rakotwórczych, mutagennych lub działających szkodliwie na rozrodczość (CRM). Jednocześnie długi kontakt ludzkiej skóry z powłokami niklowymi jest jedną z głównych przyczyn reakcji alergicznych i zapalenia skóry. Moje badania w tym obszarze koncentrują się na mechanizmach elektrochemicznego tworzenia stopów miedzi z cyną oraz kompozytów z elektrolitów wodnych. Zbadałem wpływ dodatku tiomocznika na parametry kinetyczne i mechanizmy zarodkowania stopów miedzi z cyną w warunkach potencjostatycznych i galwanostatycznych w obszarach podpotencjałowego osadzania cyny i ograniczonego dyfuzyjnie osadzania miedzi. Wprowadzenie dodatku tiomocznika w stężeniach do 0,010 g/L powodowało hamowanie kinetyki redukcji jonów miedzi, a współosadzanie miedzi i cyny było możliwe przy osadzaniu się jonów miedzi w warunkach granicznego prądu dyfuzyjnego. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazałem, że potencjostatyczne elektroosadzanie stopów miedzi z cyną w obecności tiomocznika przebiega poprzez 3D nukleację miedzi z kontrolowanym dyfuzyjnie wzrostem klastrów. Analiza przebiegów prądowo-czasowych za pomocą modelu Scharifkera-Hillsa wykazała, że przy niskich stężeniach tiomocznika nukleacja miedzi odbywa się zgodnie z mechanizmem natychmiastowym, podczas gdy dodanie większych ilości tiomocznika zmieniło mechanizm nukleacji na progresywny. Dodatek tiomocznika ma również pozytywny wpływ na wygląd i zmniejsza średnią chropowatość powierzchni powłok Cu–Sn.

W aspekcie zastosowań biomedycznych, materiały na bazie miedzi są uważane za obiecujące antybakteryjne powierzchnie dekoracyjne. Ich wewnętrzna funkcjonalność przeciwdrobnoustrojowa może być skuteczna w ograniczaniu rozprzestrzeniania się wirusów i drobnoustrojów, gdy takie powłoki są osadzone na uchwytych, klamkach itp. w miejscach

publicznych. Temat ten był szczególnie istotny podczas ostatniej pandemii. Zbadałem elektrodpozycję nanokompozytów Cu–Sn–TiO₂ z różnych elektrolitów wodnych. W przypadku klasycznego elektroosadzania zbadałem wpływ stężenia nanocząstek TiO₂ w kąpeli do osadzania na kinetykę procesu i właściwości (mikrotwardość, mikrostruktura, skład pierwiastkowy i właściwości antybakteryjne) powstałych osadów. Dodatek cząstek TiO₂ spowodował spadek gęstości prądu katodowego, ale znacznie poprawił właściwości antybakteryjne, przy czym najlepsze wyniki uzyskano dla powłok osadzonych z elektrolitu zawierającego 5 g/L TiO₂. Aby usprawnić proces osadzania, kompozyty Cu–Sn–TiO₂ otrzymano również w warunkach obróbki ultradźwiękowej. Wykazałem, że elektroosadzanie w polu ultradźwiękowym wykazało znaczne ulepszenie morfologii powierzchni, rozkładu cząstek TiO₂ na powierzchni oraz właściwości antybakteryjnych. Na podstawie przeprowadzonych badań uczestniczyłem w opisie mechanizmów elektroosadzania takich powłok w trybach mieszania mechanicznego i ultradźwiękowego. Główne wyniki zostały opublikowane w 5 publikacjach, w których jestem wymieniony jako współautor. Moja rola w tych publikacjach obejmowała udział w planowaniu metodologii, wykonaniu części badań, analizie uzyskanych danych i napisaniu manuskryptów.

(* oznacza autora korespondencyjnego)

- A. Kasach*, **D. S. Kharitonov***, I. V. Makarova, A. Wrzesińska, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo “*Effect of thiourea on electrocrystallization of Cu–Sn alloys from sulphate electrolytes*” // Surface & Coatings Technology. – 2020. – Vol. 399. – Article 126137. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126137.
- **D. S. Kharitonov***, A. A. Kasach*, D. S. Sergievich, A. Wrzesińska, I. Bobowska, K. Darowicki, A. Zielinski, J. Ryl, I. I. Kurilo “*Ultrasonic-assisted electrodeposition of Cu–Sn–TiO₂ nanocomposite coatings with enhanced antibacterial activity*” // Ultrasonics Sonochemistry. – 2021. – Vol. 75. – Article 105593. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105593.
- A. A. Kasach*, **D. S. Kharitonov***, A. V. Paspelau, J. Ryl, D. S. Sergievich, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo “*Effect of TiO₂ concentration on microstructure and properties of composite Cu–Sn–TiO₂ coatings obtained by electrodeposition*” // Materials. – 2021. – Vol. 14. – Article 6179. DOI: 10.3390/ma14206179.
- A. A. Kasach*, **D. S. Kharitonov***, S. L. Radchenko, I. M. Zharski, I. I. Kurilo “*Effect of parameters of pulse electrolysis on electrodeposition of copper–tin alloy from sulfate electrolyte*” // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – Vol. 56, iss. 9. – P. 744–753. DOI: 10.1134/S1023193520090049.
- A. Kasach, A. Kasprzhitskii*, **D. S. Kharytonau**, A. V. Pospelau, I. I. Kurilo, G. Lazorenko “*Electrocrystallization of Cu, Sn, and Cu–Sn alloys from sulfate electrolytes in the presence of thiourea and N-octylpyridinium bromide: Experimental and computational studies*” // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – Vol. 658. – Article 133321. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133321.

Badania te również zaowocowali dwoma patentami:

1. A. A. Касач, И. М. Жарский, **Д. С. Харитонов**, И. И. Курило, С. Л. Радченко “*Состав для получения электролита для электрохимического осаждения сплава медь-олово*” [A. A. Kasach, I. M. Zharskii, **D. S. Kharytonau**, I. I. Kurilo, S. L. Radchenko, “*Skład elektrolitu do elektrochemicznego osadzania stopu miedź-cyna*”], Patent Białousi #23214. Wysłany 22.12.2018 r., przyznany 30.12.2020 r.
2. A. A. Касач, **Д. С. Харитонов**, И. И. Курило, А. А. Черник, С. Л. Радченко “*Способ электрохимического осаждения сплава медь-олово*” [A. A. Kasach, **D. S. Kharytonau**,

I. I. Kurilo, A. A. Chernik, S. L. Radchenko, I. M. Zharskii “*Proces elektroosadzania stopu miedz-cyna*”], Patent Białousi #22828. Wysłany 15.02.2018 r., przyznany 18.02.2020 r.

4.1.7. Przyszłe plany badawcze.

W moich przyszłych badaniach chcę kontynuować pracę nad oceną mechanizmów korozji i poszukiwaniem skutecznych inhibitorów korozji stopów metali. W perspektywie krótkoterminowej chcę przyjrzeć się istniejącemu podejściu do pomiaru i interpretacji danych EIS stopów Mg. Moje wyniki, omówione w cyklu habilitacyjnym, wskazały na istotne znaczenie prawidłowej interpretacji niskoczęstotliwościowych obszarów widm EIS uzyskanych w klasycznych eksperymentach „częstotliwość po częstotliwości”. Jednak analiza istniejącej literatury naukowej wyraźnie wskazuje na brak konsensusu naukowego w tym temacie, z wieloma opublikowanymi wynikami, które nie uwzględniają ograniczeń techniki EIS w przypadku stopów Mg. Dlatego moim kolejnym celem jest zaproponowanie nowego, zmodyfikowanego podejścia do analizy EIS stopów Mg.

Innym ważnym aspektem, na którym chcę się skupić w moich przyszłych badaniach, jest badanie mechanizmów korozji i opracowywanie schematów ochrony antykorozyjnej dla stopów Zn. Stopy cynku zyskują również bardzo dużą uwagę w zastosowaniach biomedycznych do tymczasowych implantów medycznych i stentów naczyniowych. Jedną z ich istotnych zalet jest niezbyt szybka kinetyka korozji, podczas gdy z drugiej strony morfologia skorodowanych stopów Zn jest dość złożona, a powstające dendryty mogą ograniczać ich zastosowania. Jednocześnie w najnowszej literaturze nie poświęcono zbyt wiele uwagi korozji stopów Zn. Dlatego chcę skupić się na dwóch głównych aspektach korozji stopów Zn: a) tworzeniu inteligentnych powłok funkcjonalnych na powierzchni stopów Zn jako warstw nośnych inhibitorów korozji i innych substancji funkcyjnych (na przykład antybiotyków) oraz b) badaniu inhibitorów korozji, w temacie, w którym posiadam już duże doświadczenie. Badania te dostarczą nowej fundamentalnej wiedzy w dziedzinie mechanizmów korozji stopów Zn.

Literatura:

- [1] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, *Prog. Mater. Sci.* 89 (2017) 92–193. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>.
- [2] E. Bütev Öcal, Z. Esen, K. Aydinol, A.F. Dericioğlu, Comparison of the short and long-term degradation behaviors of as-cast pure Mg, AZ91 and WE43 alloys, *Mater. Chem. Phys.* 241 (2020) 122350. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122350>.
- [3] H.S. Jiang, M.Y. Zheng, X.G. Qiao, K. Wu, Q.Y. Peng, S.H. Yang, Y.H. Yuan, J.H. Luo, Microstructure and mechanical properties of WE43 magnesium alloy fabricated by direct-chill casting, *Mater. Sci. Eng. A* 684 (2017) 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.009>.
- [4] J. Song, J. She, D. Chen, F. Pan, Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide, *J. Magnes. Alloy.* 8 (2020) 1–41. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.02.003>.
- [5] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend, Degradable biomaterials based on magnesium corrosion, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12 (2008) 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.04.001>.
- [6] L. Xu, X. Liu, K. Sun, R. Fu, G. Wang, Corrosion Behavior in Magnesium-Based Alloys

- for Biomedical Applications, *Materials* (Basel). 15 (2022) 2613. <https://doi.org/10.3390/ma15072613>.
- [7] S. Tang, T. Xin, W. Xu, D. Miskovic, G. Sha, Z. Quadir, S. Ringer, K. Nomoto, N. Birbilis, M. Ferry, Precipitation strengthening in an ultralight magnesium alloy, *Nat. Commun.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08954-z>.
- [8] X. Ma, S. Jin, R. Wu, J. Wang, G. Wang, B. Krit, S. Betsofen, Corrosion behavior of Mg–Li alloys: A review, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 31 (2021) 3228–3254. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65728-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65728-X).
- [9] E. Wierzbicka, B. Vaghefinazari, M. Mohedano, P. Visser, R. Posner, C. Blawert, M. Zheludkevich, S. Lamaka, E. Matykina, R. Arrabal, Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: Part II—PEO and Anodizing, *Materials* (Basel). 15 (2022) 8515. <https://doi.org/10.3390/ma15238515>.
- [10] B. Vaghefinazari, E. Wierzbicka, P. Visser, R. Posner, R. Arrabal, E. Matykina, M. Mohedano, C. Blawert, M. Zheludkevich, S. Lamaka, Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: PART I—Pre-Treatment and Conversion Coating, *Materials* (Basel). 15 (2022) 8676. <https://doi.org/10.3390/ma15238676>.
- [11] S. Pommiers, J.Ô. Frayret, A. Castetbon, M. Potin-Gautier, Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys, *Corros. Sci.* 84 (2014) 135–146. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.021>.
- [12] V.S. Saji, Review of rare-earth-based conversion coatings for magnesium and its alloys, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 5012–5035. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.013>.
- [13] S. V. Lamaka, B. Vaghefinazari, D. Mei, R.P. Petrauskas, D. Höche, M.L. Zheludkevich, Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 128 (2017) 224–240. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.011>.
- [14] D.S. Kharitonov, J. Sommertune, C. Örnek, J. Ryl, I.I. Kurilo, P.M. Claesson, J. Pan, Corrosion inhibition of aluminium alloy AA6063-T5 by vanadates: Local surface chemical events elucidated by confocal Raman micro-spectroscopy, *Corros. Sci.* 148 (2019) 237–250. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.011>.
- [15] D.S. Kharitonov, C. Örnek, P.M. Claesson, J. Sommertune, I.M. Zharskii, I.I. Kurilo, J. Pan, Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy AA6063-T5 by Vanadates : Microstructure Characterization and Corrosion Analysis, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) C116–C126. <https://doi.org/10.1149/2.0341803jes>.
- [16] D.S. Kharitonov, I. Dobryden, B. Sefer, J. Ryl, A. Wrzesińska, I. V. Makarova, I. Bobowska, I.I. Kurilo, P.M. Claesson, Surface and corrosion properties of AA6063-T5 aluminum alloy in molybdate-containing sodium chloride solutions, *Corros. Sci.* 171 (2020) 108658. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108658>.
- [17] D.S. Kharitonov, I.B. Dobryden, B. Sefer, I.M. Zharskii, P.M. Claesson, I.I. Kurilo, Corrosion of AD31 (AA6063) Alloy in Chloride-Containing Solutions : a Mechanistic Study, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* 54 (2018) 349–358. <https://doi.org/10.1134/S2070205118020077>.
- [18] Z. Feng, B. Hurley, M. Zhu, Z. Yang, J. Hwang, R. Buchheit, Corrosion Inhibition of AZ31 Mg Alloy by Aqueous Selenite (SeO_3^{2-}), *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) C520–C529. <https://doi.org/10.1149/2.0911914jes>.
- [19] Z. Feng, C.C. Xu, D. Zhang, R. Buchheit, Corrosion Protective Film Formation on Mg Alloy AZ31 by Exposure to Dilute Selenite Solutions, *Materials* (Basel). 14 (2021) 286. <https://doi.org/10.3390/ma14020286>.
- [20] Z. Feng, B. Hurley, J. Li, R. Buchheit, Corrosion Inhibition Study of Aqueous Vanadate on Mg Alloy AZ31, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) C94–C102. <https://doi.org/10.1149/2.1171802jes>.

- [21] Z. Feng, J. Li, Z. Yang, R. Buchheit, The effect of vanadate, phosphate, fluoride compounds on the aqueous corrosion of magnesium alloy AZ31 in dilute chloride solutions, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma13061325>.
- [22] A.D. Forero López, I.L. Lehr, S.B. Saidman, Anodisation of AZ91D magnesium alloy in molybdate solution for corrosion protection, *J. Alloys Compd.* 702 (2017) 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.030>.
- [23] S. Mu, J. Du, H. Jiang, W. Li, Composition analysis and corrosion performance of a Mo-Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy, *Surf. Coatings Technol.* 254 (2014) 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.044>.
- [24] T. Ishizaki, Y. Masuda, K. Teshima, Composite film formed on magnesium alloy AZ31 by chemical conversion from molybdate/phosphate/fluorinate aqueous solution toward corrosion protection, *Surf. Coatings Technol.* 217 (2013) 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.076>.
- [25] L. Pezzato, K. Brunelli, E. Napolitani, M. Magrini, M. Dabalà, Surface properties of AZ91 magnesium alloy after PEO treatment using molybdate salts and low current densities, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1031–1039. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.107>.
- [26] X. Chen, Review of Corrosion-Resistant Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys Review of Corrosion-Resistant Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys, 67 (2016) 1–16. <https://doi.org/10.5006/1.3563639>.
- [27] M. Król, M. Staszuk, T. Mikuszewski, D. Kuc, Refinement effect of RE in light weight Mg–Li–Al alloys, *J. Therm. Anal. Calorim.* 134 (2018) 333–341. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7290-z>.
- [28] A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; A combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study, *Electrochim. Acta* 121 (2014) 394–406. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.124>.
- [29] A.Z. Benbouzid, M.P. Gomes, I. Costa, O. Gharbi, N. Pébère, J.L. Rossi, M.T.T. Tran, B. Tribollet, M. Turmine, V. Vivier, A new look on the corrosion mechanism of magnesium: An EIS investigation at different pH, *Corros. Sci.* 205 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110463>.
- [30] L. Wang, D. Snihirova, M.D. Havigh, M. Deng, S. V. Lamaka, H. Terryn, M.L. Zheludkevich, Non-stationarity in electrochemical impedance measurement of Mg-based materials in aqueous media, *Electrochim. Acta* 468 (2023) 143140. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143140>.
- [31] V. Guillaumin, P. Schmutz, G.S. Frankel, Characterization of Corrosion Interfaces by the Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Technique, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B163. <https://doi.org/10.1149/1.1359199>.
- [32] Z. Hu, Z. Yin, Z. Yin, K. Wang, Q. Liu, P. Sun, H. Yan, H. Song, C. Luo, H. Guan, C. Luc, Corrosion behavior characterization of as extruded Mg-8Li-3Al alloy with minor alloying elements (Gd, Sn and Cu) by scanning Kelvin probe force microscopy, *Corros. Sci.* 176 (2020) 108923. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108923>.
- [33] L. Xu, C. Liu, Y. Wan, X. Wang, H. Xiao, Effects of heat treatments on microstructures and mechanical properties of Mg–4Y–2.5Nd–0.7Zr alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 558 (2012) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.085>.
- [34] N.P. Papenberg, S. Gneiger, I. Weißensteiner, P.J. Uggowitzer, S. Pogatscher, Mg-Alloys for Forging Applications—A Review, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 985. <https://doi.org/10.3390/ma13040985>.
- [35] S. Pawar, X. Zhou, G.E. Thompson, G. Scamans, Z. Fan, The Role of Intermetallics on the Corrosion Initiation of Twin Roll Cast AZ31 Mg Alloy, *J. Electrochem. Soc.* 162

- (2015) C442–C448. <https://doi.org/10.1149/2.0291509jes>.
- [36] C.Q. Li, D.K. Xu, X.-B. Chen, B.J. Wang, R.Z. Wu, E.H. Han, N. Birbilis, Composition and microstructure dependent corrosion behaviour of Mg-Li alloys, *Electrochim. Acta* 260 (2018) 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.091>.
- [37] S. Tang, T. Xin, W. Xu, D. Miskovic, C. Li, N. Birbilis, M. Ferry, The composition-dependent oxidation film formation in Mg-Li-Al alloys, *Corros. Sci.* 187 (2021) 109508. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109508>.
- [38] Y. Zhang, L. Bourgeois, Y. Chen, Z. Zeng, N. Birbilis, P.N.H. Nakashima, Lithium mapping in a Mg-9Li-4Al-1Zn alloy using electron energy-loss spectroscopy, *J. Magnes. Alloy.* 11 (2023) 1170–1179. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.03.011>.
- [39] L. Moreno, E. Matykina, K.A. Yasakau, C. Blawert, R. Arrabal, M. Mohedano, As-cast and extruded Mg Zn Ca systems for biodegradable implants: Characterization and corrosion behavior, *J. Magnes. Alloy.* 11 (2023) 1102–1120. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.02.001>.
- [40] D.S. Kharitonov, I.B. Dobryden, B. Sefer, I.M. Zharskii, P.M. Claesson, I.I. Kurilo, Corrosion of AD31 (AA6063) Alloy in Chloride-Containing Solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* 54 (2018) 291–300. <https://doi.org/10.1134/S2070205118020077>.
- [41] A. Soltan, M.S. Dargusch, Z. Shi, D. Gerrard, S. Al Shabibi, Y. Kuo, A. Atrens, Corrosion of Mg alloys EV31A, WE43B, and ZE41A in chloride- and sulfate-containing solutions saturated with magnesium hydroxide, *Mater. Corros.* 71 (2020) 956–979. <https://doi.org/10.1002/maco.201911375>.
- [42] G. Song, A. Atrens, D. St. John, X. Wu, J. Nairn, The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions, *Corros. Sci.* (1997). [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00090-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00090-5).
- [43] G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C108–C113. <https://doi.org/10.1149/1.2401056>.
- [44] G. Baril, N. Pébère, Corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions, *Corros. Sci.* 43 (2001) 471–484. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00095-0).
- [45] M.P. Gomes, I. Costa, N. Pébère, J.L. Rossi, B. Tribollet, V. Vivier, On the corrosion mechanism of Mg investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 306 (2019) 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.080>.
- [46] L.M. Calado, M.J. Carmezim, M.F. Montemor, Rare Earth Based Magnesium Alloys—A Review on WE Series, *Front. Mater.* 8 (2022). <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.804906>.
- [47] S.A. Umoren, M.T. Abdullahi, M.M. Solomon, An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media, *J. Mater. Res. Technol.* 20 (2022) 2060–2093. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.021>.
- [48] M.C.L. de Oliveira, R.M.P. da Silva, R.M. Souto, R.A. Antunes, Investigating local corrosion processes of magnesium alloys with scanning probe electrochemical techniques: A review, *J. Magnes. Alloy.* 10 (2022) 2997–3030. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.09.024>.
- [49] A. Fattah-alhosseini, A. Fardosi, M. Karbasi, M. Kaseem, Advancements in enhancing corrosion protection of Mg alloys: A comprehensive review on the synergistic effects of combining inhibitors with PEO coating, *J. Magnes. Alloy.* 12 (2024) 465–489. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.02.001>.
- [50] T. Wu, K. Zhang, Corrosion and Protection of Magnesium Alloys: Recent Advances and Future Perspectives, *Coatings* 13 (2023) 1533.

- <https://doi.org/10.3390/coatings13091533>.
- [51] B. Vaghefinazari, E. Wierzbicka, P. Visser, R. Posner, R. Arrabal, E. Matykina, M. Mohedano, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: Part III—Corrosion Inhibitors and Combining Them with Other Protection Strategies, *Materials* (Basel). 15 (2022) 8489. <https://doi.org/10.3390/ma15238489>.
 - [52] H. Verbruggen, K. Baert, H. Terryn, I. De Graeve, Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution, *Surf. Coatings Technol.* 361 (2019) 280–291. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.056>.
 - [53] D.S. Kharitonov, M. Zimowska, J. Ryl, A. Zieliński, M.A. Osipenko, J. Adamiec, A. Wrzesińska, P.M. Claesson, I.I. Kurilo, Aqueous molybdate provides effective corrosion inhibition of WE43 magnesium alloy in sodium chloride solutions, *Corros. Sci.* 190 (2021) 109664. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109664>.
 - [54] M.A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, M. Picquart, R. Arroyo, G. Córdoba, E. Haro-Poniatowski, Micro-Raman study of the m-MoO₂ to α -MoO₃ transformation induced by cw-laser irradiation, *Opt. Mater. (Amst.)* 33 (2011) 480–484. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.028>.
 - [55] I. Puigdomenech, Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software, (2010).
 - [56] J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, Evaluation of citric acid corrosion inhibition efficiency and passivation kinetics for aluminium alloys in alkaline media by means of dynamic impedance monitoring, *Electrochim. Acta* 258 (2017) 1463–1475. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.017>.
 - [57] J. Ryl, R. Bogdanowicz, P. Slepski, M. Sobaszek, K. Darowicki, Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) as a Tool for Analyzing Surface Oxidation Processes on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H359–H364. <https://doi.org/10.1149/2.016406jes>.
 - [58] K. Darowicki, P. Ślepski, Dynamic electrochemical impedance spectroscopy of the first order electrode reaction, *J. Electroanal. Chem.* 547 (2003) 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00154-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00154-2).
 - [59] K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Ślepski, Evaluation of pitting corrosion by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2909–2918. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.070>.
 - [60] A. V Paspelau, A.A. Kasach, J. Gurgul, G. Mordarski, K. Skowron, I.I. Kurilo, D.S. Kharytonau, Deposition and corrosion performance of phosphate-poly(lactic acid) composite coatings on WE43 magnesium alloy, *Surf. Coatings Technol.* 478 (2024) 130419. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130419>.
 - [61] N. Birbilis, A.D. King, S. Thomas, G.S. Frankel, J.R. Scully, Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic dissolution, *Electrochim. Acta* 132 (2014) 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.133>.
 - [62] L.G. Bland, A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, Assessing the Corrosion of Commercially Pure Magnesium and Commercial AZ31B by Electrochemical Impedance, Mass-Loss, Hydrogen Collection, and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Solution Analysis, *CORROSION* 71 (2015) 128–145. <https://doi.org/10.5006/1419>.
 - [63] L. Wang, D. Snihirova, M. Deng, C. Wang, B. Vaghefinazari, G. Wiese, M. Langridge, D. Höche, S. V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, Insight into physical interpretation of high frequency time constant in electrochemical impedance spectra of Mg, *Corros. Sci.* 187 (2021) 109501. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109501>.
 - [64] M. Deng, D. Höche, S. V. Lamaka, D. Snihirova, M.L. Zheludkevich, Mg-Ca binary

- alloys as anodes for primary Mg-air batteries, *J. Power Sources* 396 (2018) 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.090>.
- [65] Y. Li, X. Lu, K. Wu, L. Yang, T. Zhang, F. Wang, Exploration the inhibition mechanism of sodium dodecyl sulfate on Mg alloy, *Corros. Sci.* 168 (2020) 108559. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108559>.
- [66] C. Song, C. Wang, D. Mercier, B. Vaghefinazari, A. Seyeux, D. Snihirova, D.C.F. Wieland, P. Marcus, M.L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, Corrosion inhibition mechanism of 2,6-pyridinedicarboxylate depending on magnesium surface treatment, *Corros. Sci.* 229 (2024) 111867. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111867>.
- [67] M.A. Osipenko, D.S. Kharytonau, A.A. Kasach, J. Ryl, J. Adamiec, I.I. Kurilo, Inhibitive Effect of Sodium Molybdate on Corrosion of AZ31 Magnesium Alloy in Chloride Solutions, *Electrochim. Acta* 414 (2022) 140175. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140175>.
- [68] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
- [69] C. Özkan, L. Sahlmann, C. Feiler, M. Zheludkevich, S. Lamaka, P. Sewlikar, A. Kooijman, P. Taheri, A. Mol, Laying the experimental foundation for corrosion inhibitor discovery through machine learning, *Npj Mater. Degrad.* 8 (2024) 21. <https://doi.org/10.1038/s41529-024-00435-z>.
- [70] A. Kokalj, M. Lozinšek, B. Kapun, P. Taheri, S. Neupane, P. Losada-Pérez, C. Xie, S. Stavber, D. Crespo, F.U. Renner, A. Mol, I. Milošev, Simplistic correlations between molecular electronic properties and inhibition efficiencies: Do they really exist?, *Corros. Sci.* 179 (2021) 108856. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108856>.
- [71] N.T. Kirkland, N. Birbilis, M.P. Staiger, Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations, *Acta Biomater.* 8 (2012) 925–936. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.014>.
- [72] Z. Chen, H. Li, X. Liang, M.-C. Zhao, K. Zhang, A. Atrens, In-situ observation on filiform corrosion propagation and its dependence on Zr distribution in Mg alloy WE43, *J. Magnes. Alloy.* 11 (2023) 4282–4300. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.09.033>.
- [73] G. Williams, N. Birbilis, H.N. McMurray, Controlling factors in localised corrosion morphologies observed for magnesium immersed in chloride containing electrolyte, *Faraday Discuss.* 180 (2015) 313–330. <https://doi.org/10.1039/C4FD00268G>.
- [74] C. Kousis, P. Keil, N. McMurray, Hamilton, G. Williams, The kinetics and mechanism of filiform corrosion affecting organic coated Mg alloy surfaces, *Corros. Sci.* 206 (2022) 110477. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110477>.
- [75] L. C. CHOW, Next generation calcium phosphate-based biomaterials, *Dent. Mater. J.* 28 (2009) 1–10. <https://doi.org/10.4012/dmj.28.1>.
- [76] C. Ke, M.-S. Song, R.-C. Zeng, Y. Qiu, Y. Zhang, R.-F. Zhang, R.-L. Liu, I. Cole, N. Birbilis, X.-B. Chen, Interfacial study of the formation mechanism of corrosion resistant strontium phosphate coatings upon Mg-3Al-4.3Ca-0.1Mn, *Corros. Sci.* 151 (2019) 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.02.024>.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

W swojej działalności naukowo-badawczej aktywnie uczestniczę we współpracy naukowej na poziomie krajowym i międzynarodowym. W poniższych opisach liczba opublikowanych publikacji może pokrywać się w różnych grupach ze względu na udział współpracowników z kilku jednostek. Moja międzynarodowa współpraca naukowa rozpoczęła się od 3-miesięcznego stażu (30.12.2014–29.03.2015) na Surface and Corrosion Science Division (SurfCorr) w KTH Royal Institute of Technology (Sztokholm, Szwecja) podczas studiów magisterskich na Białoruskim Państwowym Uniwersytecie Technologicznym (BSTU) w Mińsku (Białoruś). Staż ten zapoczątkował moją owocną współpracę z naukowcami z tej katedry (Prof. Per Claesson, Prof. Jinshan Pan, dr Illia Dobryden). Aby rozszerzyć tę współpracę, złożyłem wniosek i z powodzeniem uzyskałem stypendium w programie stypendialnym Visby, prowadzonym przez Szwedzki Instytut (Si), po czym spędziłem 1 rok (01.09.2016–31.08.2017) podczas doktoratu w KTH pracując pod opieką Prof. Jinshana Pana i Prof. Pera Claessona nad oceną mechanizmów hamowania korozji stopów Al-Mg-Si przez rozpuszczalne wanadany. Pobyt ten zaowocował publikacją 2 artykułów naukowych i 1 streszczenia konferencyjnego, które zostały włączone do mojej pracy doktorskiej. Ponadto na dalszych etapach współpracy objęła ona ocenę różnych zagadnień korozji stopów na bazie Mg i Ni. W sumie opublikowałem 10 artykułów naukowych wspólnie z naukowcami z katedry SurfCorr w KTH.

Kolejne 4 miesiące studiów doktoranckich (01.02.2018–30.05.2018) spędziłem na Katedrze Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej (Łódź, Polska, współpraca międzynarodowa w tym momencie) w ramach stażu Erasmus+. Podczas stażu poznałem możliwości spektroskopii Ramana w ocenie mechanizmów korozji. Współpraca ta była kontynuowana po moim pobycie i koncentrowała się na pomiarach spektroskopii Ramana i podczerwieni, co zaowocowało 11 wspólnymi publikacjami z naukowcami z tej katedry.

Po rozpoczęciu pracy w IKiFP PAN nawiązałem bardzo owocną stałą współpracę naukową z Prof. dr hab. inż. Jackiem Rylem (Politechnika Gdańska) i Prof. dr hab. inż. Januszem Adamcem (Politechnika Śląska) w zakresie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów i oceny mechanizmów korozji stopów Al i Mg. Aktywnie współpracowałem z tymi naukowcami przy realizacji moich grantów badawczych (NCN Miniatura 3 „Badania wstępne wpływu domieszkowania stopów magnezu pierwiastkami ziem rzadkich na mechanizmy korozji i jej przeciwdziałania przez inhibitory nieorganiczne.” oraz Sonatina 5 „Multifunkcjonalne kompozytowe powłoki chitozanowe dla biodegradowalnych stopów Mg”). Łącznie współpraca z nimi zaowocowała 13 wspólnymi publikacjami naukowymi.

Do tej pory prowadzę również współpracę naukową z moją jednostką macierzystą, Białoruskim Państwowym Uniwersytetem Technologicznym, gdzie współpracuję z dr Iriną Kurilo. Obecnie współpraca koncentruje się głównie na wykonywaniu wspólnych pomiarów elektrochemicznych i dyskusji uzyskanych wyników. Współpraca z dr Iriną Kurilo zaowocowała licznymi publikacjami naukowymi.

W latach 2018–2023 byłem aktywnie zaangażowany w owocną współpracę międzynarodową z dr Iryną Makaravą i Prof. Eveliną Repo z Lappeenranta-Lahti University of Technology (Lappeenranta, Finlandia). Współpraca ta koncentrowała się na opracowaniu

zrównoważonych metod elektrochemicznych i nowych podejść do elektrochemicznego ługowania pierwiastków ziem rzadkich z magnesów NdFeB oraz nowych elektrolitów do elektroosadzania stopów i powłok kompozytowych na bazie niklu. Współpraca ta zaowocowała 13 wspólnymi publikacjami naukowymi.

W ostatnim czasie (02.10.2023–04.04.2024) w ramach mojego projektu Sonatina 5 „Multifunkcjonalne kompozytowe powłoki chitozanowe dla biodegradowalnych stopów Mg” spędziłem 6 miesięcy na stanowisku „guest researcher” w grupie badawczej Experimental Physics na wydziale Engineering Sciences and Mathematics, Luleå University of Technology (Luleå, Szwecja). Pod opieką Prof. Nilsa Almqvista zdobyłem doświadczenie w wykorzystaniu zaawansowanych technik mikroskopii z sondą skanującą, głównie intermodulacyjnej mikroskopii sił atomowych (ImAFM), do oceny właściwości nanomechanicznych chitozanu i powłok kompozytowych na bazie chitozanu. Pobyt ten zainicjował nową współpracę międzynarodową, która zaowocowała już 3 publikacjami naukowymi i dwoma wnioskami o grant do Szwedzkiej Rady Badawczej Vetenskapsrådet (we współpracy z Prof. Isabella Concina), gdzie jestem wymieniony z nazwiska jako zewnętrzny współpracownik, który zostanie zaangażowany w realizację grantu. Po odbyciu tego stażu i zapoznaniu się z techniką ImAFM w ramach naboru „Infrastruktura badawcza sektora nauki” programu Fundusze Europejskie dla Małopolski 2021–2027 złożyłem wniosek grantowy pt. „Rozbudowa zaplecza aparaturowego Laboratorium Elektrochemii i Badań Korozyjnych IKiFP PAN umożliwiające stworzenie nowych produktów w domenach energii zrównoważonej, materiałów metalowych i biomedycznych”, mający na celu zakup mikroskopu AFM z możliwością realizacji takiego typu badań. Wniosek ten uzyskał dofinansowanie w maju 2025 r., a planowana do zakupu infrastruktura badawcza zostanie użyta między innymi do dalszego rozwoju międzynarodowej współpracy naukowej.

Pomimo wymienionej długotrwałej współpracy krajowej i międzynarodowej, odbyłem kilka krótkoterminowych pobytów badawczych za granicą:

1. Luleå University of Technology (Luleå, Szwecja) – 2 tygodnie (27.09.2024–10.10.2024);

Rodzaj wizyty: Staż w zespole Fizyki Eksperymentalnej (Prof. Nils Almqvist) w zakresie pomiarów AFM;

Wsparcie finansowe: Erasmus+.

2. Helmholtz-Zentrum Hereon (Geesthacht, Niemcy) – 1 tydzień (11.09.2023–17.09.2023);

Rodzaj wizyty: Staż w Instytucie Surface Science (Prof. Mikhail Zheludkevich, dr Sviatlana Lamaka) w celu poznania lokalnych technik monitorowania korozji;

Wsparcie finansowe: Erasmus+.

3. Trinity College Dublin (Dublin, Irlandia) – 1 tydzień (06.05.2019–12.05.2019)

Rodzaj wizyty: Staż w grupie Prof. Gun'ko w celu zbadania metod funkcjonalizacji cząsteczek chiralnych;

Wsparcie finansowe: program MOST Unii Europejskiej.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Działalność dydaktyczna

W trakcie studiów doktoranckich i późniejszej pracy na Białoruskim Państwowym Uniwersytecie Technologicznym (BSTU) pracowałem jako asystent (1/4 etatu w latach 2016–2018, 1,0 etat w okresie 01.09.2018–03.04.2019), prowadząc seminaria i zajęcia laboratoryjne ze studentami I i II roku studiów inżynierskich z przedmiotów „Chemia ogólna”, „Teoretyczne podstawy chemii”, „Chemia nieorganiczna”, „Chemia związków kompleksowych” na Katedrze Chemii, Technologii Produkcji Elektrochemicznej i Materiałów Sprzętu Elektronicznego. Byłem również odpowiedzialny za wystawianie zaliczeń przed egzaminami. Opiekowałam się projektami badawczymi dwojga studentów V roku studiów licencjackich specjalności „Technologia procesów elektrochemicznych” na przedmiocie „Praca dydaktyczno-badawcza studentów”, a następnie byłem współopiekunem ich prac inżynierskich (rok akademicki 2016/2016, Anna Varlamava, Dzmitry Koval).

Jestem współautorem dwóch wydań krótkiej książki przygotowującej do scentralizowanych testów (białoruski odpowiednik egzaminu „Matura”):

– I. I. Kurilo, M. O. Schevchuk, D.S. Kharytonau “Niezbędne minimum szkolne. Chemia ogólna i nieorganiczna” // Mińsk: Printbook. 2018. 96 stron, 4500 kopii. ISBN: 978-985-579-247-6. Tytuł oryginalny: “Необходимый школьный минимум. Общая и неорганическая химия. (w języku rosyjskim).

– I. I. Kurilo, M. O. Schevchuk, D. S. Kharytonau “Niezbędne minimum szkolne. Chemia ogólna i nieorganiczna. Drugie, zmienione wydanie” // Mińsk: Kuz'ma. 2022. 96 stron, 1000 kopii. ISBN: 978-985-579-477-7. Tytuł oryginalny: “Необходимый школьный минимум. Общая и неорганическая химия. 2- издание, переработанное” (w języku rosyjskim).

W okresie od września 2015 r. do maju 2016 r. prowadziłem zajęcia pozalekcyjne z chemii w Gimnazjum nr 13 (Mińsk, Białoruś) na temat rozwiązywania problemów chemicznych i przygotowania do olimpiady chemicznej z uczniami 7 klasy.

W Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk (IKiFP PAN) od roku akademickiego 2022/2023 prowadzę wykłady z doktorantami Krakowskiej Interdyscyplinarnej Szkoły Doktorskiej (KISD) z przedmiotu „Chemia fizyczna” (część Elektrochemia). Od 2024 roku pełnię funkcję promotora pomocniczego jednego doktoranta KISD (Amir Sultan, planowana data obrony – 2026).

Pełniłem funkcję opiekuna dwóch międzynarodowych staży naukowych w IKiFP PAN:

1. mgr inż. Aliaksandr Kasach (2019) – współopiekun 1-miesięcznego stażu naukowego doktoranta z Białoruskiego Państwowego Uniwersytetu Technologicznego (BSTU, Mińsk, Białoruś) w ramach Programu NAWA PROM – Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej. W IKiFP PAN on był zaangażowany w opracowanie techniki skoordynowanego elektrochemicznego osadzania chitozanu.

2. dr Irina Kurilo (2023) – współopiekun 1-miesięcznego stażu naukowego kierownika Katedry Chemii Fizycznej, Koloidalnej i Analitycznej BSTU w ramach Programu NAWA PROM – Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej. W IKiFP

PAN dr Kurilo poznała technikę wieloczęstotliwościowej spektroskopii impedancyjnej do badań korozji stopów Mg.

Działalność organizacyjna

Podczas studiów i pracy w BSTU aktywnie uczestniczyłem w organizacji różnych wydarzeń naukowych mających na celu rozwój i rozszerzenie współpracy BSTU z innymi organizacjami naukowymi. Po odbyciu stażu (30.12.2014–29.03.2015) w KTH Royal Institute of Technology (Sztokholm, Szwecja), zainicjowałem i aktywnie uczestniczyłem w organizacji oficjalnej wizyty kierownika katedry Surface and Corrosion Science KTH Prof. Pera Claessona i profesora tej katedry Prof. Jinshana Pana w BSTU. Wizyta obejmowała wykłady na zaproszenie dla studentów i zakończyła się podpisaniem oficjalnej umowy o 5-letniej współpracy naukowej pomiędzy BSTU i KTH. Uczestniczyłem również w organizacji Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Modern Electrochemical Technologies and Equipment (METE-2017)” i byłem odpowiedzialny za kontakty z międzynarodowymi uczestnikami.

W IKiFP PAN byłem jednym z inicjatorów powstania Laboratorium Elektrochemii i Badań Korozyjnych, które zostało powołane 15 lutego 2023 r. Byłem członkiem komitetu organizacyjnego konferencji naukowych "International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (6 edycja – 2021 r.; 7 edycja – 2024 r.).

Od marca 2023 r. jestem członkiem grupy roboczej inicjatywy HR Excellence in Research w IKiFP PAN. Jako członek tej grupy jestem zaangażowany w opracowywanie działań i strategii na rzecz ciągłej poprawy warunków pracy i kultury organizacyjnej w Instytucie.

Popularyzacja działalności naukowej

Podczas pracy w BSTU wielokrotnie uczestniczyłem w dniach otwartych (2015–2017) dla potencjalnych studentów z prezentacjami w specjalności, obszarów naukowych i wykonaniem eksperymentów chemicznych. W IKiFP PAN aktywnie uczestniczyłem w Dniach Otwartych Instytutu (2019, 2023 r.), będąc członkiem stoiska demonstracyjnego „Transformacja Energii”. W 2024 r. byłem członkiem zespołu IKiFP PAN uczestniczącego w Krakowskim Festiwalu Nauki i Sztuki z pokazem „Transformacja Energii”.

Jako przedstawiciel IKiFP PAN brałem udział w Europejskich Targach Nauki 2025 w Poznaniu, gdzie prezentowałem główne obszary naukowe i osiągnięcia Instytutu.

Aktywnie działam również na rzecz upowszechniania w mediach społecznościowych wyników badań naukowych uzyskanych w Laboratorium Elektrochemii i Badań Korozyjnych IKiFP PAN. Stworzyłem i obecnie administruję stronę internetową ww. Laboratorium (<https://sites.google.com/view/corrosion-krakow/home>) oraz jej stronę na platformie LinkedIn (<https://www.linkedin.com/company/corrosion-krakow>).

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Nagrody i wyróżnienia

1. 2012–2014 – Stypendium Ministra Edukacji Białorusi im. F. Skoryny (x3 razy).
2. 2018 – Stypendium Prezydenta Białorusi.

3. 2018 – Dyplom honorowy Białoruskiego Państwowego Uniwersytetu Technologicznego za znaczący wkład w rozwój nowych obszarów badawczych.

4. 2020–2024 – Wyróżnienie Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk oraz nagroda naukowa za wysokie wyniki badań (x5 razy).

5. 2022 – Nagroda „outstanding peer reviewer” czasopisma RSC Advances w 2022 r.

Inne zatrudnienia

1. 01.10.2020–31.08.2023

Stanowisko: fizykochemik (1/2 etatu)

Organizacja: Centrum Badań i Rozwoju Technologii dla Przemysłu (Kraków, Polska).

2. 01.05.2018–01.05.2021

Stanowisko: Tłumacz (1/2 etatu)

Organizacja: Pleiades Publishing. Pracowałem jako tłumacz artykułów naukowych z języka rosyjskiego na angielski, które są publikowane w dwujęzycznych czasopismach na platformie Springer Nature Link.

.....
(podpis wnioskodawcy)

Załącznik 4

Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny

I. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH ALBO ARTYSTYCZNYCH, o których mowa w art. 219 ust. 1. pkt 2 Ustawy

1. Monografie naukowe, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2a ustawy; lub
2. **Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b ustawy; lub**
3. Zrealizowane oryginalne osiągnięcia projektowe, konstrukcyjne, technologiczne lub artystyczne, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2c ustawy;

Osiągnięciem naukowym po uzyskaniu stopnia naukowego doktora i podstawą postępowania habilitacyjnego jest cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. Tytuł osiągnięcia:

Odporność korozyjna oraz mechanizmy inhibicji korozji wybranych konstrukcyjnych i biomedycznych stopów magnezu

(*oznacza autora korespondencyjnego; cytowania według bazy Scopus)

[H1] D. S. Kharitonov*, M. Zimowska, J. Ryl, A. Zielinski, M. A. Osipenko, J. Adamiec, A. Wrzesińska, P. M. Claesson, I. I. Kurilo “*Aqueous molybdate provides effective corrosion inhibition of WE43 magnesium alloy in sodium chloride solutions*” // Corrosion Science. – 2021. – Vol 190. – Article 109664.

DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109664

IF₂₀₂₁ 7.720; IF_(5-letni, 2021) 8.104; MEiN 140 p. Liczba cytowań: 76 (bez autocytowań 69)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki i przeprowadziłem wszystkie badania korozyjne. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem wszystkie rysunki oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i inhibicji oraz w całości napisałem manuskrypt publikacji. Pełniłem funkcję autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest w całości oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Miniatura 3 (nr rej. 2019/03/X/ST4/00749), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H2] M. A. Osipenko, D. S. Kharytonau*, A. Kasach, J. Ryl, J. Adamiec, I. I. Kurilo “*Inhibitive effect of sodium molybdate on corrosion of AZ31 magnesium alloy in chloride solutions*” // Electrochimica Acta. – 2022. – Vol. 414. – Article 140175.

DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140175

IF₂₀₂₂ 6.6; IF_(5-letni, 2022) 6.0; MEiN 100 p. Liczba cytowań: 47 (bez autocytowań 41)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana oraz część badań korozyjnych. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem większość rysunków oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i inhibicji oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedziami dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Miniatura 3 (nr rej. 2019/03/X/ST4/00749), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H3] M. A. Osipenko*, A. Kasach, J. Adamiec, M. Zimowska, I. I. Kurilo, **D. S. Kharytonau*** “Corrosion inhibition of magnesium alloy AZ31 in chloride-containing solutions by aqueous permanganate” // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2023. – Vol. 27. – P. 1847–1860. DOI: 10.1007/s10008-023-05472-3

IF₂₀₂₃ 2.6; IF_(5-letni, 2023) 2.5; MEiN 70 p. Liczba cytowań: 23 (bez autocytowań 17)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania spektroskopii Ramana, część badań korozyjnych oraz wykonałem obliczenia wykresów frakcyjnych i potencjału/pH. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem wszystkie rysunki oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i inhibicji oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedziami dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Miniatura 3 (nr rej. 2019/03/X/ST4/00749), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H4] M. A. Osipenko, A. Paspelau, A. Kasach, J. Ryl*, K. Skowron, J. Adamiec, I. Kurilo, **D. S. Kharytonau*** “Corrosion inhibition of AZ31-xLi ($x = 4, 8, 12$) magnesium alloys in sodium chloride solutions by aqueous molybdate” // Corrosion Science. – 2024. – Vol. 241. – Article 112513.

DOI: 10.1016/j.corsci.2024.112513

IF₂₀₂₃ 7.4; IF_(5-letni, 2023) 7.9; MEiN 140 p. Liczba cytowań: 3 (bez autocytowań 2)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania dyfrakcji rentgenowskiej badania spektroskopii Ramana oraz część badań korozyjnych. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem część wizualizacji oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i inhibicji oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję głównego autora korespondencyjnego,

edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest w całości oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Miniatura 3 (nr rej. 2019/03/X/ST4/00749), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H5] D. S. Kharytonau*, M. A. Osipenko, J. Ryl, J. Adamiec, G. Mordarski, V. Chaprasava, K. Skowron, I. I. Kurilo, N. Almqvist “Effect of permanganate ions on corrosion inhibition of Mg-Al-Mn alloys containing different amounts of Li” // *Electrochimica Acta.* – 2025. – Vol. 517. – Article 145749.

DOI: 10.1016/j.electacta.2025.145749

IF₂₀₂₃ 5.5; IF_(5-letni, 2023) 5.5; MEiN 100 p. Liczba cytowań: 1 (bez autocytowań 1)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania z użyciem technik opartych na mikroskopii sił atomowych oraz część badań korozyjnych. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem wszystkie wizualizacje oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i jej inhibicji, wykonałem ich wizualizację oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję głównego autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Sonatina 5 (nr rej. 2021/40/C/ST5/00266), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H6] M. A. Osipenko, J. Karczewski, M. Dominów, M. Prześniak-Welenc, I. V. Makarava, I. I. Kurilo, D. S. Kharytonau*, J. Ryl* “Multisine impedimetric monitoring with an in-depth distribution of relaxation times analysis of WE43 and AZ31 magnesium alloys corrosion” // *Measurement.* – 2023. – Vol. 222. – Article 113683.

DOI: 10.1016/j.measurement.2023.113683

IF₂₀₂₃ 5.2; IF_(5-letni, 2023) 4.8; MEiN 200 p. Liczba cytowań: 15 (bez autocytowań 11)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji we współpracy z Prof. Jackiem Rylem. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania z użyciem technik opartych na mikroskopii sił atomowych oraz część badań korozyjnych. Uczestniczyłem w analizie i dyskusji wyników otrzymanych za pomocą różnych technik badawczych. Na podstawie wyników DEIS, DRT oraz badań korozyjnych zaproponowałem oraz zwizualizowałem mechanizmy korozji badanych stopów w płynie Hanksa, napisałem wstęp oraz część manuskryptu dotyczącą opisanie mechanizmów korozji. Pełniłem funkcję jednego z autorów korespondencyjnych, uczestniczyłem w redagowaniu manuskryptu na etapie recenzji i przygotowaniu listu z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Sonatina 5 (nr rej. 2021/40/C/ST5/00266), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H7] M. A. Osipenko, J. Karczewski, M. Dominów, M. Prześniak-Welenc, J. Gurgul, I. I. Kurilo, Jacek Ryl*, **D. S. Kharytonau*** “Exploring mechanism of corrosion inhibition of WE43 and AZ31 alloys by aqueous molybdate in Hank’s solution by multisine impedimetric monitoring” // Corrosion Science. – 2024. – Vol. 231. – Article 111979.

DOI: 10.1016/j.corsci.2024.111979

IF₂₀₂₃ 7.4; IF_(5-letni, 2023) 7.9; MEiN 140 p. Liczba cytowań: 11 (bez autocytowań 9)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego i opracowaniu koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji we współpracy z Prof. Jackiem Rylem. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem część badań korozyjnych. Zgromadziłem wyniki wszystkich eksperymentów, przygotowałem wszystkie wizualizacje oraz wykonałem analizę formalną. Przeanalizowałem i opracowałem dane z różnych technik badawczych, na ich podstawie zaproponowałem mechanizmy korozji i jej inhibicji, wykonałem ich wizualizację oraz w całości napisałem manuskrypt publikacji. Pełniłem funkcję głównego autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja jest częściowo oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Sonatina 5 (nr rej. 2021/40/C/ST5/00266), w którym pełniłem funkcję kierownika.

[H8] A. V. Paspelau*, A. A. Kasach, J. Gurgul, G. Mordarski, K. Skowron, I. I. Kurilo, **D. S. Kharytonau*** “Deposition and corrosion performance of phosphate-poly(lactic acid) composite coatings on WE43 magnesium alloy” // Surface & Coatings Technology. – 2024. – Vol. 478. – Article 130419.

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.130419

IF₂₀₂₃ 5.4; IF_(5-letni, 2023) 4.9; MEiN 100 p. Liczba cytowań: 7 (bez autocytowań 5)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na sformułowaniu problemu badawczego oraz współautorstwie koncepcji badań, metodologii eksperymentów i ich koordynacji. Przygotowałem próbki do badań, przeprowadziłem badania dyfrakcji rentgenowskiej, część badań korozyjnych oraz wykonałem obliczenia wykresów zależności form jonowych oraz składu roztworów od potencjału i pH. Uczestniczyłem w analizie i dyskusji wyników otrzymanych za pomocą różnych technik badawczych, zaproponowałem, opisałem oraz wykonałem wizualizację mechanizmów korozji warstw w płynie Hanksa oraz napisałem większą część manuskryptu publikacji. Pełniłem funkcję głównego autora korespondencyjnego, edytowałem manuskrypt na etapie recenzji i przygotowałem list z odpowiedzią dla recenzentów. Niniejsza publikacja w całości oparta na wynikach mojego grantu badawczego NCN Sonatina 5 (nr rej. 2021/40/C/ST5/00266), w którym pełniłem funkcję kierownika.

II. WYKAZ AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ ALBO ARTYSTYCZNEJ

1. Inne, niż wymienione w pkt. I.1-3, osiągnięcia naukowe lub artystyczne.

1.1 Wykaz opublikowanych monografii naukowych

Po uzyskaniu stopnia doktora

[A1] И. И. Курило, Д. С. Харитонов, А. А. Касач, А. Р. Цыганов “Ингибиторная защита от коррозии магнийсодержащих сплавов алюминия” [I. I. Kurilo,

D. S. Kharytonau, A. A. Kasach, A. R. Tsyganov “Ochrona przed korozją stopów aluminium zawierających magnez za pomocą inhibitorów korozji”], Mińsk: Białoruski Państwowy Uniwersytet Technologiczny, 2023. 246 stron. ISBN 978-985-897-136-6 (w języku rosyjskim).

1.2. Wykaz opublikowanych rozdziałów w monografiach naukowych.

Brak.

1.3. Wykaz opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych.

Po uzyskaniu stopnia doktora
(*oznacza autora korespondencyjnego)

- [A2] P. Kumar, J. P. Thomas, **D. S. Kharytonau**, A. Gradone, N. Gilli, S. You, K. T. Leung, V. Morandi, A. Vomiero* “Cadmium-free electron transport layers for hydrothermally processed semitransparent Sb_2S_3 solar cells” // Nano Energy. – 2025. – Vol. 134. – Article 110539. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.110539.

IF₂₀₂₃ 16.8; IF_(5-letni, 2023) 16.3; MEiN 200 p.

2024

- [A3] A. V. Pospelov*, A. A. Kasach, **D. S. Kharitonov**, A. R. Tsyganov, I. I. Kurilo “The influence of plasma electrolytic oxidation parameters on the composition, structure, and surface properties of rare-earth WE43 magnesium alloy” // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2024. – Vol. 60. – P. 446-462. DOI: 10.1134/S2070205124701909.

IF₂₀₂₃ 1.1; IF_(5-letni, 2023) 1.1; MEiN 40 p.

- [A4] A. Klyndyuk*, **D. S. Kharytonau***, I. V. Matsukevich, E. A. Chizhova, Z. Lenčėš, R. P. Socha, M. Zimowska, O. Hanzel, M. Janek, “Effect of cationic nonstoichiometry on thermoelectric properties of layered calcium cobaltite obtained by field assisted sintering technology (FAST)” // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – P. 30970–30979. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.05.402.

IF₂₀₂₃ 5.1; IF_(5-letni, 2023) 4.7; MEiN 100 p.

- [A5] P. Kumar*, M. Eriksson, **D. S. Kharytonau**, S. You, M. M. Natile, A. Vomiero* “All-inorganic hydrothermally processed semitransparent Sb_2S_3 solar cells with $CuSCN$ as the hole transport layer” // ACS Applied Energy Materials. – 2024. – Vol. 7. – P. 1421–1432. DOI: 10.1021/acsaem.3c02492.

IF₂₀₂₃ 5.5; IF_(5-letni, 2023) 5.9; MEiN 20 p.

- [A6] A. A. Kasach, A. Kasprzhitskii*, **D. S. Kharytonau**, A. V. Pospelau, I. I. Kurilo, G. Lazorenko “Electrocrystallization of Cu, Sn, and Cu-Sn alloys from sulfate electrolytes in the presence of thiourea and N-octylpyridinium bromide: Experimental and computational studies” // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – Vol. 658. – Article 133321. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133321.

IF₂₀₂₃ 4.9; IF_(5-letni, 2023) 4.7; MEiN 70 p.

2023

- [A7] N. V. Bogomazova, **D. S. Kharytonau***, I. M. Zharskii, R. P. Socha “*Photovoltaic ZnO/SnS_x heterostructures obtained by “electrochemical deposition-successive ionic layer adsorption and reaction approach”* // Applied Physics A. – 2023. – Vol. 129. – Article 821. DOI: 10.1007/s00339-023-07108-9.
IF₂₀₂₃ 2.5; IF_(5-letni, 2023) 2.6; MEiN 70 p.
- [A8] A. Komenda, M. Wojnicki*, **D. S. Kharytonau**, G. Mordarski, E. Csapo, R. P. Socha* “*Deposition of thin electroconductive layers of tin (II) sulfide on the copper surface using the hydrometallurgical method: electrical and optical studies*” // Materials. – 2023. – Vol. 16. – Article 5019. DOI: 10.3390/ma16145019.
IF₂₀₂₃ 3.1; IF_(5-letni, 2023) 3.4; MEiN 140 p.

2022

- [A9] M. Wlazlo*, M. Haras, G. Kolodziej, O. Szawcow, J. Ostapko, W. Andrysiewicz, **D. S. Kharytonau**, T. Skotnicki “*Piezoelectric response and substrate effect of ZnO nanowires for mechanical energy harvesting in internet-of-things applications*” // Materials. – 2022. – Vol. 15. – Article 6767. DOI: 10.3390/ma15196767.
IF₂₀₂₂ 3.4; IF_(5-letni, 2022) 3.8; MEiN 140 p.
- [A10] I. Makarava*, M. Esmaili, **D. S. Kharytonau**, L. Pelcastre, J. Ryl, M.R. Bilezan, E. Vuorinen, E. Repo “*Influence of CeO₂ and TiO₂ particles on physicochemical properties of composite nickel coatings electrodeposited at ambient temperature*” // Materials. – 2022. – Vol. 15. – Article 5550. DOI: 10.3390/ma15165550.
IF₂₀₂₂ 3.4; IF_(5-letni, 2022) 3.8; MEiN 140 p.
- [A11] A. Kasprzhitskii*, G. Lazorenko, **D. S. Kharytonau**, M. A. Osipenko, A. A. Kasach, I. I. Kurilo “*Adsorption mechanism of aliphatic amino acids on kaolinite surfaces*” // Applied Clay Science. – 2022. – Vol. 226. – Article 106566. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106566.
IF₂₀₂₂ 5.6; IF_(5-letni, 2022) 5.5; MEiN 100 p.
- [A12] A. I. Klyndyuk*, **D. S. Kharytonau***, M. Mosiałek, E. A. Chizhova, A. Komenda, R. P. Socha, M. Zimowska* “*Double substituted NdBa(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ} layered perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells – correlation between structure and electrochemical properties*” // Electrochimica Acta. – 2022. – Vol. 411. – Article 140062. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140062.
IF₂₀₂₂ 6.6; IF_(5-letni, 2022) 6.0; MEiN 100 p.
- [A13] A. A. Kasach*, **D. S. Kharytonau**, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo “*Electrocrystallisation of Cu-Sn-TiO₂ composite coatings in sulphuric acid electrolytes*” // Condensed Matter and Interphases (Kondensirovannye Sredy Mezhfaznye Granitsy). – 2022. – Vol. 24, 220–226. DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9262.
IF₂₀₂₂ 0.452; MEiN 20 p.

- [A14] **D. S. Kharytonau***, M. Zimowska, J. Gurgul, G. Mordarski, R. Powalisz, A. Rutowski, G. Putynkowski, A. Zięba, Ł. Mokrzycki, R. P. Socha* “*Corrosion failure analysis of a cooling system of an injection mold*” // Engineering Failure Analysis. – 2022. – Vol. 135. – Article 106118. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2022.106118.
IF₂₀₂₂ 4.0; IF_(5-letni, 2022) 3.9; MEiN 100 p.
- [A15] I. Makarava*, A. Kasach, **D. Kharytonau**, I. Kurilo, M. Laatikainen, E. Repo “*Enhanced acid leaching of rare earths from NdCeFeB magnets*” // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 179. – Article 107446. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107446.
IF₂₀₂₂ 4.8; IF_(5-letni, 2022) 5.0; MEiN 100 p.
- [A16] M. Mosiałek*, M. Zimowska, **D. S. Kharytonau**, A. Komenda, M. Gorski, M. Krzan “*Improvement of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ cathode material for solid oxide fuel cells by addition of $YFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$* ” // Materials. – 2022. – Vol. 15. – Article 642. DOI: 10.3390/ma15020642.
IF₂₀₂₂ 3.4; IF_(5-letni, 2022) 3.8; MEiN 140 p.
- [A17] A. I. Klyndyuk*, E. A. Chizhova, **D. S. Kharytonau**, D. A. Medvedev “*Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells*” // Materials. – 2022. – Vol. 15. – Article 141. DOI: 10.3390/ma15010141.
IF₂₀₂₂ 3.4; IF_(5-letni, 2022) 3.8; MEiN 140 p.

2021

- [A18] A. Wrzesińska*, A. Khort*, M. Witkowski, J. Szczytko, J. Ryl, J. Gurgul, **D. S. Kharitonov**, K. Łatka, T. Szumiata, A. Wypych-Puszkarcz “*Structural, electrical, and magnetic study of La-, Eu-, and Er- doped bismuth ferrite nanomaterials obtained by solution combustion synthesis*” // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11. – Article 22746. DOI: 10.1038/s41598-021-01983-z.
IF₂₀₂₁ 4.997; IF_(5-letni, 2021) 5.516; MEiN 140 p.
- [A19] A. A. Kasach*, **D. S. Kharitonov***, A. V. Paspelau, J. Ryl, D. S. Sergievich, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo “*Effect of TiO_2 concentration on microstructure and properties of composite Cu–Sn– TiO_2 coatings obtained by electrodeposition*” // Materials. – 2021. – Vol. 14. – Article 6179. DOI: 10.3390/ma14206179.
IF₂₀₂₁ 3.748; IF_(5-letni, 2021) 4.042; MEiN 140 p.
- [A20] **D. S. Kharitonov***, A. A. Kasach*, D. S. Sergievich, A. Wrzesińska, I. Bobowska, K. Darowicki, A. Zielinski, J. Ryl, I. I. Kurilo “*Ultrasonic-assisted electrodeposition of Cu–Sn– TiO_2 nanocomposite coatings with enhanced antibacterial activity*” // Ultrasonics Sonochemistry. – 2021. – Vol. 75. – Article 105593. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105593.
IF₂₀₂₁ 9.336; IF_(5-letni, 2021) 8.772; MEiN 140 p.
- [A21] **D. S. Kharitonov***, A. A. Kasach*, A. Gibala, M. Zimowska, I. I. Kurilo, A. Wrzesińska, L. Szyk-Warszyńska, P. Warszyński “*Anodic electrodeposition of*

- chitosan–AgNP composites using in situ coordination with copper ions” // Materials. – 2021. – Vol. 14. – Article 2754. DOI: 10.3390/ma14112754.
IF₂₀₂₁ 3.748; IF_(5-letni, 2021) 4.042; MEiN 140 p.
- [A22] A. I. Klyndyuk*, M. Mosiałek, **D. S. Kharitonov***, E. A. Chizhova, M. Zimowska, R. P. Socha, A. Komenda “*Structural and electrochemical characterization of YBa(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ} layered perovskites as cathode materials for solid oxide fuel cells*” // International Journal of Hydrogen Energy – 2021. – Vol. 46, iss. 32. – P. 16977–16988. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.141.
IF₂₀₂₁ 7.139; IF_(5-letni, 2021) 6.200; MEiN 140 p.
- [A23] M. A. Osipenko*, **D. S. Kharitonov***, I. V. Makarova, V. I. Romanovskii, I. I. Kurilo “*Corrosion behavior of modified anodic oxide coatings on AD31 aluminium alloy*” // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2021. – Vol. 57, iss. 3. – P. 550–558. DOI: 10.1134/S2070205121030175.
IF₂₀₂₁ 0.943; IF_(5-letni, 2021) 1.050; MEiN 40 p.
- [A24] A. V. Pyanko*, I. V. Makarova, **D.S. Kharitonov**, I. S. Makeeva, D. S. Sergievich, A. A. Chernik “*Physicochemical and biocidal properties of nickel–tin and nickel–tin–titania coatings*” // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2021. – Vol. 57, iss. 1. – P. 88–95. DOI: 10.1134/S2070205121010160.
IF₂₀₂₁ 0.943; IF_(5-letni, 2021) 1.050; MEiN 40 p.

2020

- [A25] P. Nowak, M. Mosiałek*, **D. S. Kharitonov**, J. Adamiec, A. Turowska “*Effect of TIG welding and rare earth elements alloying on corrosion resistance of magnesium alloys*” // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167. – Article 131504. DOI: 10.1149/1945-7111/abb97e.
IF₂₀₂₀ 4.316; IF_(5-letni, 2020) 4.364; MEiN 100 p.
- [A26] M. A. Osipenko*, **D. S. Kharitonov**, I. V. Makarova, I. I. Kurilo “*Corrosion behavior of aluminum alloy AD31 in the presence of potassium permanganate in an acidic media*” // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2020. – Vol. 56, iss. 7. – P. 1299–1304. DOI: 10.1134/S2070205120070138.
IF₂₀₂₀ 1.194; IF_(5-letni, 2020) 1.024; MEiN 40 p.
- [A27] M. A. Osipenko*, **D. S. Kharitonov***, I. V. Makarova, A. Wrzesińska, I. I. Kurilo “*The effect of sealing with potassium permanganate on corrosion resistance of anodized AD31 aluminum alloy*” // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2020. – Vol. 56, iss. 5. – P. 990–997. DOI: 10.1134/S2070205120050214.
IF₂₀₂₀ 1.194; IF_(5-letni, 2020) 1.024; MEiN 40 p.
- [A28] A. A. Kasach*, **D. S. Kharitonov***, S. L. Radchenko, I. M. Zharski, I. I. Kurilo “*Effect of parameters of pulse electrolysis on electrodeposition of copper–tin alloy from sulfate electrolyte*” // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – Vol. 56, iss. 9. – P. 744–753. DOI: 10.1134/S1023193520090049.
IF₂₀₂₀ 1.078; IF_(5-letni, 2020) 1.086; MEiN 40 p.

- [A29] A. A. Kasach*, **D. S. Kharitonov***, I. V. Makarova, A. Wrzesińska, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo “*Effect of thiourea on electrocrystallization of Cu–Sn alloys from sulphate electrolytes*” // Surface & Coatings Technology. – 2020. – Vol. 399. – Article 126137. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126137.
IF₂₀₂₀ 4.158; IF_(5-letni, 2020) 3.958; MEiN 100 p.
- [A30] **D.S. Kharitonov***, I. Dobryden*, B. Sefer, J. Ryl, A. Wrzesińska, I. V. Makarova, I. Bobowska, I. I. Kurilo, P.M. Claesson “*Surface and corrosion properties of AA6063-T5 aluminum alloy in molybdate-containing sodium chloride solutions*” // Corrosion Science. – 2020. – Vol 171. – Article 108658. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108658.
IF₂₀₂₀ 7.205; IF_(5-letni, 2020) 7.687; MEiN 140 p.
- [A31] A. A. Kasach*, **D. S. Kharitonov**, A. Wrzesińska, I. Bobowska, A. A. Predko, V. I. Romanovskii, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo “*The effect of ultrasound treatment on physicochemical and tribological properties of electrolytic Cu–Sn–TiO₂ coatings*” // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2020. – Vol. 56, iss. 2. – P. 385–391. DOI: 10.1134/S2070205120020100.
IF₂₀₂₀ 1.194; IF_(5-letni, 2020) 1.024; MEiN 40 p.
- [A32] M. Mosiałek*, M. Zimowska, **D. S. Kharitonov**, M. Górski, M. Krzan, A. Komenda “*Dual pore cathode materials for solid oxide fuel cells*” // Archives of Metallurgy and Materials – 2020. – Vol. 65, iss. 3. – P. 1217–1221. DOI: 10.24425/amm.2020.133241.
IF₂₀₂₀ 0.767; IF_(5-letni, 2020) 0.748; MEiN 40 p.
- [A33] **D. S. Kharitonov***, M. A. Osipenko, A. Wrzesińska, A. A. Kasach, I. V. Makarova, I. I. Kurilo “*Protective action of sodium metavanadate against corrosion of AD31 aluminum alloy in neutral chloride-containing media*” // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Vol. 94, No. 4. – P. 874–879. DOI: 10.1134/S0036024420040068.
IF₂₀₂₀ 0.691; IF_(5-letni, 2020) 0.684; MEiN 20 p.
- [A34] **D. S. Kharitonov***, I. V. Makarova, M. A. Osipenko, V. I. Yanushevskii, A. Wrzesińska, I. Bobowska, I. I. Kurilo “*The deposition mechanism and protective properties of manganese-based conversion coatings on the surface of AD31 aluminum alloy*” // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2020. – Vol. 56, iss. 1. – P. 91–103. DOI: 10.1134/S2070205120010128.
IF₂₀₂₀ 0.767; IF_(5-letni, 2020) 0.748; MEiN 40 p.

2019

- [A35] I. Makarova*, I. Dobryden, **D. Kharitonov**, A. Kasach, J. Ryl, E. Repo, E. Vuorinen “*Nickel-nanodiamond coatings electro-deposited from tartrate electrolyte at ambient temperature*” // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 380. – Article 125063. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125063.
IF₂₀₁₉ 3.784; IF_(5-letni, 2019) 3.754; MEiN 100 p.

- [A36] M. Judith Cruz, I. V. Makarova*, **D. S. Kharitonov**, I. Dobryden, A. A. Chernik, M. Grageda, S. Ushak “*Corrosion properties of nickel coatings obtained from aqueous and nonaqueous electrolytes*” // Surface and Interface Analysis. – 2019. – Vol. 51, iss. 9. – P. 943–953. DOI: 10.1002/sia.6683.
IF₂₀₁₉ 1.665; IF_(5-letni, 2019) 1.430; MEiN 40 p.
- [A37] A. A. Kasach*, **D. S. Kharitonov**, V. I. Romanovskii, N. M. Kuz'menok, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo “*Electrodeposition of Cu–Sn alloy from oxalic acid electrolyte in the presence of amine-containing surfactants*” // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Vol. 92, iss. 6. – P. 835–841. DOI: 10.1134/S1070427219060144.
IF₂₀₁₉ 0.690; IF_(5-letni, 2019) 0.608; MEiN 20 p.
- [A38] A. V. Pyanko*, I. V. Makarova, **D.S. Kharitonov**, I. S. Makeeva, O. A. Alisienok, A. A. Chernik “*Tin–nickel–titania composite coatings*” // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55, iss. 6. – P. 568–575. DOI: 10.1134/S002016851906013X.
IF₂₀₁₉ 0.844; IF_(5-letni, 2019) 0.749; MEiN 20 p.
- [A39] **D.S. Kharitonov***, J. Sommertune, C. Ornek, J. Ryl, I.I. Kurilo, P.M. Claesson*, J. Pan “*Corrosion inhibition of aluminium alloy AA6063-T5 by vanadates: local surface chemical events elucidated by confocal raman micro-spectroscopy*” // Corrosion Science. – 2019. – Vol 138, iss. 3. – P. 237–250. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.12.011.
IF₂₀₁₉ 6.479; IF_(5-letni, 2019) 6.894; MEiN 140 p.

Przed uzyskaniem stopnia doktora
2018

- [A40] I. V. Makarova*, **D. S. Kharitonov**, I. B. Dobryden, A. A. Chernik “*Corrosion resistance of nickel coatings deposited from low-temperature nickel-plating electrolytes*” // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91, iss. 9. – P. 1441–1450. DOI: 10.1134/S1070427218090069.
IF₂₀₁₈ 0.690; IF_(5-letni, 2018) 0.608; MNiSW 15 p (20 p od 2019).
- [A41] **D. S. Kharitonov***, C. Ornek, P. M. Claesson, J. Sommertune, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo, J. Pan* “*Corrosion inhibition of aluminum alloy AA6063-T5 by vanadates: microstructure characterization and corrosion analysis*” // Journal of the Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165, iss. 3. – P. C116–C126. DOI: 10.1149/2.0341803jes.
IF₂₀₁₈ 3.120; IF_(5-letni, 2018) 3.405; MNiSW 40 p (100 p od 2019).
- [A42] **D. S. Kharitonov***, I. B. Dobryden, B. Sefer, P. M. Claesson, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo “*Corrosion of AD31 (AA6063) alloy in chloride-containing solutions*” // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2018. – Vol. 54, iss. 2. – P. 291–300. DOI: 10.1134/S2070205118020077.
IF₂₀₁₈ 0.787; IF_(5-letni, 2018) 0.720; MEiN 30 p (40 p od 2019).
- [A43] A. A. Kasach*, I. I. Kurilo, **D. S. Kharitonov**, S. L. Radchenko, I. M. Zharskii “*Effect of sonochemical treatment modes on the electrodeposition of Cu–Sn alloy from*

oxalic acid electrolyte” // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91, iss. 4. – P. 522–527. DOI: 10.1134/S1070427218040092.

IF₂₀₁₈ 0.690; IF_(5-letni, 2018) 0.608; MEiN 15 p (20 p od 2019).

[A44] A. A. Kasach*, I. I. Kurilo, **D. S. Kharitonov**, S. L. Radchenko, I. M. Zharskii “*Sonochemical electrodeposition of copper coatings*” // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91, iss. 2. – P.192–198. DOI: 10.1134/S1070427218020064.

IF₂₀₁₈ 0.690; IF_(5-letni, 2018) 0.608; MEiN 15 p (20 p od 2019).

2017

[A45] **D. S. Kharitonov***, I. I. Kurilo, I. M. Zharskii “*Effect of sodium vanadate on corrosion of AD31 aluminum alloy in acid media*” // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, iss. 7. – P. 1089–1097. DOI: 10.1134/S1070427217070102.

IF₂₀₁₈ 0.494; IF_(5-letni, 2018) 0.427; MEiN 15 p (20 p od 2019).

[A46] **D. S. Kharitonov***, I. I. Kurilo, A. Wrzesińska, I. M. Zharskii “*Corrosion inhibition of AA6063 alloy by vanadates in alkaline media*” // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science & Engineering Technology). – 2017. – Vol. 48, iss. 7. – P. 646–660. DOI: 10.1002/mawe.201600752.

IF₂₀₁₈ 0.556; IF_(5-letni, 2018) 0.545; MEiN 15 p (40 p od 2019).

[A47] I. V. Antikhovich*, **D. S. Kharitonov**, A. A. Chernik, I. B. Dobryden “*Corrosion resistance of nickel coatings deposited from low-temperature nickel-plating electrolytes*” // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, iss. 4. – P. 566–573. DOI: 10.1134/S1070427217040127.

IF₂₀₁₈ 0.494; IF_(5-letni, 2018) 0.427; MEiN 15 p (20 p od 2019).

2. Wykaz członkostwa w redakcjach naukowych monografii.

Brak.

3. Wykaz wystąpień na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych lub artystycznych, z wyszczególnieniem przedstawionych wykładów na zaproszenie i wykładów plenarnych.

3.1. Wystąpienia ustne

Po uzyskaniu stopnia doktora

(*oznacza osobę prezentującą)

2024

[C1] **D. S. Kharytonau***, M. A. Osipenko, J. Ryl, J. Adamiec, K. Skowron, I. I. Kurilo, N. Almqvist “*Effect of permanganate ions on corrosion inhibition of Mg-Al-Zn alloys containing different amounts of Li*”, 7th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS), 05–07.06.2024 Kraków, Polska.

2023

- [C2] **D. S. Kharytonau***, M. A. Osipenko, K. Skowron, G. Mordarski, E. Jarek, M. Zimowska, J. Ryl, P. Warszyński “*Chitosan-based coatings for corrosion protection of biodegradable Mg alloys*”, 35th Conference on Surface Modification Technologies, 18–22.09.2023 Hamburg, Niemcy.

2021

- [C3] И. И. Курило, А. А. Касач*, М. А. Осипенко, **Д. С. Харитонов** “*Способ получения композиционных покрытий хитозан-TiO₂ на сплавах магния*” [I. I. Kurilo, A. A. Kasach*, M. A. Osipenko, **D. S. Kharytonau** “*A method of obtaining composite coatings chitosan-TiO₂ on magnesium alloys*”], Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2021, 18–20.05.2021 Mińsk, Białoruś.
- [C4] М. А. Осипенко*, Д. Е. Потихонин, **Д. С. Харитонов**, И. И. Курило “*Изучение коррозионного поведения сплава WE43 в присутствии перманганата калия*” [M. A. Osipenko*, D. E. Potikhonin, **D. S. Kharytonau**, I. I. Kurilo “*Study of corrosion of alloy WE43 in the presence of potassium permanganate*”], 85th Conference on Chemical Technology and Technique, 01–13.02.2021 Mińsk, Białoruś.

2020

- [C5] A.I. Klyndyuk*, M. Mosialek, **D. S. Kharitonov**, E. A. Chizhova, M. Zimowska, R. P. Socha, A. Komenda “*YBa(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ} cathode materials for solid oxide fuel cells*”, XVIII Russian Conference Physical Chemistry and Electrochemistry of Molten and Solid State Electrolytes, 21–25.09.2020, Nalczyk, Rosja.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

2018

- [C6] **D. Kharitonov**, J. Sommertune, C. Ornek, I. I. Kurilo, I. M. Zharskii, P. M. Claesson, J. Pan* “*Corrosion inhibition of aluminum alloy AA6063-T5 by vanadates - microstructure characterization and confocal raman microscopy study*”, 8th Aluminium Surface Science & Technology Symposium, 27–31.05.2018 Helsingør, Dania.
- [C7] **Д. С. Харитонов***, И. Б. Добрыдень, И. И. Курило “*Определение склонности сплавов алюминия к коррозии из анализа данных Вольты-потенциала и состава поверхности*” [**D. S. Kharitonov***, I. B. Dobryden, I. I. Kurilo “*Estimation of corrosion propensity of aluminum alloys based on analysis of Volta-potential data and surface composition*”], 18th International Conference Metall-2018, 06–07.07.2018 Zhlobin, Belarus.
- [C8] М. А. Осипенко*, **Д. С. Харитонов**, И. В. Макарова, И. И. Курило “*Влияние термической обработки на коррозионные свойства анодированного сплава алюминия АД31, наполненного KMnO₄*” [M. A. Osipenko*, **D. S. Kharitonov**, I. V. Makarova, I. I. Kurilo “*Effect of thermal treatment on corrosion properties of anodized aluminum AD31 sealed with KMnO₄*”], 18th International Conference Metall-2018, 06–07.07.2018 Żłobin, Białoruś.

2017

- [C9] J. Sommertune*, **D. Kharitonov**, H. Rothe, C. Hickey, D. Sheehan “*CRM proves its versatility at an institute of applied research*” 14th Confocal Raman Imaging Symposium: International Conference for Chemical Characterization Imaging, 25–27.09.2017 Ulm, Niemcy.
- [C10] I. Bobowska*, **D. Kharitonov**, I. Makarova, A. Wypych-Puszkarcz, A. Wrzesinska, J. Ulanski “*Synthesis and characterization of cobalt oxide/hydroxide nanostructured layers*”, Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2017, 28–30.11.2017 Mińsk, Białoruś.
- [C11] **D. Kharitonov***, A. Wrzesinska, M. A. Osipenko, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo “*Effect of sodium vanadate on corrosion of AA6063 aluminum alloy in alkaline media*”, Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2017, 28–30.11.2017 Mińsk, Białoruś.

3.1. Prezentacje posterowe

Po uzyskaniu stopnia doktora
(*oznacza osobę prezentującą)

2024

- [C12] M. Zimowska*, **D. Kharytonau**, K. Skowron, G. Mordarski “*In situ formation of LDH-based nanocontainers on Zn alloy – a detailed investigation of their morphology and structure*”, 11th Mid-European Clay Conference (MECC’24), 15–20.09.2024 Pilzno, Czechy.
- [C13] S. Zimowski*, M. Zimowska, **D. S. Kharytonau**, K. Skowron, “*Adhesion and micromechanical properties of nanostructural layered double hydroxide coatings developed on Zn alloy for smart corrosion protection*”, 61st Annual Meeting of The Clay Minerals Society and 5th Asian Clay Conference, 03–07.06.2024 Manoa, USA.
- [C14] **D. S. Kharytonau***, E. Jarek, M. Zimowska, J. Ryl, I. Dobryden, N. Almqvist “*Corrosion and nanomechanical properties of chitosan-based coatings on biodegradable Mg alloys*”, 22nd International Corrosion Congress, 22–26.10.2024 Xi’an, Chiny.
- [C15] A. Sultan*, M. Bilal Hanif, **D. Kharytonau**, K. Zheng “*Effect of Ni, Co, and Cu-doping in BCY electrodes for solid oxide fuel cells: microstructural and electrical properties*”, 7th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS), 05–07.06.2024 Kraków, Polska.
- [C16] K. Skowron*, G. Mordarski, **D. Kharytonau**, E. Dryzek, M. Zimowska “*Influence of surface nanocrystallization of Mg substrate on structure and corrosion resistance of phosphate conversion coatings*”, Book of Abstracts, 7th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS), 05–07.06.2024 Kraków, Polska.

- [C17] **D. S. Kharytonau***, G. Mordarski, K. Skowron, V. Chaprasava, E. Jarek, M. Zimowska, N. Almqvist "Corrosion performance and nanomechanical properties of polylactic acid coatings on WE43 magnesium alloy", 7th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS), 05–07.06.2024 Kraków, Polska.

2021

- [C18] M. A. Osipenko, **D. Kharitonov***, A. Wrzesińska, A. A. Kasach, I. I. Kurilo "Effective inhibition of magnesium-lithium-aluminum alloys corrosion by sodium molybdate", 1st Corrosion and Materials Degradation Web Conference, 17–19.05.2021. Online wydarzenie.
- [C19] **D. S. Kharitonov***, M. A. Osipenko, A. Wrzesińska, A. A. Kasach, J. Adamiec, J. Ryl, I. I. Kurilo "The effect of sodium molybdate on corrosion of AZ31 magnesium alloy" 6th international symposium on surface imaging/spectroscopy at the solid/liquid interface, 6–9.06.2021 Kraków, Polska.
- [C20] A.I. Klyndyuk, **D. S. Kharitonov**, M. Mosialek, E. A. Chizhova1, M. Zimowska*, A. Komenda, R. P. Socha "Evaluation of layered oxygen-deficient $NdBa(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$ double perovskites as cathode materials for solid oxide fuel cells", 6th international symposium on surface imaging/spectroscopy at the solid/liquid interface, 6–9.06.2021 Kraków, Polska.
- [C21] M. Zimowska*, M. Mosialek, J. Gurgul, **D. Kharitonov**, A. Komenda, M. Górski, M. Krzan "Synthesis of $YFe_{0.5}Co_{0.5}O_3-La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ composite cathode material for solid oxide fuel cells with enhanced catalytic activity in oxygen reduction reaction", LII Polish Catalytic Colloquia, 25–27.11.2020 Krakow, Polska.

2019

- [C22] **D. S. Kharytonau***, A. Kasach, I. I. Kurilo "Elektroosadzanie stopu Cu-Sn- TiO_2 o ulepszonych właściwościach przeciwbakteryjnych", Krakow InnoTech Summit KITS 2019 - VII edycja, 25.10.2019 Kraków, Polska.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

2018

- [C23] **D. S. Kharitonov**, J. Ryl*, A. Wrzesinska, I. Bobowska, V. I. Romanovskii, K. Darowicki, I. I. Kurilo "Physic-chemical and anticorrosion properties of nanosized $BiVO_4$ pigment obtained by sonochemical assisted hydrothermal synthesis", 13th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials Nanosmat–2018, 11–14.09.2018 Gdańsk, Polska.

2016

- [C24] **Д. С. Харитонов***, И. М. Жарский, И. И. Курило "Антикоррозионная защита сплава АМЦ в щелочных средах ортованадатом натрия" [**D. S. Kharitonov***, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo "Corrosion protection of AMC alloy in

alkaline media by sodium orthovanadate”], 1st ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, 19.05.2016 Kijów, Ukraina.

4. Wykaz udziału w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych, z podaniem pełnionej funkcji.

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. 7th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków, Polska, 2024. Byłem członkiem lokalnego komitetu organizacyjnego. Zajmowałem się zaproszeniem wykładowców oraz ogólną organizacją konferencji.

2. 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, Kraków, Polska, 2021. Byłem członkiem lokalnego komitetu organizacyjnego. Zajmowałem się zaproszeniem wykładowców oraz ogólną organizacją konferencji.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

3. International Scientific and Technical Conference “Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2017”, Mińsk, Białoruś, 2017. Byłem członkiem lokalnego komitetu organizacyjnego i byłem odpowiedzialny za kontakty z uczestnikami z zagranicy.

5. Wykaz uczestnictwa w pracach zespołów badawczych realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych, z podziałem na projekty zrealizowane i będące w toku realizacji, oraz z uwzględnieniem informacji o pełnionej funkcji w ramach prac zespołów.

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. Badania wstępne wpływu domieszkowania stopów magnezu pierwiastkami ziem rzadkich na mechanizmy korozji i jej przeciwdziałania przez inhibitory nieorganiczne.

Nr rej.: 2019/03/X/ST4/00749;

Finansowanie: Narodowe Centrum Nauki, NCN;

Funkcja: **Kierownik projektu.** W wyniku realizacji projektu opracowałem nowe inhibitory korozji na bazie molibdenianów i nadmanganianów do ochrony antykorozyjnej stopów Mg z pierwiastkami ziem rzadkich jako dodatkami stopowymi. Zbadałem i zaproponowałem mechanizmy korozji i jej inhibicji dla takich stopów Mg.

Okres realizacji: 2019–2021. Projekt zrealizowany.

2. Multifunkcjonalne kompozytowe powłoki chitozanowe dla biodegradowalnych stopów Mg.

Nr rej.: 2021/40/C/ST5/00266;

Finansowanie: Narodowe Centrum Nauki, NCN;

Funkcja: **Kierownik projektu.** Celem projektu jest opracowanie nowego podejścia do osadzania powłok kompozytowych na bazie chitozanu na powierzchni biodegradowalnych stopów w celu ochrony przed korozją i zwiększenia aktywności przeciwbakteryjnej. Zbadałem mechanizmy degradacji tych stopów i nanomechaniczne właściwości polimerowych warstw chitozanowych. Zaproponowałem nowe podejście do oceny korozji oparte na dynamicznej spektroskopii impedancyjnej.

Okres realizacji: 2021–2025. Projekt w realizacji.

3. Rozbudowa zaplecza aparaturowego Laboratorium Elektrochemii i Badań Korozyjnych IKiFP PAN umożliwiające stworzenie nowych produktów w domenach energii zrównoważonej, materiałów metalowych i biomedycznych.

Nr rej.: FEMP.01.04-IZ.00-0275/24;

Finansowanie: Fundusze Europejskie dla Małopolski 2021–2027;

Funkcja: **Koordynator projektu**. Celem projektu jest rozbudowa zaplecza aparaturowego Laboratorium Elektrochemii i Badań Korozyjnych IKiFP PAN o nowy mikroskop sil atomowych z przystawkami elektrochemicznymi i trybem intermodulacyjnym.

Okres realizacji: 2025–2027. Projekt w realizacji.

4. Opracowanie technologii wytwarzania antykorozyjnych anodowych powłok tlenkowych o podwyższonej skuteczności na powierzchni aluminium.

Nr rej.: POIR.01.01.01-00-01100/19;

Finansowanie: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, NCBR;

Funkcja: wykonawca. Projekt był realizowany we współpracy z ABC Colorex sp. z o.o. i miał na celu opracowanie nowej, przyjaznej dla środowiska technologii uszczelniania stopów Al. Moją rolą w projekcie było opracowanie dodatków do roztworów uszczelniających oraz analiza parametrów korozji wytworzonych powłok.

Okres realizacji: 2020–2023. Projekt zrealizowany.

5. Niskociśnieniowy generator ciepła z wodoru.

Nr rej.: POIR.01.03.01-00-0093_17-013;

Finansowanie: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, NCBR;

Funkcja: wykonawca. Projekt był realizowany we współpracy z NGCH sp. z o.o. i miał na celu opracowanie nowego typu generatora ciepła wykorzystującego katalityczne spalanie wodoru. Byłem członkiem zespołu, który opracował podłoże katalityczne, zoptymalizował skład katalizatora i zbudował prototyp generatora o mocy 1 kW.

Okres realizacji: 2022–2023. Projekt zrealizowany.

6. Powłoki barierowe i hydrofobowe do zastosowania w formach wtryskowych.

Nr rej.: POIR.01.01.01-00-0541/19-00;

Finansowanie: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, NCBR;

Funkcja: wykonawca. Projekt był realizowany we współpracy z HANPLAST Sp. z o.o. i CBRT S.A. i miał na celu opracowanie nowego typu powłok ochronnych dla kanałów chłodzących form wtryskowych. Byłem członkiem zespołu, który opracował i przetestował nowe typy powłok konwersyjnych i polimerowych do ochrony kanałów chłodzących.

Okres realizacji: 2020–2022. Projekt zrealizowany.

7. Opracowanie technologii wytwarzania materiałów funkcjonalnych do zastosowań w bezkrzemowych ogniwach fotowoltaicznych.

Nr rej.: TECHMATSTRATEG2/409122/3/NCBR/2019;

Finansowanie: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, NCBR;

Funkcja: wykonawca. Projekt był realizowany we współpracy z HANPLAST Sp. z o.o. i CBRT S.A. i miał na celu opracowanie nowego typu ogniwa fotowoltaicznego. Byłem członkiem zespołu, który opracował i przetestował nowe podejścia do osadzania warstw SnS na miedzi.

Okres realizacji: 2020–2022. Projekt zrealizowany.

8. Opracowanie kompozycji metaliczno-polimerowych oraz technologii wytwarzania na ich bazie włóknin warstwowych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych i filtracyjnych dla produktów sanitarnych lub ochrony medycznej.

Nr rej.: POIR.01.01.01-00-1246/20;

Finansowanie: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, NCBR;

Funkcja: wykonawca. Projekt był realizowany we współpracy z CBRTTP S.A. i miał na celu opracowanie funkcyjnych kompozytów metaliczno-polimerowych zawierających tlenki ZnO, CuO, oraz TiO₂. Byłem członkiem zespołu, który opracował skład tych domieszek tlenkowych.

Okres realizacji: 2020–2023. Projekt zrealizowany.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

9. Opracowanie metod wytwarzania materiałów zastępujących import w oparciu o kompleksowe przetwarzanie odpadów przemysłowych wanadu.

Nr rej.: 14-111/20141344;

Finansowanie: Ministerstwo Edukacji Białorusi;

Funkcja: asystent laboratorium. Projekt miał na celu opracowanie nowych kierunków recyklingu zużytych wanadowych katalizatorów wykorzystywanych w produkcji kwasu siarkowego. Moją rolą było wykonanie syntez oraz charakteryzacja pigmentów zawierających związki wanadu (głównie BiVO₄) do wykorzystania w formulacjach farb do malowania stali węglowych oraz materiałów ceramicznych.

Okres realizacji: 2014–2015. Projekt zrealizowany.

10. Opracowanie modyfikowanych powłok anodowo-tlenkowych na stopach aluminium.

Nr rej.: 16-138/20161146;

Finansowanie: Ministerstwo Edukacji Białorusi;

Funkcja: asystent laboratorium. Projekt miał na celu opracowanie nowych roztworów do anodyzacji stopów Al oraz nowych strategii uszczelniania otrzymanych powłok. Moją rolą było przeprowadzanie testów laboratoryjnych anodyzacji stopów Al w roztworach zawierających wanadany, nadmanganiany, molibdeniany, sole ceru, niklu, wapnia oraz kobaltu, z dalszym uszczelnianiem utworzonych powłok w roztworach zawierających te same sole, w zależności od temperatury i etapów uszczelniania. Projekt zaowocował opracowaniem nowych elektrolitów anodowania i uszczelniania stopów Al.

Okres realizacji: 2016–2018. Projekt zrealizowany.

11. Inhibicja chemicznej i elektrochemicznej korozji stopów aluminium w kontakcie z mediami i środowiskami przemysłowymi.

Nr rej.: 16-083/20161135;

Finansowanie: Ministerstwo Edukacji Białorusi;

Funkcja: wykonawca. Projekt miał na celu zbadanie mechanizmów korozji oraz poszukiwanie nowych inhibitorów korozji stopów Al. Głównym badanym inhibitorem był wanadan sodu. Wynikiem projektu było określenie mechanizmów inhibicji korozji wanadanem sodu w zależności od jego stężenia i pH roztworów chlorku sodu. Moją rolą było przeprowadzenie badań elektrochemicznych i analiz powierzchni w celu ustalenia mechanizmów korozji. Uzyskane wyniki stanowiły podstawę mojej rozprawy doktorskiej, obronionej w 2018 r.

Okres realizacji: 2016–2018. Projekt zrealizowany.

6. Wykaz członkostwa w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych wraz z informacją o pełnionych funkcjach.

Po uzyskaniu stopnia doktora

Brak.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1) 2017–2019: *The Electrochemical Society*. Członek-student stowarzyszenia Electrochemical Society, sekcja Europa, dział korozyjny.

7. Wykaz staży w instytucjach naukowych lub artystycznych, w tym zagranicznych, z podaniem miejsca, terminu, czasu trwania stażu i jego charakteru.

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. *Luleå University of Technology* (Luleå, Szwecja) – 2 tygodnie (27.09.2024–10.10.2024);
Charakter stażu: staż naukowy w grupie badawczej Experimental Physics (Prof. Nils Almqvist) w celu wykonania badań AFM;

Finansowanie: Erasmus+.

2. *Luleå University of Technology* (Luleå, Szwecja) – 6 miesięcy (02.10.2023–04.04.2024);
Charakter stażu: Naukowiec wizytujący w grupie badawczej Experimental Physics. Wykonywałem badania nanomechanicznych i elektrycznych właściwości powierzchni stopów magnezu za pomocą mikroskopii ze skanującą sondą;

Finansowanie: NCN w ramach grantu Sonata 5.

3. *Helmholtz-Zentrum Hereon* (Geesthacht, Niemcy) – 1 tydzień (11.09.2023–17.09.2023);
Charakter stażu: staż naukowy w Surface Science Institute (Prof. Mikhail Zheludkevich, dr Sviatlana Lamaka) w celu zapoznania się z zaawansowanymi technikami monitorowania korozji;

Finansowanie: Erasmus+.

4. *Trinity College Dublin* (Dublin, Irlandia) – 1 tydzień (6.05.2019–12.05.2019);

Charakter stażu: staż naukowy w grupie badawczej Prof. Yurii Gun'ko w celu zapoznania się z technikami funkcjonalizacji chiralnych molekuł;

Finansowanie: program MOST Unii Europejskiej.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

5. *Politechnika Łódzka* (Łódź, Polska) – 4 miesięcy (01.02.2018–30.05.2018)

Charakter stażu: staż w ramach doktoratu na katedrze Fizyki Molekularnej w celu zapoznania się z możliwościami użycia mikroskopii Ramana w badaniach korozyjnych;

Finansowanie: Erasmus+.

6. *KTH Royal Institute of Technology* (Sztokholm, Szwecja) – 1 rok (01.09.2016–31.08.2017).

Charakter stażu: staż w ramach doktoratu na katedrze Surface and Corrosion Science (Prof. Jinshan Pan, Prof. Per Claesson). Wykonywałem badania za pomocą technik elektrochemicznych oraz spektroskopowych w celu określenia mechanizmów inhibicji korozji stopów Al-Mg-Si rozpuszczalnymi wanadanami.

Finansowanie: stypendium Visby Szwedzkiego Instytutu (Si).

7. *KTH Royal Institute of Technology* (Sztokholm, Szwecja) – 3 miesiące (30.12.2014–28.03.2015).

Charakter stażu: staż w ramach studiów magisterskich na katedrze Surface and Corrosion Science (Prof. Jinshan Pan, Prof. Per Claesson) w celu zapoznania się z techniką spektroskopii impedancyjnej w badaniach korozyjnych.

Finansowanie: stypendium Ministerstwa Edukacji Białorusi.

8. Wykaz członkostwa w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism wraz z informacją o pełnionych funkcjach (np. redaktora naczelnego, przewodniczącego rady naukowej, itp.).

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. **2021-obecnie.** Członek “topical advisory panel” czasopisma MDPI Crystals, sekcja “Crystalline Metals and Alloys”.
2. **2022-obecnie.** Członek “review editor board” czasopisma Frontiers in Materials, sekcja “Environmental Degradation of Materials”.
3. **2023-obecnie.** Członek “review editor board” czasopisma Frontiers in Chemistry, sekcja “Electrochemistry”.
4. **2021.** Edytor na zaproszenie wydania specjalnego “Electrocrystallization of Metallic Alloys and Composites” w czasopiśmie MDPI Crystals, 2021.
5. **2023.** Edytor na zaproszenie wydania specjalnego “Surface/Interface Science of Advanced Energy Conversion and Storage Materials” w czasopiśmie MDPI Materials.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

Brak.

9. Wykaz recenzowanych prac naukowych lub artystycznych, w szczególności publikowanych w czasopismach międzynarodowych.

Recenzowaniem artykułów naukowych zajmuję się od 2018 r. Na dzień 25.08.2025 r. wykonałem 185 recenzji 124 artykułów. Poniżej znajduje się lista czasopism oraz liczba wykonanych recenzji w nawiasach:

- RSC Advances (26);
- Materials (19);
- Journal of Alloys and Compounds (15);
- Metals (15);
- Journal of Magnesium and Alloys (14);
- Electrochimica Acta (10);
- Surface and Coatings Technology (10);
- Corrosion Science (9);
- Applied Surface Science (6);
- Coatings (6);
- Journal of Solid State Electrochemistry (5);
- Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (5);
- Journal of Engineering Research (4);
- International Journal of Biological Macromolecules (3);
- Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (3);

- Micro and Nano Engineering (3);
- New Journal of Chemistry (3);
- Heliyon (3);
- Engineering Failure Analysis (2);
- International Journal of Electrochemical Science (2);
- Journal of Visualized Experiments (2);
- Journal of Electroanalytical Chemistry (2);
- Npj Materials Degradation (2);
- Acta Biomaterialia (1);
- Advanced Engineering Materials (1);
- Advances in Materials and Processing Technologies (1);
- Applied Sciences (1);
- Archives of Metallurgy and Materials (1);
- Corrosion and Materials Degradation (1);
- Corrosion Communications (1);
- Electrochemistry Communications (1);
- Frontiers in Materials (1);
- International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials (1);
- Journal of Marine Science and Engineering (1);
- Journal of Materials Science (1);
- Journal of the Electrochemical Society (1);
- Materials Today Communications (1);
- RSC Applied Interfaces (1);
- SN Applied Sciences (1).

10. Wykaz uczestnictwa w programach europejskich lub innych programach międzynarodowych.

Podczas doktoratu brałem udział w międzynarodowym programie stypendialnym Visby, prowadzonym przez Szwedzki Instytut (Si). Głównym celem programu jest wsparcie indywidualnej mobilności młodych utalentowanych naukowców w celu promowania współpracy i zbudowania relacji ze Szwecją. W ramach tego programu spędziłem rok na katedrze Surface and Corrosion Science w KTH Royal Institute of Technology (Sztokholm, Szwecja). Pod kierownictwem Prof. Jinshana Pana oraz Prof. Pera Claessona prowadziłem badania elektrochemiczne i spektroskopowe związane z moją pracą doktorską, skupiając się na mechanizmach inhibicji korozji stopów Al-Mg-Si przez rozpuszczalne wanadany.

W ramach programów krótkoterminowej wymiany akademickiej brałem udział w programie mobilności Erasmus+ (3 razy w 2018, 2023 oraz 2024 r., łącznie 5 miesięcy). Odebrałem również tygodniowy staż w ramach programu mobilności MOST (2019), celem którego było wsparcie krótkoterminowych wyjazdów specjalistów z różnych dziedzin z Białorusi do Unii Europejskiej. Program ten był finansowany przez Unię Europejską i realizowany przez Goethe-Institut w Mińsku.

Szczegółowo te wizyty opisano w pkt. II.7 powyżej.

11. Wykaz udziału w zespołach badawczych, realizujących projekty inne niż określone w pkt. II.4.

Brak.

12. Wykaz uczestnictwa w zespołach oceniających wnioski o finansowanie badań, wnioski o przyznanie nagród naukowych, wnioski w innych konkursach mających charakter naukowy lub dydaktyczny.

Po uzyskaniu stopnia doktora

Pełniłem rolę recenzenta zewnętrznego 1 wniosku grantowego na zaproszenie Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Kanada, 2021.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

Brak.

II. WSPÓŁPRA Z OTOCZENIEM SPOŁECZNYM I GOSPODARCZYM

1. Wykaz dorobku technologicznego.

Brak.

2. Współpraca z sektorem gospodarczym.

Od 2019 roku jestem członkiem zespołu w IKiFP PAN, który aktywnie współpracuje z ABC Colorex sp. z o.o., które jest jednym z wiodących polskich przedsiębiorstw w branży lakiernictwa oraz malowania proszkowego. Byłem członkiem zespołu badawczego IKiFP PAN, który w latach 2020–2023 realizował z tą firmą projekt NCBR POIR.01.01.01-00-01100/19 dotyczący opracowania nowej ekologicznej technologii uszczelniania stopów Al. Moja współpraca z firmą ABC Colorex sp. z o.o. jest nadal kontynuowana, w 2025 r. IKiFP PAN w konsorcjum z ABC Colorex sp. z o.o. złożył 1 wniosek projektowy w konkursie SMART FENG.

W ramach współpracy z CBRT S.A. brałem udział w kilku projektach finansowanych przez NCBR, dotyczących procesów produkcyjnych w Hanplast sp. z o.o., jednym z wiodących polskich przedsiębiorstw na rynku formowania wtryskowego. Brałem udział w projekcie POIR.01.01.01-00-0541/19-00, którego celem było opracowanie nowego rodzaju powłok ochronnych kanałów chłodzących form wtryskowych oraz TECHMATSTRATEG2/409122/3/NCBR/2019, którego celem było opracowanie nowego rodzaju ogniw słonecznych.

3. Wykaz uzyskanych praw własności przemysłowej, w tym uzyskanych patentów krajowych lub międzynarodowych.

Jestem współautorem 2 patentów oraz jednego zgłoszenia patentowego.

1. A. A. Касач, И. М. Жарский, Д. С. Харитонов, И. И. Курило, С. Л. Радченко “Состав для получения электролита для электрохимического осаждения сплава медь-олово” [A. A. Kasach, I. M. Zharskii, D. S. Kharytonau, I. I. Kurilo, S. L. Radchenko, “Skład

elektrolitu do elektrochemicznego osadzania stopu miedź-cyna”], Patent Białousi #23214. Wysłany 22.12.2018 r., przyznany 30.12.2020 r.

2. *A. A. Касач, Д. С. Харитонов, И. И. Курило, А. А. Черник, С. Л. Радченко “Способ электрохимического осаждения сплава медь-олово” [A. A. Kasach, D. S. Kharytonau, I. I. Kurilo, A. A. Chernik, S. L. Radchenko, I. M. Zharskii “Proces elektroosadzania stopu miedź-cyna”], Patent Białousi #22828. Wysłany 15.02.2018 r., przyznany 18.02.2020 r.*

3. Zgłoszenie patentowe “*Sposób uszczelniania anodizowanych stopów aluminium*”, wysłane do urzędu patentowego RP w dniu 15.05.2024 r.

4. Wykaz wdrożonych technologii.

Byłem członkiem zespołu badawczego w IKiFP PAN, który realizował projekt NCBR POIR.01.01.01-00-01100/19 „*Opracowanie technologii wytwarzania antykorozyjnych anodowych powłok tlenkowych o podwyższonej skuteczności na powierzchni aluminium*” we współpracy z ABC Colorex sp. z o.o. W ramach tego projektu brałem udział w opracowaniu nowej, przyjaznej dla środowiska technologii uszczelniania anodowanych stopów Al. Ta technologia uszczelniania na bazie polimerów nieorganicznych została zgłoszona do urzędu patentowego RP w dniu 15.05.2024 r. W wyniku realizacji projektu, ABC Colorex sp. z o.o. uruchomiło nową linię technologiczną anodowania i uszczelniania, która wykorzystuje opracowaną technologię uszczelniania.

5. Wykaz wykonanych ekspertyz lub innych opracowań wykonanych na zamówienie instytucji publicznych lub przedsiębiorców.

Po uzyskaniu stopnia doktora

2025 – Konsultacją, ocena eksperymentalna i przygotowanie raportu z wyników badań dla KONE Sp. z o.o. (szczegóły objęte umową o zachowaniu poufności).

Przed uzyskaniem stopnia doktora

Brak.

6. Wykaz udziału w zespołach eksperckich lub konkursowych.

Po uzyskaniu stopnia doktora

Pełniłem rolę recenzenta zewnętrznego 1 wniosku grantowego na zaproszenie Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Kanada, 2021.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

Brak.

7. Wykaz projektów artystycznych realizowanych ze środowiskami pozaartystycznymi.

Brak.

III. DANE NAUKOMETRYCZNE

Dane przedstawiono na podstawie analizy moich profili w bazach naukometrycznych na dzień **25.08.2025 r.**:

Scopus: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57194947781>;

Web of Science: <https://www.webofscience.com/wos/author/record/M-4780-2017>.

1. Impact Factor (w dziedzinach i dyscyplinach, w których parametr ten jest powszechnie używany jako wskaźnik naukometryczny).

1. Impact Factor publikacji cyklu habilitacyjnego (8 publikacji) według roku publikacji: **47,82**.

2. Impact Factor pozostałych publikacji nieujętych w cyklu habilitacyjnym (46 publikacji) według roku publikacji: **148,453**.

3. Łączny Impact Factor (54 publikacji): **196,273**.

2. Liczba cytowań publikacji wnioskodawcy, z oddzielnym uwzględnieniem autocytowań.

Na podstawie bazy Scopus: **897** cytowań (**742** bez autocytowań);

Na podstawie bazy Web of Science: **841** cytowań (**689** bez autocytowań);

3. Indeks Hirscha.

Na podstawie bazy Scopus: **16** (**14** bez autocytowań);

Na podstawie bazy Web of Science: **15**.

4. Liczba punktów MEiN.

1. Suma punktów publikacji cyklu habilitacyjnego (8 publikacji): **990**.

2. Suma punktów pozostałych publikacji nieujętych w cyklu habilitacyjnym (47 publikacji, dla publikacji powstałych przed 2019 r., punkty obliczono na podstawie wykazu czasopism naukowych, obowiązującego w dniu 22.06.2025 r.): **3510**.

3. Całkowita suma punktów (54 publikacji): **4500**.

.....

(podpis wnioskodawcy)