

УДК 620.197.3

Улучшенная гидрофобность для лучшего контроля коррозии за счет специальных самоорганизующихся молекулярных покрытий

Э.К. Пфайфер¹ и Ю. Телегди^{2,3*}

¹Университет Паннонии, Институт материаловедения и машиностроения, кафедра Функциональных и конструкционных материалов, ул. Эгieteм 10, 8200 Веспрем, Венгрия

²Группа функциональных интерфейсов, Институт химии материалов и окружающей среды, Исследовательский центр естественных наук; 1117 Будапешт, Венгрия

³Университет Обуда, факультет легкой промышленности и экологической инженерии, Будапешт, Венгрия

*E-mail: telegdi.judit@ttk.hu

Аннотация

Целью данной работы было получение защитных пленок алкенилфосфоновой кислоты (АПК) в самоорганизующемся молекулярном слое (SAM) на различных металлах с целью повышения коррозионной стойкости стальных поверхностей. В центре внимания работы было влияние состава сплава, а также условий формирования слоя и его последующей обработки с целью получения компактной нанопленки, способной контролировать коррозию металла в среде хлорид-ионов. Влияние параметров формирования слоя на его компактность и коррозионную стойкость характеризовали значениями угла смачивания водой, методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также параметрами шероховатости. Для повышения компактности слоя АПК–САМ нанопленки подвергались термообработке при различных температурах и интервалах времени. Изменение характеристик слоя, вызванное температурой осаждения и последующей обработкой, было продемонстрировано с помощью углов смачивания влажных материалов и с помощью АСМ. Повышенный антикоррозионный эффект, вызванный правильными условиями подготовки, последующей обработкой, а также составом металла, характеризовался изменением параметров шероховатости, а также морфологии, визуализируемой методом АСМ. Результаты показали, что повышенная антикоррозионная активность компактных нанослоев обусловлена блокировкой активной зоны на поверхности металла за счет формирования барьера между агрессивной средой и поверхностью металла.

Ключевые слова: алкенилфосфоновая кислота, самоорганизующийся слой, сталь, смачивание, шероховатость, атомарность, силовая микроскопия, антикоррозионный эффект.

Поступила в редакцию 9.10.2023 г.; После доработки 9.10.2023 г.; Принята к публикации 9.10.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-63-88](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-63-88)

1. Введение

Среди многочисленных методов защиты поверхности органические покрытия являются очень эффективными. Металлическая поверхность с SAM–покрытием открыла новую возможность модификации поверхности с целью снизить поверхностную энергию подложки, увеличить контактный угол капли влаги для того, чтобы повысить жизненный цикл металлов и сплавов за счет увеличения антикоррозионной активности. Повышенные водоотталкивающие свойства органических слоев обусловлены иерархичностью покрытых поверхностей, что увеличивает срок службы металлов и сплавов за счет усиления коррозионной стойкости; они также могут смягчить биоотложение даже на больших поверхностях [1–9]. Модифицированные поверхности SAM служат моделью для оценки трения, смачивания, адгезии, коррозии и т. д. Интересное и важное применение нанопленки SAM на основе фосфоновой кислоты заключается в том, что этот слой помогает прирастить кость к имплантату [8]. Подготовка слоя SAM – это простой и недорогой метод модификации поверхности. Твердую подложку погружают в раствор молекул/частиц, образующих SAM, в результате чего происходит самопроизвольное образование хорошо упорядоченных слоев. Поверхности с нанопокрывом пригодны для промышленного применения, а также для теоретических исследований адгезии, смачивания и трения, отметим лишь некоторые возможности [9, 10].

Формирование нано–структур происходит, как правило, в один этап, при этом образуются слои SAM толщиной в нанометры и микроны. Самоорганизующиеся нанопленки чувствительны к механическим воздействиям, но гораздо менее чувствительны к химическому воздействию. Это связано с хорошо закрепленными головными группами в нанослое. Возможности применения SAM в водной среде, а также в атмосферных условиях определяются их термической и химической стабильностью.

Нанослои SAM на твердых поверхностях играют важную роль в изготовлении наноструктурированных пленок. Интенсивные исследования SAM начались в 1980-х годах, когда несколько групп сосредоточились на подготовке слоев SAM на металлах с помощью различных молекул, нанопленки были охарактеризованы различными взаимодополняющими методами [11–28].

В первый период исследований в основном алкилтиолаты образовывали нанослой на поверхности золота, меди и серебра. Позднее амфифилы со специальными головными группами (полярными: $-\text{SH}$, амина, $-\text{OH}$ и т. д. или ионными: карбоксильными, сульфоновыми, фосфоновыми и т. д.) образовывали прочные ионные или солеподобные связи с поверхностью металлов; эти связи в основном ответственны за стабильность слоя. В дальнейшем исследования были продолжены с особыми типами амфифилов, способными образовывать сложные структуры на твердых поверхностях [30]. Гидрофобными частями молекулы, играющими важную роль в супрамолекулярном образовании [31, 32], могут быть алкил, алкенил, алкинил, ароматические, алкилароматические и др. Они взаимодействуют посредством различных слабых сил (ван-дер-ваальсовое взаимодействие между соседними метиленовыми группами, водородные связи, π -взаимодействие), которые способствуют стабильности слоя SAM [33]. Длина цепи играет важную роль в характеристиках слоя; в цепочке должно быть не менее 10 атомов углерода, чтобы на твердой поверхности образовался стабильный, компактный, хорошо упорядоченный слой SAM с барьерными свойствами. Молекулы в слоях SAM либо перпендикулярны поверхности, либо наклонены.

Плотность слоя является важным фактором с точки зрения применения, поскольку она контролирует диффузию агрессивных атомов и молекул к поверхности металла и может уменьшить растворение металла. SAM (2D-сборка амфифильных молекулярных слоев) играют важную роль в межфазной химии [16, 19].

С точки зрения защиты железа и его сплавов наиболее эффективными амфифилами, нанесенными в нанослоях, являются фосфоновые кислоты. Эти амфифильные молекулы широко изучаются, поскольку они образуют очень прочную связь металл-кислород-фосфор, устойчивую к гидролизу. Это гарантирует повышенную антикоррозионную эффективность, что было продемонстрировано в ряде публикаций [25–27, 29, 34–39].

Функциональные группы $-\text{PO}_3\text{H}_2$ связываются с частично гидратированными слоями оксидов металлов посредством кислотно-основной катализируемой реакции конденсации, которая происходит в три этапа:

1. образуется водородная связь между головной группой и поверхностью металла;
2. в кислотно-основном катализируемом в результате реакции образуются моно- и бидентатные связи, соль и вода;
3. между фосфорильным кислородом и поверхностными гидроксильными группами образуются водородные связи, в результате которых образуются тридентатные связи; все эти шаги способствуют процессу самосборки [40–43].

Наличие в углеродной цепочке особых атомов (например, фтора) увеличивает не только гидрофобность, но и повышает антикоррозионную эффективность нанослоев [26]. Амфифилы фосфоновой кислоты образуют нанослой не только на

поверхности железа, но и на других поверхностях металла, например алюминии, титане, меди и их сплавах [44–46].

Коррозионная стойкость этих пленок SAM зависит от компактности слоя. Заместители или ненасыщенные связи в углеродной цепи могут нарушить правильное прилегание гидрофобных цепей. Когда в нанослое присутствуют двойные связи, есть возможности улучшить плотные характеристики SAM, например, путем облучения, рентгеновскими лучами, УФ–излучением, ионным лучом, лазерным светом и т. д. [47–49]. УФ–свет и облучение слоев SAM алкенилфосфоновой кислоты могут повысить гидрофобность, а также антикоррозионную эффективность [28, 50].

Термическая обработка является еще одной возможностью повысить компактность слоя SAM алкилфосфоновой кислоты. В этом случае термообработка должна преследовать три цели:

1. Когда головные группы амфифилов закрепляются на поверхности в три этапа, на втором этапе высвобождаются молекулы воды; нагревание может поддержать процесс дегидратации и улучшить интенсивность связи между фосфорильным кислородом и гидроксильными группами на поверхности металла [33, 34];
2. Термическая обработка помогает удалить остатки молекул растворителя и улучшает силы Ван–дер–Ваальса и силы связывания водорода среди гидрофобных цепей;
3. Третья возможность повышения компактности амфифилов с ненасыщенными связями заключается в частичной или полной полимеризации двойных слоев. Конечно, в объемном виде для этого нужны катализаторы, но когда эти связи в нанослое расположены очень близко друг к другу, полимеризация может идти гораздо легче, например без катализаторов.

В условиях отжига также были исследованы амфифильные молекулы фосфоновой кислоты, участвующие в слоях SAM; повышенная стабильность якорной группы, а также молекулярной структуры доказана до 500°C [51]. Другие авторы наблюдали влияние нагрева на формирование слоя SAM алкилкарбоновых кислот (на сплаве Cu/Ni), а также на процесс сушки [52]. Когда функциональные группы чувствительны к температуре, необходимо применять другие методы для улучшения качества слоев SAM [53].

Исследование, представленное в настоящей статье, является продолжением наших предыдущих экспериментов, в которых компактность слоя SAM ундеценилфосфоновой кислоты увеличивалась УФ–светом и γ –облучением [28]. В данных экспериментах с целью снижения содержания воды и растворителя в нанослое и повышения стабильности/гидрофобности слоя, а также антикоррозионной активности были проведены следующие эксперименты:

1. Исследование теплового влияния на компактность нанослоев SAM ундеценилфосфоновой кислоты, образующихся на двух типах сталей при

систематическом изменении условий приготовления (времени, температуры), с целью доказательства важности условий нанесения слоев, условия после нагрева, а также анализировать влияние состава металла на характеристики нанослоев;

2. Анализ корреляции между изменением гидрофобности, а также шероховатости и антикоррозионной активностью в хлоридной среде.

2. Методика эксперимента

2.1. Материалы

Металлы. В экспериментах по осаждению SAM использовались два типа сталей:

- 1,4541 (APERAM, Генк, Бельгия) (состав [%]: C: 0,042; Mn: 1,07; Si: 0,50; S: 0,001; P: 0,028; N: 0,01; Cr: 17,08; Ni: 9,00; Ti: 0,351; остальное – Fe) – аустенитная сталь, часто используемая в пищевой промышленности и производстве напитков;
- DC01 (1,033) (ISDN Dunafer, Венгрия) (состав [%]: C: 0,05; Mn: 0,22; Si: 0,009; S: 0,01; P: 0,012; N: 0,004; Cr: 0,12; Ni: 0,036; Ti: 0,001; остальное – Fe) – низкоуглеродистая, нелегированная сталь, применяемая для общей обработки и обработки бытовой техники, стальной мебели, нефтяных бочек.

Металлические образцы (10×10×1 мм) полировались сначала наждачной бумагой (200, 400, 800 и 1200 меш), затем алмазными пастами (зернистость 15–12–9–6–3 мкм). После всех обработок металлические купоны подвергались ультразвуковой обработке в воде и, наконец, в метаноле, чтобы удалить остатки частиц с поверхности.

Амфифил. во всех экспериментах для приготовления слоя SAM использовалась одна амфифильная молекула, то есть ундеценилфосфоновая кислота ($\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_9-\text{PO}(\text{OH})_2$, молекулярная масса: 234) (Specific Polymers, Кастри, Франция). Амфифил растворяли в метаноле при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ М.

2.2. Подготовка слоя SAM

Металлические купоны погружали в раствор амфифила на различное время. После окунания купонов удаляли, а избыток раствора смывали метанолом; металлические образцы сушили на воздухе. Чтобы увидеть влияние температуры амфифильного раствора на свойства нанослоев, в одних экспериментах слои проявляли при 23°C, в других - при 35°C (всегда указываются конкретные значения). Постотермическую обработку металлических купонов с SAM–покрытием проводили в печи на воздухе, в некоторых случаях при 50°C в течение 3 и 5 часов, в других случаях при 80°C в течение 5 часов.

2.3. Коррозионные эксперименты

Купоны без покрытия и купоны с SAM–покрытием погружали в раствор NaCl (3%; pH 6,8) на 1 и 5 дней. После погружения купоны вынимали, промывали водой MilliQ и сушили на воздухе. Изменение морфологии поверхности, вызванное агрессивной средой, визуализировали с помощью АСМ.

2.4. Характеристика слоев SAM

2.4.1. Измерения смачиваемости водой

Образцы металла без покрытия и с покрытием характеризовались значениями статического угла смачивания, измеренными с помощью сидячей капли воды MilliQ при 20°C с использованием моторизованного шприца [67]. Все измерения повторялись трижды; погрешность измерения составила менее 1%.

2.4.2. Визуализация морфологии поверхности с помощью АСМ

Металлические купоны со слоями SAM и без них до и после посттермической обработки и погружения в раствор хлорида натрия визуализировались с помощью АСМ (NanoScope III, Digital Instrument, в режиме контакта, высоты и отклонения, наконечник: Si₃N₄). Морфологическое изменение поверхностей представлено в 2D и 3D; параметры шероховатости получаются из изображений АСМ. Шероховатость поверхности проверялась не менее чем в трех разных местах, взятых с одинаковым размером x и y (погрешность: менее 1%).

3. Результаты и их обсуждение

Влияние экспериментальных условий (т.е. времени формирования, температуры раствора амфифила и последующей термической обработки), влияющих на компактность слоя SAM ундеценилфосфоновой кислоты, развивалось на двух сталях (DC01 и 1,4541), а также на эффективность нанослоев. Ниже приведены краткие сведения о возможностях работы в агрессивной среде.

3.1. Результаты и обсуждение измерений смачиваемости

Слои SAM ундеценилфосфоновой кислоты проявлялись в различных условиях: при комнатной и при более высокой температуре; они были модифицированы путем посттермической обработки с целью улучшения качества органических слоев и поиска наиболее экономичных условий формирования слоев. Изменение температуры может сообщить нам о термической стабильности нанослоя, которая зависит от головных групп, которые прикрепляют амфифилы к твердой поверхности; с другой стороны, увеличение тепла (либо в процессе подготовки слоя, либо в ходе последующей обработки) может улучшить межмолекулярные связи между гидрофобными цепями.

Твердые поверхности сначала анализировались путем измерения изменения смачиваемости, вызванного нанесенными слоями SAM на две стальные поверхности. Результаты угла контакта суммируются в Таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Статические данные смачиваемости, измеренные на металлических поверхностях DC01 без и с кислотными слоями SAM с ундеценилфосфоновой кислотой, до и после термообработки, а также когда нанослой были развиты при более высоких температурах.

Поверхность стали DC01	Обработка	Контактный угол капли воды (°)
	—	70,35
4 ч SAM (23°C)	—	89,56
4 ч SAM (23°C)	50°C, 5 ч	93,06
24 ч SAM (23°C)	—	98,6
24 ч SAM (23°C)	50°C, 5 ч	101,3
CAM (35°C) 1 ч	—	87,1
CAM (35°C) 2 ч	—	95,2
CAM (35°C) 3 ч	—	96,3

Таблица 2. Статические данные смачиваемости, измеренные на металлических поверхностях 1,4541 без и с кислотными слоями SAM ундеценилфосфоновой кислотой, до и после термообработки, а также когда нанослой были развиты при более высоких температурах.

Поверхность стали 1,4541	Обработка	Контактный угол капли воды (°)
	—	72,2
4 ч SAM (23°C)	—	85,8
4 ч SAM (23°C)	50°C, 5 ч	89,4
24 ч SAM (23°C)	—	90,3
24 ч SAM (23°C)	50°C, 5 ч	100,8
24 ч SAM (23°C)	80°C, 3 ч	102,8
24 ч SAM (23°C)	80°C, 5	103,5
SAM (35°C) 1ч	—	93,9
SAM (35°C) 2 ч	—	96,2
SAM (35°C) 3 ч	—	103,0

Судя по значениям угла смачивания, при более коротком времени осаждения (4 часа) эта амфифильная молекула не может полностью занять поверхность металла и слой не компактен. Эта причина в том, что последующая термическая обработка не смогла значительно улучшить поверхность.

Более длительное время формирования слоя SAM (24 ч) привело к более высокой гидрофобности поверхности, которая усиливалась за счет последующей термообработки, т.е. во время более длительного процесса погружения поверхность металла более плотно покрывается амфифильными молекулами; нанослойная структура более компактна. При повышении температуры после термообработки (с 50°C до 80°C) угол смачивания водой изменялся незначительно. Можно также заметить, что более длительное время последующей термообработки слоя SAM (24 ч) не приводит к значительному повышению гидрофобности: после 3-часовой обработки и нагревании при 80°C угол смачивания сравним с углом, измеренным при 5-часовом последующем нагреве при 80°C. Повышенная гидрофобность, вызванная нагревом, является следствием удаления остатков растворителя из нанослоя, что улучшило компактность нано пленки. С другой стороны, причиной может быть образование полимерных связей между группами $\text{CH}_2=\text{CH}-$ на концах углеродных цепей, что приводит к более компактному поверхностному слою. Наличие и отсутствие двойных связей контролировали инфракрасным методом спектроскопическими измерениями. Эти предварительные эксперименты продолжаются.

В остальных случаях раствор амфифила наносили при более высокой температуре. Вопрос заключался в том, можем ли мы значительно увеличить скорость формирования слоя SAM при более высокой температуре и улучшить качество нанослоя за счет уменьшения времени погружения или нет? Данные о смачиваемости доказывают, что плавное повышение температуры погружения (с 23°C до 35°C) параллельно с гораздо более коротким временем погружения приводит почти к той же гидрофобности, что и более длительное (24 ч) образование SAM, и дополнительная термическая обработка. Важно подчеркнуть, что повышенная плотность слоя была достигнута за гораздо более короткое время погружения. Это можно объяснить более легким образованием связи между поверхностным слоем оксида металла и кислородом в группах $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

Влияние легирующих компонентов стали на присоединение фосфоновой головной группы также отражается на величине смачиваемости. На поверхности менее легированной стали (DC01) гидрофобность увеличивалась только при более длительном времени погружения; Последующий нагрев увеличивал гидрофобность как при формировании более короткого, так и при более длинном слое SAM. Покрытие SAM, полученное на поверхностях из стали 1,4541, демонстрирует более высокие углы контакта после более длительного времени погружения, нанесенного вместе с последующей термообработкой, чем образцы после более короткого времени

погружения при более высокой температуре. Мы можем убедиться, что более короткое время формирования нанослоя, применяемое в присутствии раствора амфифила, температура которого немного превышает комнатную, приведет к процедуре более экономичной. В случае стали DC01 более высокая температура осаждения не приводит к такой же гидрофобности, как погружение при более низкой температуре в течение более длительного времени (Таблица 1 и Таблица 2).

В случае стали DC01 более высокая температура осаждения не приводит к такой же гидрофобности, как погружение при более низкой температуре в течение более длительного времени (Таблица 1 и Таблица 2). Хорошо известно, что поверхностный состав оксидов сплавов отличается от их объема. На поверхности DC01 присутствуют преимущественно оксиды железа. Когда мы рассматриваем стальной сплав 1,4541, он содержит хром и никель в более высокой концентрации и небольшое количество Mn и Ti. Судя по составу оксидов поверхности, измеренному методом РФЭС, в основном поверхность покрыта оксидами железа и хрома; никель появляется в металлической форме. Это причина того, что фосфонатные группы не могут связываться с поверхностью. Различия в составе поверхностного оксида между двумя сплавами, проанализированными в этих экспериментах, ответственны за различное поведение.

3.2. Визуализация поверхности с помощью AFM

Смачиваемость металлических поверхностей, покрытых нанослоями, влияет на поведение сталей в присутствии агрессивной среды. Компактность нанослоев визуализировали методом АСМ и характеризовали параметрами шероховатости (Таблица 1). Устойчивость слоев ЗРК к коррозионной среде также контролировалась с помощью атомно–силового микроскопа. Обе металлические поверхности с нанопокрывтиями и без них до и после термообработки и коррозионных испытаний были визуализированы с помощью АСМ. Целью изображения было показать морфологические изменения, вызванные осаждением слоев, последующей термообработкой и коррозионной средой.

Морфология слоя зависела как от времени осаждения, так и от состава металла. Во всех случаях нанослои имеют характерную структуру и различаются в разных сталях. На Рисунках 1 и 2 обе металлические поверхности показаны после более короткого и длительного времени формирования пленки SAM. Очевидно, что узоры SAM на двух сплавах похожи, но не одинаковы. Это обусловлено различиями в слое оксида металла. Анализ сечения на Рисунке 1(с) доказывает гладкость стальной поверхности DC01, покрытой SAM.

Питтинговая коррозия, которая является типичной формой локализованной коррозии, может возникать на нержавеющей стали в присутствии ионов хлорида (например, в морской воде) в нейтральном или кислом растворе, когда пассивный (оксидный) слой несовершенен. Ионы хлорида могут разрушить пассивный слой за

короткое время, хотя легирующие металлы нержавеющей стали, такие как Cr, Mo или N, оказывают ингибирующее влияние на этот процесс.

Различное поведение двух образцов стали без какого-либо нанопокрытия в растворе хлорида очевидно: до тех пор, пока образцы металла 1,4541 даже через 5 дней не показали значительного образования ямок (Рисунок 3), образец DC01 подвергся серьезному коррозионному повреждению уже через 1 сутки (Рисунок 4).

Изображения, сделанные в режиме отклонения, дают подробную информацию о 2D-поверхности; с другой стороны, на 3D-изображении видны перепады высот выступающих частей и ямок/впадин. На поверхностях стали 1,4541, даже после длительного коррозионного воздействия, наибольшая разница между высотой и впадиной, продемонстрированная на изображении сечения, составляет 7,3 нм. Металл DC01 подвергся серьезному коррозионному воздействию за гораздо более короткое время (1 день), ионы хлорида образовали ямки глубиной 732 нм. Различное поведение двух сталей в присутствии хлорид-ионов обусловлено различиями в поверхностном оксидном слое. В одном случае (DC01) он состоит в основном из оксидов железа, но поверхность стали 1,4541 покрывают оксиды не только железа, но и главным образом оксиды хрома.

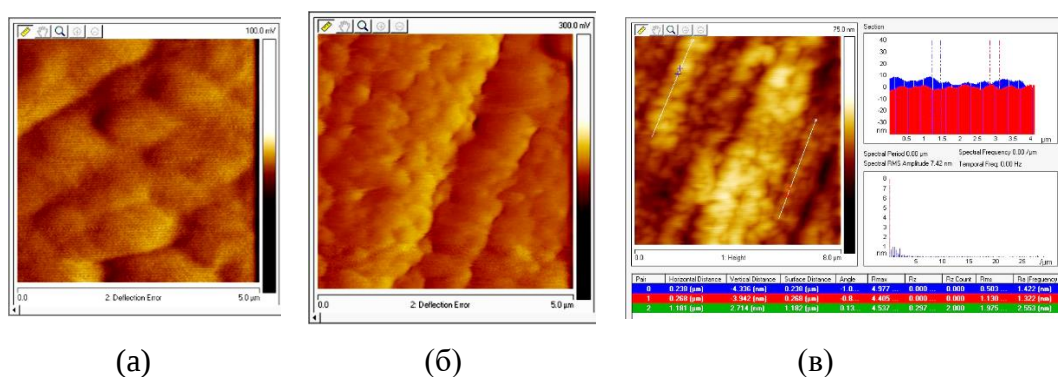
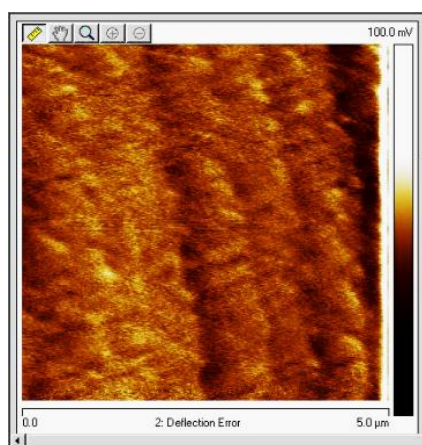
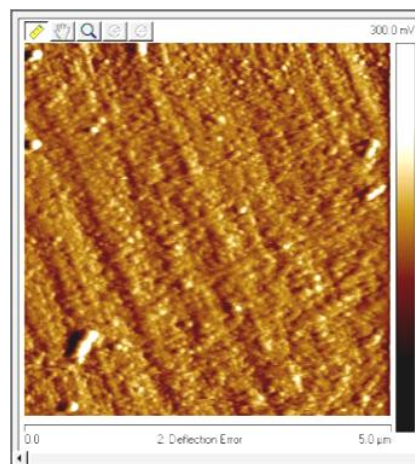


Рисунок 1. Металл DC01; (а) – SAM образовалась за 4 ч; (б) – SAM, сформированная за 24 ч; (в) – разрез хорошо упорядоченный нанослой, показанный на (б) АСМ–изображения (а) и (б) были получены при отклонении режиме, (в) в режиме высоты и разрезе).

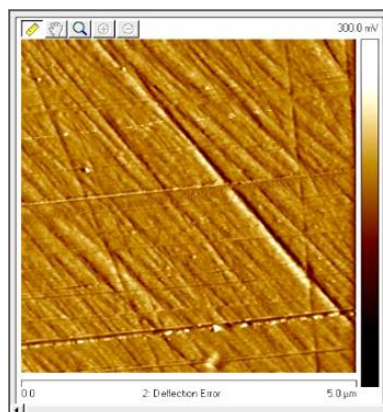


(a)

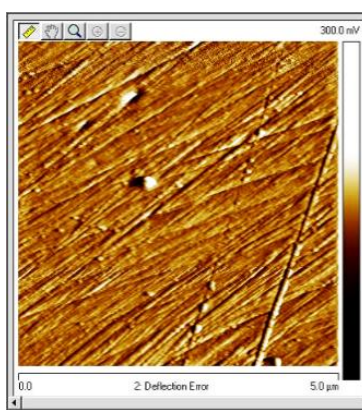


(б)

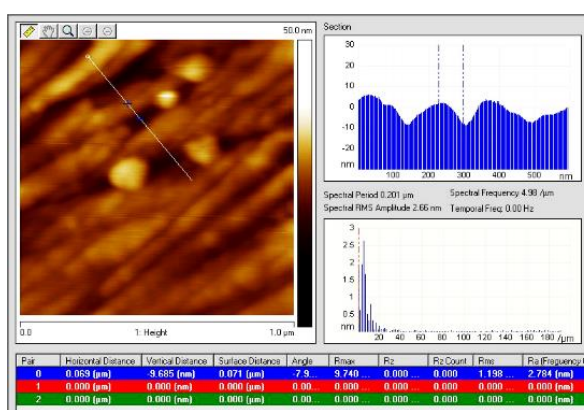
Рисунок 2. Металл 1,4541; (а) – SAM образовалась за 4 ч; (б) – SAM сформировалась за 24 ч (снимки сделаны в режиме отклонения).



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3. Металл: 1,4541; (а) – образец полированного металла; (б) – образец (а), погруженный в 3% раствор NaCl – 5 суток; (в) – участок корродированной поверхности (АСМ–изображения: (а) и (б), полученные в режиме отклонения, (в) в режиме высоты и разрезе).

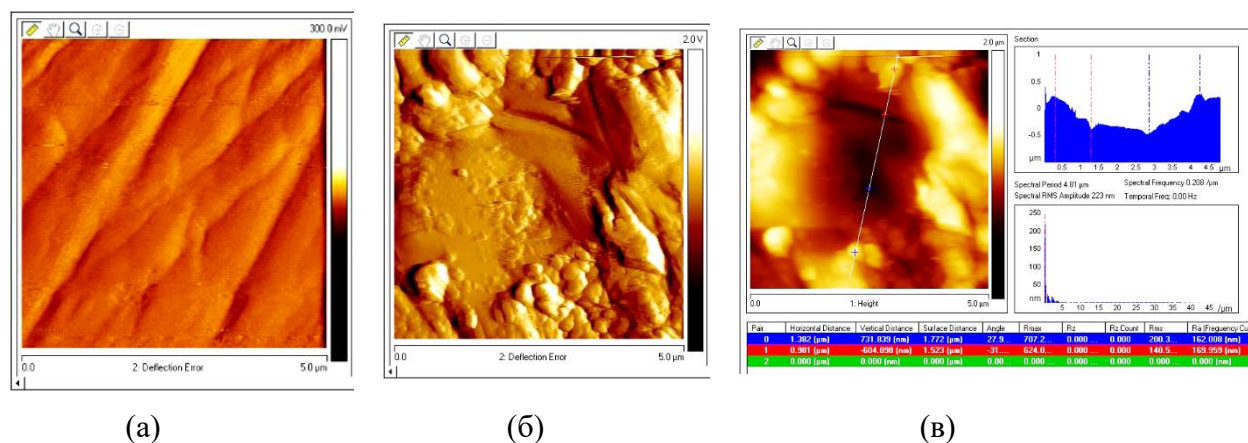


Рисунок 4. Металл: DC01; (а) – образец полированного металла; (б) – образец (а), погруженный в 3% раствор NaCl на 1 день; (в) – 3D и разрез прокорродированной поверхности (АСМ-изображения; (а) и (б) снято в режиме прогиба, (в) в режиме высоты и разрезе.

На Рисунке 5 показаны оксидные поверхности сплавов железа различного состава. Очевидно, что в покрытии металлических поверхностей оксидный слой зависит от легирующих элементов. Углеродистая сталь покрыта рыхлым оксидным слоем; с увеличением легирующих компонентов увеличивается состав и плотность поверхностного оксидного слоя, что способствует защите от агрессивной среды, способной разрушить пассивный слой и усилить растворение металла.

Когда два стальных образца, покрытых слоем SAM, были погружены в раствор хлорида, они вели себя по-разному (Рисунок 6 и Рисунок 7).

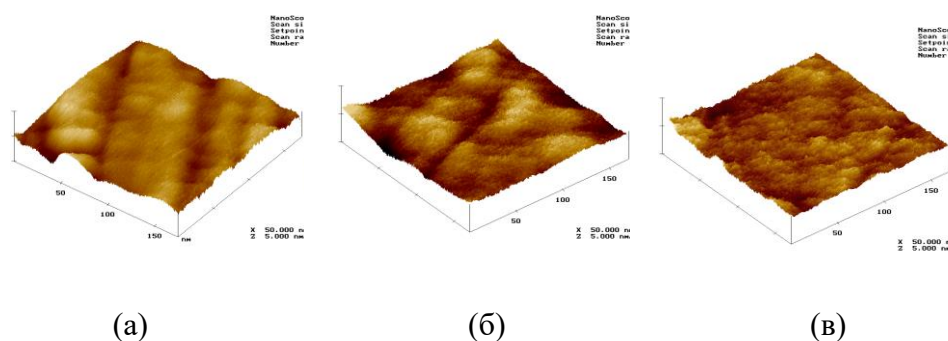


Рисунок 5. Различия в оксидных поверхностях сплавов железа; а) углеродистая сталь; (б) Cr/Ni: 18%/8%; (в) Cr/Ni/Mo: 20%/2%/2% [68].

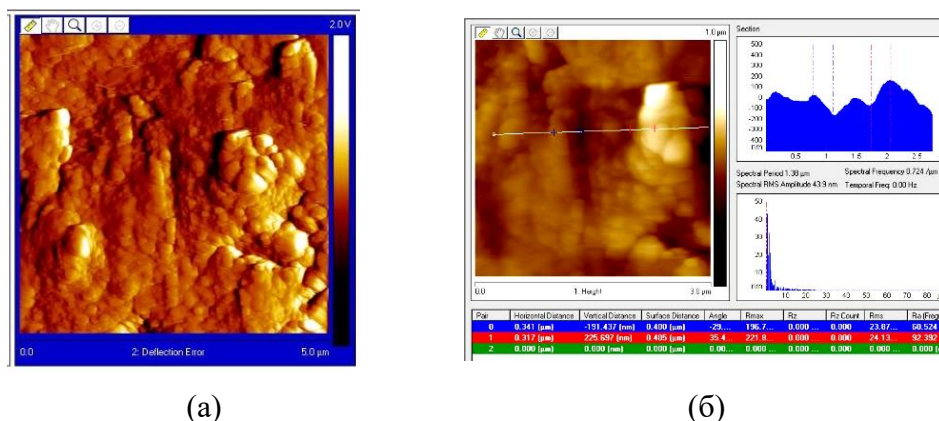


Рисунок 6. Металл: DC01; (а) – металл, покрытый слоем SAM, сформированным за 4 ч, затем погруженным в 3%-ный раствор NaCl на 1 сутки; (б) – разрез корродированной поверхности (АСМ–изображения, (а) – в прогибном режиме, (б) – в высотном режиме и разрезе).

Судя по изображениям АСМ, образовавшийся за короткое время на стали DC01 не защищает металл должным образом от питтинговой коррозии, поверхность очень неровная; но следует помнить, что без нанопокрывтия наибольшая разница по высоте составила 732 нм (показано на Рисунке 4). Это значение на поверхности DC01 с кратковременным покрытием составляет всего 191 нм. Это означает, что нанопокрывтие может частично сохранить пассивный слой, затормозить образование ямок. Поверхность не полностью покрыта слоем SAM.

После пятидневного коррозионного воздействия сталь 1,4541, покрытая 4-часовым слоем SAM, не имеет ямок. На Рисунке 7 показано, что в результате термообработки получается более компактная структура SAM, которая не допускает проникновения хлорид-ионов на поверхность металла. Различное поведение двух стальных образцов, покрытых слоями SAM, можно объяснить разной компактностью слоя оксида металла, которая определяет плотность амфифильных молекул, адсорбированных на слое оксида металла, как показали результаты смачиваемости.

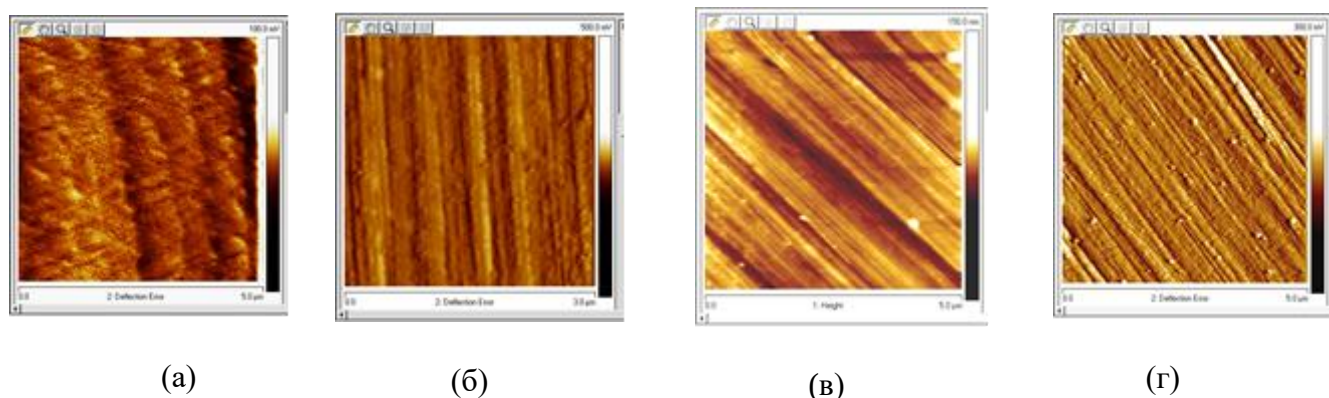


Рисунок 7. Металл: 1,4541; (а) – металл со слоем SAM, развитым за 4 ч; (б) – образец (а), погруженный в NaCl на 5 суток; (в) – образец (а) после термообработки (50°C в течение 5 ч) (г) – образец (в), погруженный в NaCl на 5 суток (АСМ–изображения, снятые в режиме отклонения).

3.3. Параметры шероховатости, измеренные на голых поверхностях и поверхностях с покрытием до и после испытания на коррозию.

Значения шероховатости использовались для характеристики поверхностей с нанопокрытием. Три параметра шероховатости были рассчитаны на основе атомно-силовых изображений.

R_a обозначает среднеарифметический параметр высоты, который является наиболее универсальным параметром шероховатости, применимым для общего контроля качества поверхностей. Он показывает абсолютное отклонение неровностей шероховатости и описывает изменение высоты.

R_q означает среднеквадратическую шероховатость, которая является важным параметром, представляющим собой стандартное отклонение распределения высот поверхности и описывает шероховатость поверхности статистическим методом.

R_{max} отражает чувствительность к высоте выступов и глубине царапин. Он определяет расстояние по вертикали между самой высокой вершиной и самой низкой впадиной профиля [69].

Параметры шероховатости сведены в Таблицах 3 и 4. Все значения рассчитаны путем анализа 3D–изображений.

Коррозионное воздействие раствора NaCl на непокрытую поверхность металла 1,4541 приводит к значительному увеличению всех показателей шероховатости, что является следствием интенсивного разрушения/растворения металла. Нанесение слоя SAM, а также последующая термообработка практически во всех случаях незначительно увеличивают значения шероховатости. Но самое важное наблюдение заключается в том, что покрытия SAM с термообработкой и без нее предохраняют поверхность металла от интенсивного коррозионного воздействия ионов хлорида и вызывают очень небольшое увеличение шероховатости, показывая, что более плотно

покрытая поверхность может защитить металл от растворения путем блокировки активных центров на металлических поверхностях. Это особенно справедливо для слоя SAM после термической обработки, формирующегося за более длительное время (24 ч).

Таблица 3. Параметры шероховатости, измеренные на непокрытых поверхностях и поверхностях с покрытием SAM из сплава 1,4541 с коррозионным воздействием и без него (NaCl: водный раствор в 3%; R_a – среднеарифметическая высота; R_q – среднее значение квадратной шероховатости; R_{max} – максимальная высота профиля).

SAM (230)	Последующая обработка	R_q (нм)	R_a (нм)	R_{max} (нм)
-	—	3,15	2,47	31,3
+NaCl 5 суток	—	4,52	3,57	77,9
4 ч SAM	—	2,84	2,18	25,9
4 ч SAM+NaCl 1 сутки	—	5,76	4,65	45,0
4 ч 50°C, 5 ч	50°C, 5 ч	3,67	3,32	27,1
4 ч SAM+NaCl 5 суток	50°C, 5 ч	3,97	3,17	35,5
24 ч SAM	—	4,34	3,51	33,7
24 ч SAM+NaCl 1 сутки	—	4,46	3,54	46,8
24 ч SAM+NaCl 5 суток	—	4,52	3,57	47,9
24 ч SAM	50°C; 5 ч	4,59	3,51	42,8
24 ч SAM+NaCl 5 суток	50°C; 5 ч	4,98	3,60	43,8
35°C	1	4,16	3,30	32,2
35°C	2	4,33	3,41	32,7
35°C	3	4,43	3,36	34,4
35°C+NaCl 1 сутки	3	3,39	3,20	37,1
35°C+NaCl 5 суток	3	4,66	3,38	39,8

При осаждении нанослоя при температуре 35°C после погружения образцов в раствор хлорида на более короткое время (1 сутки) или более длительное (5 суток) шероховатость поверхности менее интенсивна, чем у нанослоев, сформированных за 24 ч, и подвергается такому же длительному коррозионному воздействию. Это наблюдение подтверждается значениями угла смачивания водой: более высокая гидрофобность означает, что покрытие поверхности амфифилами более совершенное. Аналогичные эксперименты были проведены на образцах металла DC01. Эти экспериментальные данные по шероховатости обобщены в Таблице 4.

Понятно, что тот же самый слой SAM, созданный на поверхности металла DC01, не может защитить металл на том же уровне, что и в случае сплава 1.4541. Даже более длительное время формирования ПАВ с последующей термообработкой не смогло уменьшить шероховатость поверхности после более длительного погружения в раствор хлорида (что свидетельствует о более интенсивном растворении металла). Хотя данные по гидрофобности подтвердили наличие нанослоя на металле DC01, значительная разница в морфологии оксидного слоя с более высокой пористостью позволяет проникновение хлорид-ионов на поверхность металла и повышенное образование ямок.

Таблица 4. Параметры шероховатости, измеренные на непокрытых и покрытых слоем SAM поверхностях сплава DC01, с и без коррозионного воздействия (NaCl: водный раствор в 3%; R_a – средняя арифметическая высота; R_q – среднее значение квадратная шероховатость; R_{max} – максимальная высота профиля).

SAM (23°)	Последующая обработка	R_q (нм)	R_a (нм)	R_{max} (нм)
–	–	4,06	3,24	36,2
+NaCl 5 суток	–	169	165	1175
4 ч SAM	–	4,36	3,26	30,3
4 ч SAM+NaCl 1 сутки	–	170,1	152,3	813,1
4 ч	4 ч 50°C, 5 ч	6,25	5,11	26,2
4 ч+NaCl 5 суток	50°C, 5 h	122	91,3	1057
24 ч	–	5,22	4,31	30,8
24 ч ; NaCl 1 сутки	–	101,3	23,6	198,2
24 ч SAM+NaCl 5 суток	–	255,6	143,7	1325,2
24 ч	50°C; 5 ч	6,11	3,89	41,1
24 ч SAM+NaCl 5 суток	50°C; 3 ч	168	125	678,1

Точный ответ на это различное поведение можно дать, проанализировав тип смачиваемости поверхности, который может соответствовать двум различным моделям. Модель Венцеля дает изменение значения угла смачивания (УС) в зависимости от шероховатости смоченной твердой поверхности; шероховатость может либо способствовать смачиваемости, либо несмачиваемости; это зависит от химической природы твердого субстрата. Когда увеличивается шероховатость, увеличивается и гидрофобность.

Модель Кэсси–Бакстера описывает изменение УС в зависимости от шероховатости, когда часть поверхности заполнена воздухом, т.е. поверхность не полностью покрыта жидкостью, карманы содержат воздух. Площадь контакта между

твердой поверхностью и жидкостью уменьшается, что приводит к повышению ее гидрофобности. Согласно этой модели, УС возрастает с увеличением шероховатости поверхности [70, 71].

Анализ результатов наших экспериментов не позволяет решить, соответствуют ли наши образцы требованиям модели Венцеля или модели Кэсси–Бакстера. Видно, что с увеличением шероховатости смачиваемость наблюдаемых образцов увеличивается, но это справедливо для обеих моделей. С другой стороны, если за короткое время наплавки не удастся полностью покрыть поверхность металла, непокрытые поверхности могут быть заняты пузырьками воздуха. Дальнейший анализ позволит выяснить, какой тип модели мы можем описать для наших образцов и дает ли это объяснение различия в морфологии поверхности оксидного слоя, ответственного за повышенную чувствительность к коррозии. На основании численных данных, приведенных в Таблице 5, на Рисунке 8 показан состав оксидов металлов поверхностного оксидного слоя.

Таблица 5. Состав объемных и поверхностных оксидов металлов.

Состав поверхности [в атом %] → Образец	Fe	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti
DC01 (1,033)	98,2	–	<1,0	–	–	0,8	–	–	–
1,4541	74,6	1,6	–	–	0,5	19,2	–	3,8	–
Твердый металл состав									
DC01 (1,033)	масса	0,009	0,22	0,012	0,01	0,12	–	0,036	0,001
1,4541	масса	0,50	1,07	0,028	0,001	17,08	–	9,00	0,351

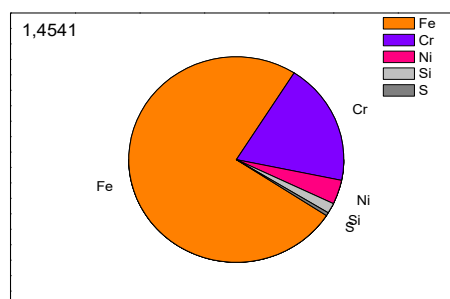
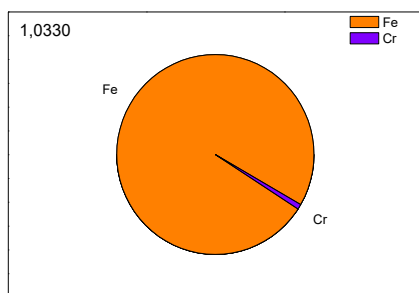


Рисунок 8. Состав поверхности металла, измеренный методом РФЭС.

Что касается влияния различий в составе металла в стали и поверхностном оксидном слое, то хорошо известно, что никель не нарушает поверхностного оксидного покрытия, поскольку остается преимущественно в форме чистого металла. В составе поверхностного оксидного слоя хром представлен в большей концентрации, чем в объеме стали. Существенные различия в антикоррозионных свойствах DC01 с SAM-покрытием и 1,4541 образцы металлов однозначно доказывают роль оксида хрома в присоединении головных фосфоногрупп и его роль в формировании более компактного и менее пористого поверхностного слоя.

Влияние нагревания на слой SAM можно объяснить следующим: как уже упоминалось во введении, функциональная группа $-P(O)(OH)_2$ может связываться только с оксидами металлов, образуя моно-, би- и тридентатные связи. Во время этого процесса, среди прочего, образуется вода, а за счет других сил увеличивается покрытие поверхности. Термическая обработка усиливает образование воды и выход ее из слоя, процесс обезвоживания, т. е. усиливает прикрепление молекул к поверхности и образование более компактного нанослоя.

4. Выводы

Две стали (DC01, 1,4541) с покрытием SAM из ундеценилфосфоновой кислоты и без него были исследованы различными методами. Вопросы, требующие ответа, заключались в том, как время нанесения слоя SAM, температура нанесения и последующая термическая обработка, а также состав металла влияют на характеристики поверхности и их антикоррозионную эффективность. Повышенные значения гидрофобности доказали успешность нанесения поверхностного покрытия. На обоих сплавах железа смачиваемость нанослоя зависела от времени осаждения: более короткое время формирования слоя (4 ч) приводило к менее высоким значениям угла смачивания, чем более длительное (24 ч). Посттермическая обработка слоев SAM увеличила гидрофобность поверхности. Более высокая температура раствора, формировавшего SAM привела к получению почти такой же высокой гидрофобности поверхности за более короткое время, чем более длительное осаждение нанослоев при более низкой температуре.

Плотность поверхностного оксидного слоя, на котором адсорбируются головные группы ундеценилфосфоновой кислоты, определяется оксидным покрытием легирующих элементов. В случае DC01 поверхностный оксидный слой покрывает металл гораздо рыхлее, чем слой Fe/Cr оксида на 1,4541. По этой причине образцы DC01, покрытые SAM, могут менее эффективно противостоять воздействию ионов хлорида в коррозионных экспериментах.

Значения смачиваемости слоев SAM, сформированных на стали 1,4541 с легирующими компонентами Cr и Ni, выше, чем измеренные в аналогичных условиях на образце DC01 с SAM-покрытием. Увеличенные значения угла смачивания доказали формирование более компактных поверхностных слоев, которые могли

эффективно контролировать коррозионное воздействие ионов хлорида. Последующая термообработка за счет улучшения обезвоживания процесса анкерного кольца увеличила гидрофобность поверхности, что привело к увеличению антикоррозионной активности стали 1,4541. Формирование нанослоя при более высокой температуре и более коротком времени обеспечило такую же защиту сплава 1,4541, как и более длительное время осаждения при более низкой температуре.

Другими словами: полученные результаты подтверждают вывод о том, что слой SAM ундеценилфосфоновой кислоты является лучшим изолятором и барьером для коррозии при повышении температуры осаждения и когда слой SAM подвергается последующей обработке нагреванием. Это может быть связано с более быстрым прикреплением головных групп к оксидному слою и усиленному водоотделению.

Различия в поведении двух сталей в коррозионных экспериментах были продемонстрированы с помощью атомно–силовой микроскопии. Этот метод позволяет не только визуализировать изменение морфологии поверхности, вызванное наложением слоев и термообработкой, но также показать разрушенные поверхности в присутствии ионов хлорида. Кроме того, изменения поверхности в агрессивной среде были численно оценены путем анализа срезов АСМ–изображений: без какого-либо нанослоя ионы хлорида вызывают очень серьезное ухудшение состояния/придание шероховатости обоим металлам. Наличие нанослоев SAM на обеих сталях могло бы уменьшить растворение металла, но существуют различия в интенсивности ингибирования: металл 1,4541, покрытый SAM (приготовленный всеми методами), во всех случаях был более эффективен, чем те же нанослои на металле DC01.

Другим параметром, характеризующим металлические поверхности с нанопокрывом и без него, полученными в различных условиях и под воздействием агрессивных хлорид-ионов, была шероховатость. Самая важная информация, которую предоставили значения шероховатости, заключается в том, что они численно характеризуют влияние образования нанослоев, последующей обработки и коррозионного воздействия. Три различных параметра шероховатости последовательно продемонстрировали, что осаждение нанослоев слегка меняет шероховатость поверхности; присутствие хлорид–ионов разрушает непокрытые металлы. Слои SAM могут ингибировать растворение металла, но с разной интенсивностью: нанопокрывы на 1,4541 могут гораздо эффективнее снижать коррозию, чем те же нанопокрывы на металле DC01. Существенные различия проявляются в очень разных значениях шероховатости.

5. Благодарность

Эта работа была поддержана проектом ТКР2020–НКА–10, финансируемым в рамках программы тематического совершенствования 2020–4.1.1–ТКР2020 Национальным

фондом исследований, разработок и инноваций Венгрии. Авторы выражают благодарность доктору Золтану Пасти за измерения XPS.

4. Список литературы

1. K. Marusic, Z. Hajdari and H. Otmacic Curkovic, Optimizing the Preparation Procedure of Self-assembled Monolayer of Stearic Acid for Protection of Cupronickel Alloy, *Acta Chim. Slov.*, 2014, **61**, 328–339.
2. A.M.A. Mohamed, A.M. Abdullah and N.A. Younan, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review, *The Arabian Journal of Chemistry*, 2014, **8**, 749–765. doi: [10.1016/j.arabjc.2014.03.006](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.006).
3. J.T. Simpson, S.R. Hunter and T. Aytug, Superhydrophobic materials and coatings: a review, *Rep. Prog. Phys.*, 2015, **78**, no. 8, 086501. doi: [10.1088/0034-4885/78/8/086501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/8/086501).
4. A. Fihri, E. Bovero, A. Al-Shahrani, A. Al-Ghamdi and G. Alabedi, Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: A review, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **520**, 378–390. doi: [10.1016/j.colsurfa.2016.12.057](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.057).
5. G. Mageshwaran, Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, **15**, 231–250.
6. J. Telegdi, T. Rigó, J. Beczner and E. Kálmán, Influence of Langmuir–Blodgett nanolayers on microbial adhesion, *Surf. Eng.*, 2005, **21**, no. 2, 107–112. doi: [10.1179/174329305X23245](https://doi.org/10.1179/174329305X23245).
7. L. Románszki, I. Datsenko, J. Telegdi, L. Nyikos and W. Sand, Self-assembled and dipcoated nanolayers as anti-biofouling protective coatings on copper, copper alloys, and stainless steel, *Proc. Int. Congr. Mar. Corros. Fouling*, Toulon, France, 19–24 June 2016, 252.
8. T. Abohalkuma, A. Shaban and J. Telegdi, Corrosion Processes Controlled by Phosphonic Acid Nano-layers, *Period. Polytech., Chem. Eng.*, 2016, **60**, 165. doi: [10.3311/PPch.8260](https://doi.org/10.3311/PPch.8260).
9. J. Deng, P. Pang, Ch. Wang and T. Ren, Biotribological properties of Ti–6Al–4V alloy treated with self-assembly multi-walled carbon nanotube coating, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, **382**, 125169. doi: [10.1016/j.surfcoat.2019.125169](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125169).
10. A. Heijink, J. Schwartz, M.E. Zobitz, K.N. Crowder, G.E. Lutz and J.D. Sibonga, Selfassembled Monolayer Films of Phosphonates for Bonding RGD to Titanium, *Clin. Orthop. Relat. Res.*, 2008, **466**, 977–984. doi: [10.1007/s11999-008-0117-7](https://doi.org/10.1007/s11999-008-0117-7).
11. R.P. Zhao, S. Rupper and S. Gaan, Recent Development in Phosphonic Acid Based Organic Coatings on Aluminum, *Coatings*, 2017, **7**, no. 89, 133. doi: [10.3390/coatings7090133](https://doi.org/10.3390/coatings7090133).

-
12. W. Zhao, M. Göthelid, S. Hosseinpour, M. Johansson, G. Li, C. Leygraf and C.M. Johnson, The nature of self-assembled octadecylphosphonic acid (ODPA) layers on copper substrates, *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, **581**, 816–825. doi: [10.1016/j.jcis.2020.07.058](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.058).
 13. R.W. Murray, Chemically modified electrodes, *Acc. Chem. Res.*, 1980, **13**, 135–141. doi: [10.1021/ar50149a002](https://doi.org/10.1021/ar50149a002).
 14. R. Nuzzo, D. Allara, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4481–4483 doi: [10.1021/ja00351a063](https://doi.org/10.1021/ja00351a063).
 15. G.K. Jennings, P.E. Laibinis, Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, **116**, 105–114. doi: [10.1016/0927-7757\(96\)03626-6](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03626-6).
 16. A. Ulman, *Part four—Modeling of Monolayers*, in: *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, 1991, 305–338. doi: [10.1016/B978-0-08-092631-5.50011-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092631-5.50011-7).
 17. A. Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1533–1554. doi: [10.1021/cr9502357](https://doi.org/10.1021/cr9502357).
 18. J.J. Gooding, F. Mearns, W. Yang and J. Liu, Self-assembled monolayers into the 21st Century: recent advances and applications, *Electroanalysis*, 2003, **15**, 81–96. doi: [10.1002/elan.200390017](https://doi.org/10.1002/elan.200390017).
 19. C. Love, L. Estroff, J. Kriebel, R.G. Nuzzo and G.M. Whitesides, Self-assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1103–1170. doi: [10.1021/cr0300789](https://doi.org/10.1021/cr0300789).
 20. J. Telegdi, T. Rigó and E. Kálmán, Molecular layers of hydroxamic acids in copper corrosion inhibition, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **582**, 191–201. doi: [10.1016/j.jelechem.2005.03.045](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.03.045).
 21. G.M. Whitesides, J.K. Kriebel and B.T. Mayers, Self-assembly and nanostructured materials, *Nanostructure Science and Technology*, W.T.S. Huck (Ed.), Springer US, 2005, 217–239. doi: [10.1007/0-387-25656-3](https://doi.org/10.1007/0-387-25656-3).
 22. J. Telegdi, H. Otmačić, K. Tadic, F. Al-Taher, E. Stupnišek-Lisac and E. Kálmán, Inhibition of copper corrosion by self-assembled amphiphiles, *Chem. and Biochem. Eng. Q.*, 2007, **21**, 77–82.
 23. J. Telegdi, T. Rigó, É. Pfeifer, T. Keszthelyi and E. Kálmán, Nanolayer coatings, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 2008, **135**, 77–86. doi: [10.1007/28822008098](https://doi.org/10.1007/28822008098).
 24. C. Vericat, M.E. Vela, G. Corthey, E. Pensa, E. Cortés, M.H. Fonticelli, F. Ibanez, G.E. Benitez, P. Carro and R.C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiolates on metals: a review article on sulfur-metal chemistry and surface structures, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 27730–27754. doi: [10.1039/C4RA04659E](https://doi.org/10.1039/C4RA04659E).
 25. T. Abohalkuma, F. Shawish and J. Telegdi, Phosphonic acid derivatives in self assembled layers against metal corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, 151–159. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-3-151-159](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-3-151-159).

-
26. T. Abohalkuma, J. Telegdi, Corrosion protection of carbon steel by special phosphonic acid nano-layers, *Mater. Corros.*, 2015, **66**, no. 12, 1382–1390. doi: [10.1002/maco.201508792](https://doi.org/10.1002/maco.201508792).
 27. J. Telegdi, G. Luciano, S. Mahantray and T. Abohalkuma, Inhibition of aluminum alloy corrosion in electrolytes by self-assembled fluorophosphonic acid molecular layer, *Mater. Corros.*, 2016, **67**, no. 10, 1027–1033.
 28. J. Telegdi T. Abohalkuma, Influence of the nanolayer post-treatment on the anticorrosion activity, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 352–365. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-6).
 29. J. Telegdi, Formation of self-assembled anticorrosion films on different metals, *Materials*, 2020, **13**, no. 5089, 1–25. doi: [10.3390/ma13225089](https://doi.org/10.3390/ma13225089).
 30. É. Kocsisné Pfeifer, J. Telegdi and I.G. Gyurika, The effect of heating on the anticorrosive self-assembled phosphonic acid nanolayers, *Proceedings of the 6th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'20) Prague, Czech Republic Virtual Conference*, August, 2020, no. MMME 123, 1–6. doi: [10.11159/mmme20.123](https://doi.org/10.11159/mmme20.123).
 31. D. Geldof, M. Tassi, R. Carleer, P. Adriaenssens, A. Roevens, V. Meynen and F. Blockhuys, Binding modes of phosphonic acid derivatives adsorbed on TiO₂ surfaces: Assignments of experimental IR and NMR spectra based on DFT/PBC calculations, *Surf. Sci.*, 2017, **655**, 31–38. doi: [10.1016/j.susc.2016.09.001](https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.09.001).
 32. J.D. Hartgerink, E. Beniash and S. Stupp, Self-assembly and Mineralization of Peptide-Amphiphile Nanofibers, *Science*, 2001, **294**, 1684–1688. doi: [10.1126/science.1063187](https://doi.org/10.1126/science.1063187).
 33. T. Nakamoto, M. Katada, K. Endo, H. Sano, Structure of Fe₃O complexes with long alkyl chain fatty acid, [Fe₃O(O₂CC_nH_{2n+1})₆L₃]NO₃ (L=H₂O, n=11, 13, 15, 17; L=py, n=13, 15, 17); crystal structure of [Fe₃O(O₂CC₁₃H₂₇)₆(py)₃]NO, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3507–3514.
 34. S. Valiyaveetil, V. Enkelmann and K. Müllen. Supramolecular structures formed from hydrogen-bonded networks of 5-alkoxyisophthalic acid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, **18**, 2097. doi: [10.1039/c39940002097](https://doi.org/10.1039/c39940002097).
 35. K.J.M. Bishop, C.E. Wilmer, S. Soh and B.A. Grzybowski, Nanoscale forces and their uses in self-assembly, *Small*, 2009, **5**, 1600–1630. doi: [10.1002/smll.200900358](https://doi.org/10.1002/smll.200900358).
 36. E. Hoque, J.A. DeRose, B. Bhushan and K.W. Hipps, Low adhesion, non-wetting phosphonate self-assembled monolayer films formed on copper oxide surfaces, *Ultramicroscopy*, 2009, **109**, 1015–1022. doi: [10.1016/j.ultramic.2009.03.033](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.03.033).
 37. A. Raman, R. Quiñones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi and E.S. Gawalt, Understanding organic film behavior on alloy and metal oxides, *Langmuir*, 2010, **26**, 1747–1754. doi: [10.1021/la904120s](https://doi.org/10.1021/la904120s).

-
38. T. Abohalkuma, A. Shaban and J. Telegdi, Corrosion Processes Controlled by Phosphonic Acid Nano–layers, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2018, **60**, no. 3, 165–168. doi: [10.3311/PPch.8260](https://doi.org/10.3311/PPch.8260).
 39. J. Telegdi, T. Szabó, L. Románszki and M. Pávai, Chapter 7(20): The use of nano–microlayers, self–healing and slow–release coatings to prevent corrosion and biofouling, in Mekhlou ASH (szerk.), Handbook of smart coatings for materials protection. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2014, **64**, 135–182. doi: [10.15331/9780857096883.2.135](https://doi.org/10.15331/9780857096883.2.135).
 40. S.C. D’Andrea, A.Y. Fadeev, Covalent surface modification of calcium hydroxyapatite usingn alkyl and fluoroalkylphosphonic acids, *Langmuir*, 2003, **19**, 7904–7910. doi: [10.1021/LA027000S](https://doi.org/10.1021/LA027000S).
 41. R. Luschtinetz, A.F. Oliveira, J. Frenzel, J.O. Joswig, G. Seifert and H.A. Duarte, Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces, *Surf. Sci.*, 2008, **602**, 1347–1359. doi: [10.1016/J.SUSC.2008.01.035](https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2008.01.035).
 42. R. Quiñones, A. Raman and E.S. Gawalt, Functionalization of nickel oxide using alkyl phosphonic acid self-assembled monolayers, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 8774–8781. doi: [10.1016/J.TSF.2008.06.055](https://doi.org/10.1016/J.TSF.2008.06.055).
 43. T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer and H. Hoffmann, Control of structural order in selfassembled zirconium alkyl phosphonate films, *Langmuir*, 1998, **14**, 5826–5833. doi: [10.1021/LA980462E](https://doi.org/10.1021/LA980462E).
 44. T.T. Foster, M.R. Alexander, G.J. Leggett and E. McAlpine, Friction force microscopy of alkyl phosphonic acid and carboxylic acids adsorbed on the native oxide of aluminum, *Langmuir*, 2006, **22**, 9254–9259. doi: [10.1021/LA061082T](https://doi.org/10.1021/LA061082T).
 45. E.S. Gawalt, M.J. Avaltroni, N. Koch and J. Schwartz, Self–assembly and bonding of alkanephosphonic acids on the native oxide surface of titanium, *Langmuir*, 2001, **17**, 5736–5738. doi: [10.1021/LA010649X](https://doi.org/10.1021/LA010649X).
 46. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsuji, Supe–Water–Repellent Fractal Surfaces, *Langmuir*, 1996, **12**, 2125–2127. doi: [10.1021/LA950418O](https://doi.org/10.1021/LA950418O).
 47. Y.L. Jeyachandran, M.A. Zharnikov, Comprehensive analysis of the effect of electron irradiation on oligo (ethylene glycol) terminated self–assembled monolayers applicable for specific and non–specific patterning of proteins, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 14950–14959. doi: [10.1021/jp303764h](https://doi.org/10.1021/jp303764h).
 48. Y. Tai, A. Shaporenko, H. Noda, M. Grunze and M. Zharnikov, Fabrication of a stable metal film on the surface of self–assembled monolayers, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1745–1749. doi: [10.1002/adma.200500464](https://doi.org/10.1002/adma.200500464).
 49. F. Chesneau, A. Terfort and M. Zharnikov, Nickel deposition on fluorinated, aromatic self–assembled monolayers: chemically induced cross–linking as a tool for the preparation of well–defined top metal films, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 11763–11773. doi: [10.1021/JP5025334](https://doi.org/10.1021/JP5025334).

-
50. K. Marušić, N. Matijaković Mlinarić and F. Mihaljevic, Influence of gamma irradiation on a fatty acid self-assembling coating of copper, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, no. 16, 973–979. doi: [10.1149/2.1301814jes](https://doi.org/10.1149/2.1301814jes).
51. X. Wan, I. Lieberman, A. Asyuda, S. Resch, H. Seim, P. Kirsch and M. Zharnikov, Thermal stability of phosphonic acid self-assembled monolayers on alumina substrates, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 2531–2542. doi: [10.1021/acs.jpcc.9b10628](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10628).
52. E.K. Mioč, Z.H. Gretić and H.O. Ćurković, Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance, *Corros. Sci.*, 2018, **134**, 189–198. doi: [10.1016/j.corsci.2018.02.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.021).
53. B. Arrotin, J. Delhalle, P. Dubois, L. Mespouille and Z. Mekhalif, Electroassisted functionalization of nitinol surface, a powerful strategy for polymer coating through controlled radical surface initiation, *Langmuir*, 2017, **33**, 2977–2985. doi: [10.1021/acs.langmuir.6b04536](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04536).
54. P. Marcus (Ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd ed., 2017; CRC Press: Boca Raton, FL, USA; ISBN209781138073630
55. A. Shaban, Gy. Vastag and J. Telegdi, *Corrosion Inhibitors, Ch. 2. Metal corrosion and its inhibition mechanisms: an overview*. doi: [10.52305/PYBG4044](https://doi.org/10.52305/PYBG4044).
56. Y. Tsutsumi, A. Nishikata and T. Tsuru, Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solution, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, 1394–1407. doi: [10.1016/j.corsci.2006.08.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.016).
57. Y.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: Where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2017, **6**, no. 4, 384–427. doi: [10.17675/2305-6894-2017-6-4-3](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2017-6-4-3).
58. P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei and A.A. Rahim, Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View, *Chem. Eng. Commun.*, 2016, **203**, no. 9, 1145–1156. doi: [10.1080/00986445.2016.1172485](https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1172485).
59. E. Kálmán, I. Felhősi, F.H. Kármán, I. Lukovits, J. Telegdi and G. Pálinkás, Environmentally friendly corrosion inhibitors, *Mater. Sci. Technol.*; A Comprehensive Treatment, Corrosion and Environmental Degradation, Wiley–VCH (Edited by R.W. Chan, P. Haasen, E.J. Kramer), 2000, **1**, 471–537. doi: [10.1002/9783527619306.ch9](https://doi.org/10.1002/9783527619306.ch9).
60. H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp and E. Stupniše–Lisac, Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, **34**, no. 5, 545–550. doi: [10.1023/B:JACH.0000021873.30314.eb](https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000021873.30314.eb).
61. J. Telegdi, J. Beczner, N-Substituted amino acids as multifunctional additives used in cooling water. Part I: N-Hydroxymethyl amino acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, no. 3, 167–176. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-3-167-17](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-3-167-17).
62. J. Telegdi, N-Substituted amino acids as multifunctional additives used in cooling water. Part II: N-Carboxymethyl and phosphonomethyl amino acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 2, 183–189. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-2-7).

-
63. J. Telegdi, N–Substituted amino acids as anticorrosion additives. Part III: N–Acyl amino acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, 5, no. 3, 263–272. doi: [0.17675/2305-6894-2016-5-3-6](https://doi.org/0.17675/2305-6894-2016-5-3-6).
64. J. Telegdi, N–Substituted unusual amino acids as corrosion inhibitors. Part IV: N–Acyl derivatives of unnatural amino acids with double bond, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, 5, no. 4, 360–366. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-6).
65. C. Monticelli, Corrosion Inhibitors; in Surface Science and Electrochemistry, *Encycl. Interfacial Chem.*, 2018, 164–171.
66. B.N. Popov, Corrosion Engineering; Principles and Solved Problems, *Corros. Inhib.*, 2015, 14, 581–597. doi: [10.1016/B978-0-444-62722-3.00014-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00014-8).
67. L. Románszki, M. Mohos, J. Telegdi, Zs. Keresztes and L. Nyikos, A comparison of contact angle measurement results obtained on bare, treated, and coated alloy samples by both dynamic sessile drop and Wilhelmy method, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2014, 58, 53–59. doi: [10.3311/PPch.7188](https://doi.org/10.3311/PPch.7188), [link](#).
68. J. Telegdi, *Inhibition of microbiologically influenced corrosion by dissolved additives, and by specific nanolayers*, DSc Thesis, 2009.
69. E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa and H.H. Soliman, Roughness parameters, *J. Mater. Process. Technol.*, 2002, 123, 133–145.
70. J. Genzer, K. Efimenko, Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling; a review, *Biofouling*, 2006, 22, 339. doi: [10.1080/08927010600980223](https://doi.org/10.1080/08927010600980223).
71. N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton and M.I. Newton, An introduction to superhydrophobicity, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, 161, 124. doi: [10.1016/j.cis.2009.11.001](https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.11.001).

Improved hydrophobicity for better corrosion control by special self-assembled molecular coatings

É.K. Pfeifer¹ and J. Telegdi^{2,3}

¹*University of Pannonia, Institute of Material and Mechanical Engineering 8200
Veszprém, Egyetem Str 10, Veszprém, Hungary*

²*Department of Functional and Structural Materials, Institute of Materials and
Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences; 1117 Budapest, Magyar
tudósok körútja 2, Hungary*

³*Óbuda University, Faculty of Light Industry and Environmental Engineering, Budapest,
Hungary*

Abstract: The aim of this work was to prepare protective films of alkenyl phosphonic acid (APC) in self-assembled molecular layer (SAM) on different metals in order to improve the corrosion resistance of steels surfaces. The influence of the alloy composition as well as the condition of layer formation and its post-treatment was in the focus of the work in order to prepare compact nanofilm that can control the metal corrosion in chloride ion environment. The influence of layer formation parameters on the layer compactness and on the corrosion resistance were characterized by water contact angle values, by atomic force microscopy (AFM) as well as by roughness parameters. In order to increase the compactness of the APC-SAM layer the nanofilms were heat treated at different temperatures and time intervals. The change in the layer characteristics caused by deposition temperature and by the post-treatments was demonstrated by wet contact angles and by AFM. The increased anticorrosion effect caused by the proper preparation conditions, by post-treatments as well as by the metal composition was characterized by the change in the roughness parameters as well as in the morphology visualized by AFM. The results showed that the increased anticorrosion activity of the compact nanolayers is due to blocking the active area on the metal surface by forming barrier between the aggressive environment and the metal surface.

Keywords: *alkenyl phosphonic acid, self-assembled layer, steel, wetting, roughness, atomic force microscopy, anticorrosion effect.*