

УДК 620.193.2

Антикоррозионная активность амфифила фосфоновой кислоты в самоорганизующемся молекулярном слое

Э.К. Пфайфер,¹ И.Г. Гюрика¹ и Ю. Телегди^{2, 3*}

¹Университет Паннонии, Институт материаловедения и машиностроения, кафедра Функциональных и конструкционных материалов, ул. Эглетем 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 настоящей статьи было продемонстрировать повышение коррозионной стойкости двух нержавеющей сталей после нанесения нанослоев. Вопросы, на которые мы хотели ответить, заключались в следующем: как время самоорганизующегося осаждения влияет на компактность нанослоев и на то, как состав стали влияет на осаждение нанопленки, ее компактность и антикоррозионные свойства. Чтобы ответить на эти вопросы, были приготовлены методом погружения самоорганизующиеся молекулярные слои; нанослои характеризовались величиной смачиваемости водой и образцы двух различных нержавеющей сталей с нанопленками и без них подвергались воздействию агрессивных сред (раствор натрия хлорида). Влияние хлорид-ионов на твердые поверхности визуализировали методом атомной силовой микроскопии и характеризуется параметрами шероховатости. Антикоррозионная эффективность вызвано составом поверхности стали, а также различной самоорганизующейся адсорбцией. Время было объяснено экспериментальными данными.

Ключевые слова: ундеценилфосфоновая кислота, самоорганизующиеся молекулярные слои, смачиваемость, силовая микроскопия, шероховатость, антикоррозионные самоорганизующиеся нанослои.

Поступила в редакцию 1.12.2023 г.; После доработки 20.12.2023 г.; Принята к публикации 15.01.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-13-28

1. Введение

Коррозия – это хорошо известный естественный, нежелательный процесс деградации металлов – более высокие энергетические – реагируют с окружающей средой при наличии влаги, агрессивных химикатов и микроорганизмов, вызывающих коррозию. Это вызывает структурный распад, который является следствием реакции, когда металлы переходят в более низкую энергетическую форму, т.е. в оксиды, соли, тогда долговечность и прочность металла снижаются, сокращается срок его службы. Скорость коррозионных реакций можно уменьшить (но никогда не остановить!) разными способами. При погружении металлов в (водные или маслянистые) жидкости, скорость растворения металлов можно контролировать добавлением ингибиторов, которые в небольших количествах могут уменьшить коррозию при очень низких концентрациях. Эти молекулы могут иметь неорганическое, органическое или биологическое происхождение. Большинство из них содержат гетероатомы (азот, кислород, сера, фосфор), которые благодаря своим особым свойствам (например, неподеленная электронная пара, свободные кислотные группы, ненасыщенные связи и т. д.) повышают антикоррозионную эффективность. Ингибиторы с фосфоновыми группами могут прикрепляться к слою оксида металла, образуя связь $-P-O-Me$ (Me = ион металла) [1–10].

Другой возможностью является нанесение антикоррозионных поверхностных покрытий тонкими (мономолекулярными) или более толстыми слоями, что позволяет увеличить срок службы металлов [11, 12].

Существуют различные методы получения молекулярных пленок: метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) (требующий специального оборудования, а размер покрываемого металла ограничен) [13–17], метод самосборки [18–22] или послойный метод – послойное молекулярное осаждение (layer by layer) [23, 24].

Формирование самоорганизующихся молекулярных слоев (SAM) представляет собой процесс адсорбции, когда компоненты самопроизвольно образуют слой упорядоченной статической структуры с термодинамическим равновесием. Молекулы-образцы SAM, представляющие собой органические молекулы с функциональными группами, которые взаимодействуют с поверхностями, могут образовывать тонкие пленки. Во время формирования слоя, так называемые амфифильные молекулы, могут самопроизвольно адсорбироваться на поверхности металла через свои головные группы за счет физической или химической адсорбции, а также за счет межмолекулярных взаимодействий между гидрофобными молекулярными частями, что способствует образованию хорошо упорядоченного компактного слоя. Твердые поверхности с SAM-покрытием могут эффективно ослаблять поверхностную энергию металлов и регулировать смачиваемость, защищать металлы от коррозии и биоотложения. Другими словами, SAM защищают металлы от коррозии, эффективно подавляя и замедляя коррозионные процессы.

Эффективность пленки SAM против коррозии зависит от нескольких факторов (структуры амфифильной молекулы, состава металла и пассивного поверхностного слоя, агрессивной среды, компактности пленок SAM). Самое главное, что этот тип нанослоев позволяет уберечь металлы от коррозии и в то же время увеличить срок службы конструкционных металлов.

Слои SAM предлагают несколько выгодных возможностей применения в области коррозии, поскольку они могут образовывать барьер между металлом и агрессивной средой или образовывать стабильный оксидный слой на твердой поверхности. Важно добиться высокой компактности SAM, другими словами, баланса между плотностью упаковки, структурной целостности и однородности. Факторами, влияющими на компактность SAM, являются следующие: дефекты и упорядоченность, покрытие поверхности, молекулярная упаковка и подвижность, стабильность, и это лишь некоторые из них. В особых случаях поврежденный слой SAM может перестроиться и восстановить барьерные свойства.

Слои SAM применяются в различных областях: нефтегазовая, аэрокосмическая, морская и химическая промышленность. SAM могут быть приемлемы для конкретных сред и приложений.

Качество SAM можно охарактеризовать некоторыми методами: измерение изменения смачиваемости по значениям угла смачивания водой Θ_c [15, 25, 26], визуализация морфологии поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) [27, 28], анализ химического состава, структура и толщина тонких пленок с помощью поверхностно-чувствительных методов, таких как рентгеновская дифракция, FTIR, эллипсометрия, колебательная спектроскопия суммы частот [29–34].

В этой статье рассмотрено нанесение самоорганизующегося молекулярного слоя, образованного ундеценилфосфоновой кислотой, на две стали разного состава. Вопрос заключался в том, как состав стали, а также условия подготовки изменяют антикоррозионную активность слоев SAM и как мы можно охарактеризовать нанопленки по значениям угла Θ_c и методом АСМ и оценить антикоррозионную эффективность путем визуализации поверхности и с помощью методов АСМ. параметры шероховатости поверхности.

2. Методика эксперимента

2.1. Материалы

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

- Чистое железо ARMCO (AK Steel International B.V): C 0,01%, Mn < 0,06%, P 0,005%, S 0,003%, остальное Fe.
- Мягкая сталь (Yili Steel Materials Co): C < 0,1%, Mn 0,3%, P 0,05%, S 0,05%, остальное Fe. Этот тип стали в основном используется в строительной и

автомобильной промышленности. Его свариваемость, пластичность и обрабатываемость хорошие.

- Сталь 1.4841 (APERAM, Генк, Бельгия): элементы: Cr 25%, C 0,2%, Si 2%, Mn 2%, P 0,045%, S 0,045%, остальное Fe. Этот тип стали используется в строительстве для высоких температур, в машиностроении, в нефтяной промышленности.
- Сталь 1.4571 (APERAM, Генк, Бельгия): элементы: Cr 17%, C 0,08%, Si 1%, Mn 2%, P 0,045%, S 0,045%, Mo 2%, Ni 12%, Ti 0,7%, остальное Fe. Этот тип стали используется в строительной, химической, медицинской и фармацевтической промышленности.

Металлические образцы размером $10 \times 10 \times 1$ мм сначала обрабатывались наждачной бумагой различной зернистости (200, 400, 800 и 1200 меш), затем полировались алмазными пастами (с размер зерна 15, 12, 9, 6, 3 μm). После всех этапов полировки образцы подвергались ультразвуковой обработке в воде и, наконец, в метаноле для удаления остатков полировки с поверхности.

Амфифил: Во всех экспериментах амфифил ундеценилфосфоновой кислоты ($\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_9-\text{PO}(\text{OH})_2$, Mw: 234) (Specific Polymers, Кастри, Франция) растворяли в метаноле при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ М.

2.2. Подготовка слоя SAM

Полированные и очищенные образцы погружали в раствор амфифила на различное время при комнатной температуре. Избыток раствора удаляли путем погружения твердого вещества на короткое время в чистый растворитель (т.е. метанол); затем образцы были высушены на воздухе.

2.3. Характеристика слоев SAM по значениям смачиваемости водой

Смачиваемость металлических образцов с SAM-покрытиями и без них определяли по углу Θ_c , который измеряли с помощью лежащей капли воды MilliQ, помещенной с помощью моторизованного шприца на верхней части образцов [25].

2.4. Коррозионные эксперименты

Влияние раствора NaCl (3% в воде; pH 6,8) на металлические образцы (с SAM-покрытиями или без них) изучали через 4 ч (в случае чистого железа ARMCO и мягкой стали) и через 5 суток (на сталях 1.4841 и 1.4571). После погружения образцов металла в хлоридный раствор при комнатной температуре, образцы вынимали и промывали водой MilliQ, а затем сушили на воздухе.

2.5. Визуализация металлических поверхностей до и после коррозионных испытаний

Образцы металла (с нанослоями и без них) до и после коррозионных испытаний визуализировались с помощью АСМ (NanoScope III, Digital Instrument; наконечник: Si_3N_4) в режиме высоты контакта на воздухе. Морфологию поверхности твердого тела до и после нанесения нанослоев, а также после коррозионных испытаний визуализировали и представляли на 2D-изображениях и изображениях сечений. Численная оценка АСМ-изображений позволила рассчитать шероховатость поверхностей (измерено как минимум в трех разных точках).

3. Результаты и их обсуждение

Была проанализирована эффективность нанопокровов, то есть влияние слоя SAM, образованного из ундеценилфосфоновой кислоты, на две разные стали при более коротком (4 ч) и более длительном (24 ч) времени адсорбции, чтобы показать, могут ли влиять легирующие компоненты, а также время формирования нанопленок на характеристики слоя и антикоррозионную эффективность пленок или нет. Другими словами, пассивные слои, сформированные в нормальных условиях на поверхности стали перед приготовлением SAM, могут определять компактность нанопленки или нет. Чтобы показать важность легирующих элементов в антикоррозионных свойствах, в экспериментах также были задействованы чистое железо и мягкая сталь.

3.1. Оценка измерений смачиваемости

Обычно считается, что смачиваемость различных металлических поверхностей, измеряемая по капле воды, составляет около 60° ; это важная информация, особенно в процессах коррозии. Следует отметить, что это зависит от поверхностного оксидного слоя неизвестного состава и толщины, образующиеся в процессе полировки и очистки. Вода не может хорошо растекаться по поверхности металла, не содержащей оксидов [35, 36]. В Таблице 1 приведены величины угла Θ_c , измеренные на различных металлах со слоями и без них.

Анализ значений углов смачивания, измеренных каплями воды, ясно показывает, что металлы без покрытий имеют меньшие углы смачивания (иными словами, лучше смачиваются), чем те, которые покрыты слоем SAM. Видно также, что нанослой, образующийся за более короткое время, не может полностью покрыть стальную поверхность; на основной поверхности металла/оксида металла должно быть несколько непокрытых островков. Примечательно также, что состав стали влияет на смачиваемость. В стали 1.4841 содержание Cr выше (25%), чем в стали 1.4571 (17% Cr). Кроме того, в стали 1.4571 присутствуют Ni (12%) и легирующие компоненты Mo (2%). Состав поверхности влияет на смачиваемость, особенно оксиды/гидроксиды хрома, образующиеся на поверхности. Известно также, что

группы фосфоновой кислоты лучше связываются с поверхностью оксида хрома, чем с оксидом никеля.

3.2. Визуализация поверхности методом атомно-силовой микроскопии

Атомно-силовая микроскопия, открытая Биннингом, Квейтом и Гербером в 1985 году (за это изобретение они получили Нобелевскую премию), представляет собой мощный неоптический инструмент визуализации поверхности с высоким разрешением. Он может разрешать объекты небольшого размера ($\mu\text{м}$ – нм) в реальном пространстве.

Таблица 1. Данные статической смачиваемости, измеренные на поверхностях из чистого железа ARMCO, мягкой стали, стали 1.4841 и 1.4571 со слоями SAM ундеценилфосфоновой кислоты и без них (приготовление слоев: в $5 \cdot 10^{-3}$ М растворе ундеценилфосфоновой кислоты при комнатной температуре).

Твердая поверхность	Водный угол смачиваемости Θ [°]
Чистое железо АРМКО	68,4
Низкоуглеродистая сталь 1	65,3
Сталь 1.4841	60,2
Сталь 1.4841+4 h SAM	70,5
Сталь 1.4841+24 h SAM	81,1
Сталь 1.4841+48 h SAM	81,3
Сталь 1.4571	65,6
Сталь 1.4571+4 h SAM	66,9
Сталь 1.4571 24 h SAM	72,4
Сталь 1.4571 48 h SAM	79,5

Эту методику мы применили для демонстрации поверхности исходного металла, а также после нанесения нанослоев и после коррозионных испытаний, когда агрессивной средой был раствор хлорида натрия. На Рисунках 1–3 суммированы поверхности с слоями и без SAM (полученных за короткое и более длительное время осаждения слоев) и влияние Cl^- , используемых в коррозионных испытаниях. Заслуживает внимания различия между изображениями АСМ, полученными на чистом Fe, мягкой стали и двух разных сталях с разными легирующими металлами в разном процентном соотношении, а также на влияние времени образования нанослоя.

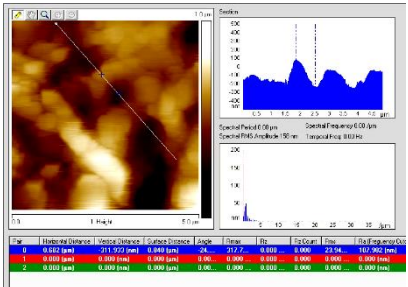
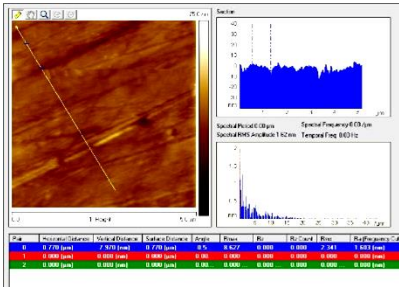
Важным наблюдением является то, что уже 4-часовое погружение в коррозионный раствор вызывало серьезное придание шероховатости чистым и почти нелегированным образцам мягкой стали, в отличие от легированных сталей 1.4571 и

1.4841, где после 5–дневного погружения наблюдалось гораздо меньшая ее шероховатость, что доказывает визуальное наблюдение. Гладкость наплавленного металла менее заметна через более короткое время, чем после более длительного погружения в раствор амфифила. Интересно наблюдать, что погружение стали 1.4841 в раствор амфифила на срок более 24 ч приводит к получению менее гладкой поверхности после испытания на коррозию. Это является следствием образования вторых слоев и островков на первом монослое, которые не могут полностью покрыть твердую поверхность.

В воздушной атмосфере

После 4 ч в растворе NaCl

Железо Армко



Низкоуглеродистая
сталь

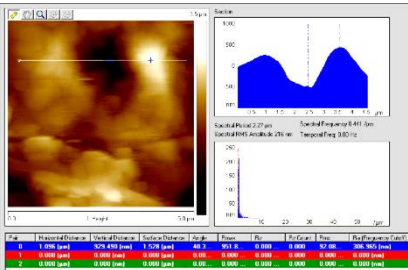
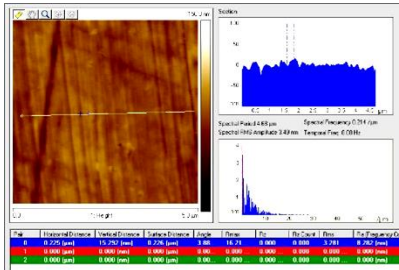


Рисунок 1. Поверхность чистого железа и мягкой стали ARMCO до и после коррозионного эксперимента. Изображения АСМ были сделаны в контактном режиме, продемонстрированы в 2D и при анализе срезов.

В воздушной атмосфере

После 5 суток в растворе
NaCl

Сталь 1.4841

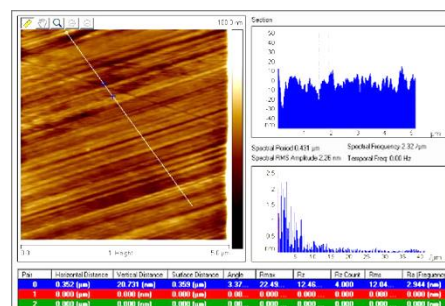
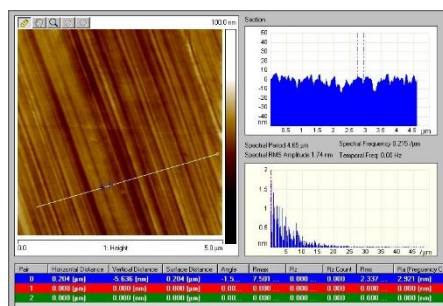
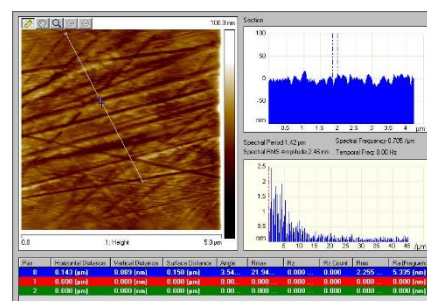
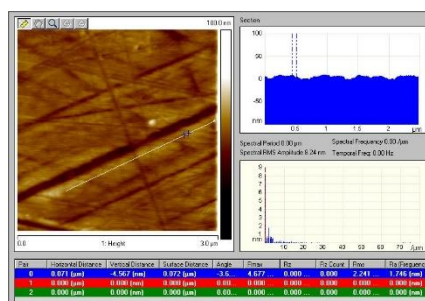
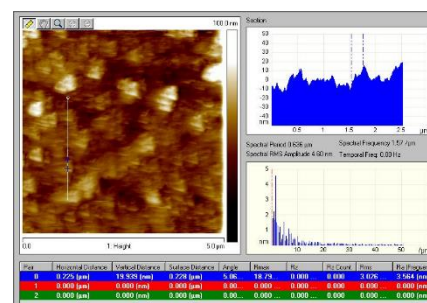
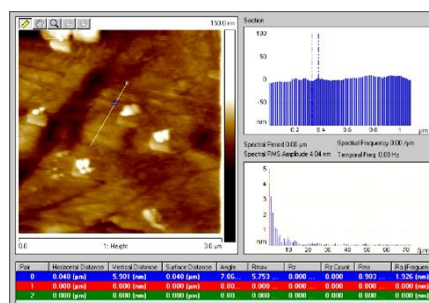
Сталь
1.4841+24 ч
УДФСталь
1.4841+48 ч
УДФ

Рисунок 2. Поверхности из стали 1.4841 в непокрытом виде. АСМ–изображения были получены в контактном режиме, продемонстрированы в 2D и при анализе срезов.

В воздушной атмосфере

После 5 суток в растворе
NaCl

Сталь 1.4571

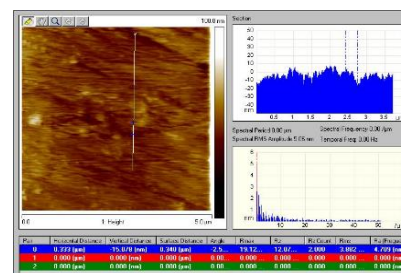
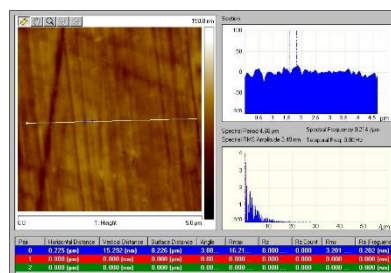
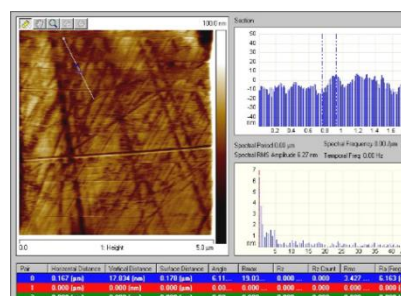
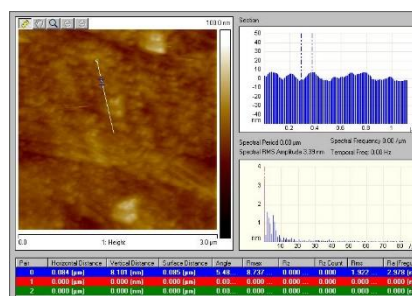
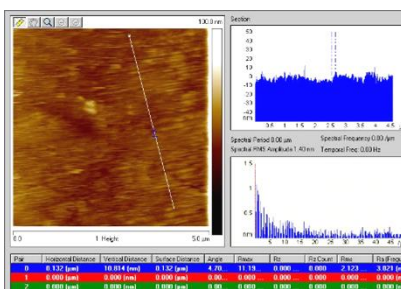
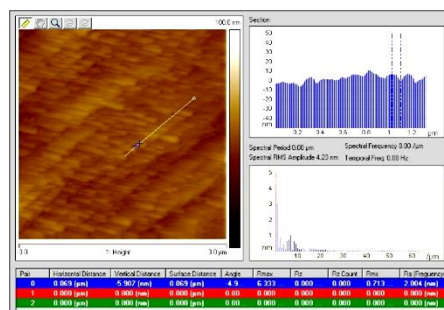
Сталь 1.4571+4 ч
УДФСталь 1.4571+24 ч
УДФ

Рисунок 3. Поверхности стали 1.4571 в непокрытом виде и после осаждения SAM в разное время и после коррозионного эксперимента. Изображения АСМ были сделаны в контактном режиме, продемонстрированы в 2D и при анализе срезов.

Параметры шероховатости предоставляют численное подтверждение наблюдения АСМ–изображений.

3.3. Параметры шероховатости

Существует три различных параметра шероховатости, которые могут характеризовать поверхность (R_a обозначает среднеарифметические параметры высоты, R_q означает среднеквадратическую шероховатость, R_{max} чувствителен к высоте выступов и глубоким царапинам) [37].

После коррозионных испытаний изменение всех трех типов параметров шероховатости поверхности показывает почти в двадцать раз более высокие значения в случае чистого железа и мягкой стали ARMCO, чем измеренные на воздухе (Таблица 2). С другой стороны, стали 1.4571 и 1.4841 имеют гораздо меньшую неравномерность, вызванную агрессивными хлоридами; изменения менее чем в два раза при значениях R_q и R_a и не более чем в 2 раза при значениях R_{max} , которые очень чувствительны к высотам и пикам. Интересно, что после коррозионных экспериментов соотношения значений R_{max} одинаковы для обеих нержавеющей сталей, но изменения R_q и R_a меньше для стали 1.4571. Наличие слоя SAM после 4 ч осаждения может сохранить поверхность.

Таблица 2. Сводные данные параметров шероховатости, измеренных на чистом железе ARMCO, на мягкой стали и на сталях 1.4841 и 1.4571.

Металл	R_q [нм]	R_a [нм]	R_{max} [нм]
АРМКО чистое железо	3,21	2,24	46,2
+4 ч NaCl	137,0	108,0	1009
Мягкая сталь	3,65	2,48	47,6
+4 ч NaCl	178,0	136,0	1134
Сталь 1.4841	5,22	4,17	55,60
+5 суток NaCl	7,11	5,14	102,0
Сталь 1.4841+4 ч ЗЭМ	3,55	2,39	48,12
+5 суток NaCl	6,58	4,76	83,7
Сталь 1.4841+24 ч SAM	5,75	4,23	53,01
+5 суток NaCl	6,20	5,19	68,10
Сталь 1.4841+48 ч SAM	6,89	4,95	63,19
+5 суток NaCl	9,51	6,76	181,0
Сталь 1.4571	7,14	5,46	58,30
+5 суток NaCl	7,24	5,93	112,0
Сталь 1.4571+4 ч SAM	4,03	3,10	37,10
+5 суток NaCl	4,93	3,59	68,50
Сталь 1.4571+24 ч SAM	4,85	3,90	52,30
+5 суток NaCl	5,39	3,63	73,10
Сталь 1.4571+48 ч SAM	3,89	3,06	43,0
+5 суток NaCl	8,31	7,52	146,3

Однако только 24 ч погружения может привести к образованию компактного слоя, что отражается на меньшей шероховатости: даже после 5–суточной коррозии

экспериментально соотношение между шероховатостью исходной металлической поверхности, покрытой нанопленкой, и шероховатостью поверхности металла после коррозионных испытаний не более двух, даже в случае значений поверхностной чувствительности $R_{\max}$. Влияние слоя SAM при времени напыления 4 и 24 ч приводит к практически одинаковой эффективности на обоих типах нержавеющей сталей, но слой, сформированный за 48 ч, снижает антикоррозионную эффективность, что отражается на более высокой шероховатости.

На основе сравнения значений шероховатости и параметров смачиваемости мы не можем решить, является ли смачивание типом Венцеля или типа Кэсси–Бакстера. Модель Венцеля позволяет сравнивать параметр смачиваемости со значениями шероховатости. Будь то шероховатость увеличивает смачиваемость или нет, это зависит от состава поверхностного слоя оксида металла и скрытности амфифилами. Проблема в том, что более короткого времени осаждения может быть недостаточно для полного покрытия оксидного слоя амфифильными молекулами; непокрытая поверхность позволяет адсорбировать пузырьки воздуха (модель Кэсси–Бакстера). Решение между двумя типами моделей смачивания требует дальнейших экспериментов.

3.4. Влияние состава сплава на смачиваемость

Пассивные пленки могут играть важную роль в коррозионной стойкости. Основными элементами пассивных пленок из нержавеющей стали являются оксиды легирующих элементов, в основном Cr и Ni, а также основного металла. Доказано, что оксидный слой более компактен и проявляет более высокую защитную способность в коррозионных процессах, чем гидроксиды [38–40]. В нашей предыдущей работе мы продемонстрировали распределение легирующих компонентов на различных поверхностях стали [28].

На присоединение фосфоновых групп в амфифильных молекулах также влияет состав поверхностного оксидного слоя; это существенно влияет на смачиваемость поверхности. Вспомним, что значение угла смачивания для стали 1.4841 (где сумма легирующей составляющей около 27%) составляет $60,2^\circ$, а для стали 1.4571 (с примерно 31% легирующей составляющей) $65,6^\circ$. Разумеется, на смачиваемость влияет не только сумма металлов в сплаве, но и тип и концентрация оксидов металлов на твердой поверхности. Покрытие поверхности оксидами хрома у стали 1.4841 значительно выше, чем у нержавеющей стали 1.4571. В первом случае поверхность сплава покрывают преимущественно оксиды хрома (и, конечно, оксиды/гидроксиды железа), а у стали 1.4571 поверхность частично занята и оксидами никеля. Другие легирующие компоненты находятся в одинаковых концентрациях в обеих сталях, за исключением Ti, который в стали 1.4571 составляет 0,7%. Поверхностное распределение легирующих элементов было показано ранее [28].

4. Вывод

Эти эксперименты показали, что чувствительность нержавеющей стали к коррозии (которая в основном обусловлена их легирующими компонентами и поверхностными пассивными слоями) может быть повышена с помощью специальной обработки поверхности, т.е. путем осаждения амфифильных нанослоев, которые уменьшают смачиваемость металла водой и одновременно снижает чувствительность к коррозии. Коррозионной средой служил хлорид натрия, который увеличивает скорость питтинговой коррозии с разрушением пассивного слоя и инициализацией неглубоких или глубоких язв. Нержавеющие стали более чувствительны к точечной коррозии, чем к общей коррозии. Время нанесения самоорганизующегося слоя влияет на качество нанослоя: чем дольше время, тем лучше защита. Однако слишком длительная (48 ч) адсорбция приводит к образованию нерегулярного второго нанослоя с “островками” амфифильных молекул, не улучшающими антикоррозионную активность. Эти эксперименты также доказали, что присутствие легирующего металла Cr в стали в более высокой концентрации может лучше уменьшить коррозионные процессы и повысить антикоррозионную защиту, что обусловлено главным образом более высоким поверхностным слоем оксида хрома.

4. Список литературы

1. H. Assad and A. Kumar, Understanding functional group effect on corrosion inhibition efficiency of selected organic compounds, *J. Mol. Liq.*, 2021, **344**, no. 117755. doi: [10.1016/j.molliq.2021.117755](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117755)
2. D.S. Chauhan, C. Verma and M.A. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights, *J. Mol. Struct.*, 2021, **1227**, no. 129374. doi: [10.1016/j.molstruc.2020.129374](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129374)
3. E. Kálmán, I. Felhősi, F.H. Kármán, I. Lukovits, J. Telegdi and G. Pálincás, *Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors*, Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Weinheim, Germany, Wiley–VCH Verlag GmbH, 2000, 471–537. doi: [10.1002/9783527619306.ch9](https://doi.org/10.1002/9783527619306.ch9)
4. Yu.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)
5. C.G. Dariva and A.F. Galio, Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, *Dev. Corros. Prot.*, 2014, 365–379. doi: [10.5772/57255](https://doi.org/10.5772/57255)
6. J. Telegdi, Chapter 3 – History of phosphorus-containing corrosion inhibitors: From the beginning till the present time, *Water–Formed Deposits*, Elsevier, 2022, 49–68. doi: [10.1016/B978-0-12-822896-8.00004-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822896-8.00004-2)

-
7. C. Verma, D.K. Verma, E.E. Ebenso and M.A. Quraishi, Sulfur and phosphorus heteroatom-containing compounds as corrosion inhibitors: An overview, *Heteroat. Chem.*, 2018, **29**, no. 4, e21437. doi: [10.1002/hc.21437](https://doi.org/10.1002/hc.21437)
 8. A. Moschona, N. Plesu, R.M.P. Colodrero, A. Cabeza, A.G. Thomas and K.D. Demadis, Homologous alkyl side-chain diphosphonate inhibitors for the corrosion protection of carbon steels, *Chem. Eng. J.*, 2021, **405**, 126864. doi: [10.1016/j.cej.2020.126864](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126864)
 9. 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)
 10. 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)
 11. Yu.I. Kuznetsov and G.V. Redkina, Thin Protective Coatings on Metals Formed by Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Media, *Coatings*, 2022, **12**, no. 2, 149. doi: [10.3390/coatings12020149](https://doi.org/10.3390/coatings12020149)
 12. L.T. Nhiem, D.T.Y. Oanh and N.H. Hieu, Nanocoating toward anti-corrosion: A review, *Vietnam J. Chem.*, 2023, **61**, no. 3, 284–293. doi: [10.1002/vjch.202300025](https://doi.org/10.1002/vjch.202300025)
 13. A. Jaiswal, R.A. Singh and R.S. Dubey, Inhibition of Copper Corrosion in Aqueous Sodium Chloride Solution by N-Octadecylbenzidine/1-Docosanol Mixed Langmuir–Blodgett Films, *Corrosion*, 2001, **57**, no. 4, 307–312. doi: [10.5006/1.3290354](https://doi.org/10.5006/1.3290354)
 14. M. Knag, K. Bilkova, E. Gulbrandsen, P. Carlsen and J. Sjöblom, Langmuir–Blodgett films of dococyltriethylammonium bromide and octadecanol on iron. Deposition and corrosion inhibitor performance in CO₂ containing brine, *Corros. Sci.*, 2006, **48**, no. 9, 2592–2613. doi: [10.1016/j.corsci.2005.07.013](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.07.013)
 15. J. Telegdi, T. Rigó, É. Pfeifer, T. Keszthelyi and E. Kálmán, *Nanolayer Coatings, Colloids for Nano- and Biotechnology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, 77–86. doi: [10.1007/2882_2008_098](https://doi.org/10.1007/2882_2008_098)
 16. 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*, Handbook of Smart Coatings for Materials Protection, 2014, 135–182. doi: [10.1533/9780857096883.2.135](https://doi.org/10.1533/9780857096883.2.135)
 17. G.B. Hadjichristov, Y. Marinov, T. Vlahov and N. Scaramuzza, Chapter Five – Phospholipid Langmuir–Blodgett nano-thin monolayers: Electrical response to cadmium ions and harmful volatile organic compounds, *Adv. Biomembr. Lipid Self-Assem.*, 2021, **34**, 129–172. doi: [10.1016/bs.abl.2021.11.005](https://doi.org/10.1016/bs.abl.2021.11.005)
 18. J. Telegdi, Formation of Self-Assembled Anticorrosion Films on Different Metals, *Materials*, 2020, **13**, no. 22, 5089. doi: [10.3390/ma13225089](https://doi.org/10.3390/ma13225089)

-
19. T. Abohalkuma, F. Shawish and J. Telegdi, Phosphonic acid derivatives used in self-assembled layers against metal corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, no. 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)
 20. Z.H. Gretić, E.K. Mioč, V. Čadež, S. Šegota, H. Otmačić Ćurković and S. Hosseinpour, The Influence of Thickness of Stearic Acid Self-Assembled Film on Its Protective Properties, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, no. 14, 937–944. doi: [10.1149/2.1461614jes](https://doi.org/10.1149/2.1461614jes)
 21. J. Telegdi, G. Luciano, S. Mahanty 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. doi: [10.1002/maco.201508792](https://doi.org/10.1002/maco.201508792)
 22. M. Petrunin, A. Rybkina, T. Yurasova and L. Maksaeva, Effect of Organosilicon Self-Assembled Polymeric Nanolayers Formed during Surface Modification by Compositions Based on Organosilanes on the Atmospheric Corrosion of Metals, *Polymers*, 2022, **14**, no. 20, 4428. doi: [10.3390/polym14204428](https://doi.org/10.3390/polym14204428)
 23. D.V. Andreeva, E.V. Skorb and D.G. Shchukin, Layer-by-Layer Polyelectrolyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, no. 7, 1954–1962. doi: [10.1021/am1002712](https://doi.org/10.1021/am1002712)
 24. D. Zhang, J. Lu, C. Shi, K. Zhang, J. Li and L. Gao, Anti-corrosion performance of covalent layer-by-layer assembled films via click chemistry reaction on the copper surface, *Corros. Sci.*, 2021, **178**, 109063. doi: [10.1016/j.corsci.2020.109063](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109063)
 25. L. Románszki, M. Mohos, J. Telegdi, Z. 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)
 26. L. Duta, A.C. Popescu, I. Zgura, N. Preda and I.N. Mihailescu, *Wettability of Nanostructured Surfaces*, Wetting Wettability, IntechOpen, 2015. doi: [10.5772/60808](https://doi.org/10.5772/60808)
 27. K. Yasakau, Application of AFM-Based Techniques in Studies of Corrosion and Corrosion Inhibition of Metallic Alloys, *Corros. Mater. Degrad.*, 2020, **1**, no. 3, 345–372. doi: [10.3390/cmd1030017](https://doi.org/10.3390/cmd1030017)
 28. É.K. Pfeifer and J. Telegdi, Improved hydrophobicity for better corrosion control by special self-assembled molecular coatings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1041–1062. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-9)
 29. D. Mikić, H. Otmačić Ćurković and S. Hosseinpour, Bronze corrosion protection by long-chain phosphonic acids, *Corros. Sci.*, 2022, **205**, 110445. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110445](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110445)
 30. T. Keszthelyi, Z. Pászti, T. Rigó, O. Hakkel, J. Telegdi and L. Gucci, Investigation of Solid Surfaces Modified by Langmuir–Blodgett Monolayers Using Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, no. 17, 8701–8714. doi: [10.1021/jp057180p](https://doi.org/10.1021/jp057180p)

-
31. J. Wernecke, A.G. Shard and M. Krumrey, Traceable thickness determination of organic nanolayers by X-ray reflectometry, *Surf. Interface Anal.*, 2014, **46**, no. 10–11, 911–914. doi: [10.1002/sia.5371](https://doi.org/10.1002/sia.5371)
 32. V. Petkov, Nanostructure by high-energy X-ray diffraction, *Mater. Today*, 2008, **11**, no. 11, 28–38. doi: [10.1016/S1369-7021\(08\)70236-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70236-0)
 33. P.M. Kumar, S. Badrinarayanan and M. Sastry, Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, *Thin Solid Films*, 2000, **358**, no. 1–2, 122–130. doi: [10.1016/S0040-6090\(99\)00722-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00722-1)
 34. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pászti, E. Kuzmann, A. Vértés, E. Kálmán and L. Nyikos, Surface analytical characterization of passive iron surface modified by alkyl-phosphonic acid layers, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no. 3, 804–812. doi: [10.1016/J.ELECTACTA.2009.09.023](https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2009.09.023)
 35. M. Mantel and J.P. Wightman, Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel, *Surf. Interface Anal.*, 1994, **21**, no. 9, 595–605. doi: [10.1002/sia.740210902](https://doi.org/10.1002/sia.740210902)
 36. L. Somlyai-Sipos and P. Baumli, Wettability of Metals by Water, *Metals*, 2022, **12**, no. 8, 1274. doi: [10.3390/met12081274](https://doi.org/10.3390/met12081274)
 37. E.S. Gaúdelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa and H.H. Soliman, Roughness parameters, *J. Mater. Process. Technol.*, 2002, **123**, no. 1, 133–145. doi: [10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2)
 38. V. Maurice, W.P. Yang and P. Marcus, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100)Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, no. 3, 909. doi: [10.1149/1.1838366](https://doi.org/10.1149/1.1838366)
 39. C. Dai, T. Zhao, C. Du, Z. Liu and D. Zhang, Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of FeCoCrNiMox high-entropy alloys, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2020, **46**, 64–73. doi: [10.1016/j.jmst.2019.10.020](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.10.020)
 40. H. Feng, H.B. Li, J. Dai, Y. Han, J.D. Qu, Z.H. Jiang, Y. Zhao and T. Zhang, Why CoCrFeMnNi HEA could not passivate in chloride solution? – A novel strategy to significantly improve corrosion resistance of CoCrFeMnNi HEA by N-alloying, *Corros. Sci.*, 2022, **204**, 110396 doi: [10.1016/j.corsci.2022.110396](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110396)

Anticorrosion activity of phosphonic acid amphiphile in self-assembled molecular layer

É.K. Pfeifer¹, I.G. Gyurika¹ and J. Telegdi^{2, 3*}

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

² *Functional Interfaces Group, 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*
*E-mail: telegdi.judit@ttk.hu

Abstract

The aim of our experiments was to demonstrate the increase in the corrosion resistance of two stainless steels after nanolayer deposition. The questions we wanted to answer were: how the self-assembled deposition time influences the compactness of the nanolayers and how the steel composition influences the nanofilms deposition, its compactness and the anticorrosion efficiency. To answer these questions self-assembled molecular layers were prepared by dipping technique; the nanolayers were characterized by water wettability values and the two different stainless steel samples with and without nanofilms were subjected to corrosive media (sodium chloride solution). The effect of the chloride ions on the solid surfaces were visualized by atomic force microscopy and characterized by roughness parameters. The anticorrosion efficiency caused by the steel surface compositions as well as by the different self-assembled adsorption time was explained by the experimental data.

Keywords: *undecenyl phosphonic acid, self-assembled molecular layers, wettability, atomic force microscopy, roughness, anticorrosion self-assembled nanolayers.*