

N E W S**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.10>

Volume 1, Number 439 (2020), 79 – 86

UDC 620.197.3; 621.7.029

**V.N. Statsjuk¹, L.A. Fogel¹, M. Zh. Zhurinov¹, A. Bold^{1,2*}, Ularbek Sultanbek¹,
Zhazira Tilepbergen¹, Sauik Ait¹, Larissa Sassykova², T.A. Vagramyan³, A. A. Abrashov³**

¹D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, JSC, Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, 050040, Almaty, Kazakhstan;

³D.I. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

v.st1947@mail.ru, fogel.lidiya@mail.ru, mur.zhurinov@mail.ru, b.amangul@inbox.ru,
ularbeksultanbek@mail.ru, zhaz.07@mail.ru, ait-sauik@mail.ru, larissa.rav@mail.ru,
vagramyan@muctr.ru, abr-aleksey@yandex.ru

ACCELERATED LOW-TEMPERATURE PHOSPHATING FROM SOLUTIONS OF RUST CONVERTERS

Abstract. Along with phosphating solutions, rust converters are widely used to obtain anti-corrosion coatings, the use of which does not require preliminary treatment of the metal surface, as is the case with traditional phosphating solutions. However, methods for accelerating phosphating in solutions of rust converters have not found proper application and remain little studied. The aim of this work was to use organic nitro compounds as accelerators in solutions of rust converters for accelerated low-temperature phosphating of the iron sample surface. Phosphomet and Tsinkar solutions manufactured in industry were used as rust converters, and sodium nitrophenol and sodium m-nitrobenzolsulfonate (m-NBS) were used as accelerators. The corrosion resistance of the formed coatings (ZCA), determined by the drop method of Akimov, is compared with the corrosion resistance of coatings deposited from traditional phosphating solutions. The deposition of phosphate coatings was carried out at a temperature of 40°C, a deposition time of 10 minutes, a solution stirring speed of 500 rpm. A study of the effect of phosphate accelerators on the change in the surface structure of deposited coatings, roughness, thickness, and adhesion is carried out.

Keywords: phosphate coatings, rust converters, nitrophenol, corrosion resistance, adhesion.

Introduction. Corrosion resistance of cold rolled steel depends on the type of conversion coating. The most widely used conversion coatings for surface treatment of ferrous and non-ferrous metals are phosphate coatings providing excellent corrosion resistance, wear resistance and adhesion [1-8]. The main disadvantage of existing phosphating solutions is the high energy intensity due to high operating temperatures - 70-90°C. The disadvantage associated with working at high temperatures is the high demand for energy, which is a serious problem in modern conditions. One of the possible ways to reduce energy costs and eliminate difficulties arising from the formation of scale on the heating elements and overheating of the phosphating bath is the use of low-temperature phosphating [9-12]. The processes of low temperature phosphating are very slow and should be accelerated using special accelerators [13-16]. Organic nitro compounds are most widely used to accelerate phosphating processes [17-24]. These compounds, along with the acceleration of phosphate processes, contribute to an increase in the protective ability of formed coatings. The main objective of this study is the development of phosphating solutions based on rust converters using organic nitro compounds as accelerators, which make it possible to obtain low-temperature coatings with high corrosion resistance.

Experimental

The formation of protective anti-corrosion coatings on steel samples (St.3) was carried out using phosphating solutions (1-3) having the following compositions:

FR-1(1): ZnO – 0,145 г/л; MnSO₄·H₂O – 0,061г/л; HNO₃ – 0,083 мл; H₃PO₄ – 0,184 мл; NaOH – 0,0315 г/л
 FR-1(2): ZnO – 0,58 г/л; Ni(NO₃)₂·6H₂O – 0,26г/л; HNO₃ – 0,332 мл; H₃PO₄ – 0,73 мл; NaOH – 0,126 г/л
 FR-1(3). ZnO – 0,725 г/л; Ni(NO₃)₂·6H₂O – 0,33г/л; HNO₃ – 0,415 мл; H₃PO₄ – 0,92 мл; NaOH – 0,1575 г/л
 FR-1(4). ZnO – 1,16 г/л; Ni(NO₃)₂·6H₂O – 0,5208г/л; HNO₃ – 0,614 мл; H₃PO₄ – 1,472 мл; NaOH – 0,252 г/л
 FR-2 – ZnO - 0,0263г/л, Ni(NO₃)₂·6H₂O-0,062г/л Mn(NO₃)₂·6H₂O - 0,025г, HNO₃-0,083мл, H₃PO₄ - 0,23мл,
 NaOH-0,0604 г/л
 FR-3 - ZnO - 0,0677 г/л, Ni(NO₃)₂·6H₂O - 0,0408 г/л, Mn(NO₃)₂·6H₂O - 0,127г/л, H₃PO₄ - 0,226 мл, NaOH - 0,0376 г/л

To deposition phosphate coatings, rust precursors Phosphomet and Tsinkar were also used. Nitrophenol and sodium m-nitrobenzosulfonate were employed as phosphate accelerators. The reagents used in the work had the mark "х.ч" and "оч" and distilled water was used to prepare the solutions.

The surface of metal samples (Art. 3) was cleaned with abrasive material on a mechanical rotating machine, followed by washing with distilled water. Microphotographs and the surface structure of iron samples with phosphate coatings were studied using an OLYMPUSLEXTOLS 4100 microscope. The thickness of the coatings was determined using a thickness gauge of galvanic coatings Constant K6C. Coating strength was determined on a PosiTTestAT digital adhesiometer by measuring the minimum tensile stress required to separate the coating from the surface of an iron sample. The corrosion resistance of phosphate coatings was studied by the drop method of Akimov [25].

Results and discussion

The effect of nitrophenol on the corrosion resistance of phosphate coatings obtained from solutions of rust converters Phosphomet, Tsinkar and phosphatizing solution FR-1 (4) using the Akimov drop method on iron samples was studied (Fig. 1). The deposition of phosphate coatings was carried out at a temperature of 40 ° C, a deposition time of 10 minutes, a solution stirring speed of 500 rpm. The concentration of nitrophenol in the phosphate solution was varied from 0.1 to 5 g/L.

Thus, it was shown that the deposition of phosphate coatings from the solution of Phosphomet in the presence of an accelerator of 5 g / l nirofenol leads to the formation of a uniform, firmly bonded to the surface of the iron sample (6 MPa) coating, 2 μm thick. With a degree of roughness (Ra-1,731 and Rz - 11.612) and corrosion resistance of 330 s., which is much higher than the corrosion resistance of coatings obtained in the absence of an accelerator.

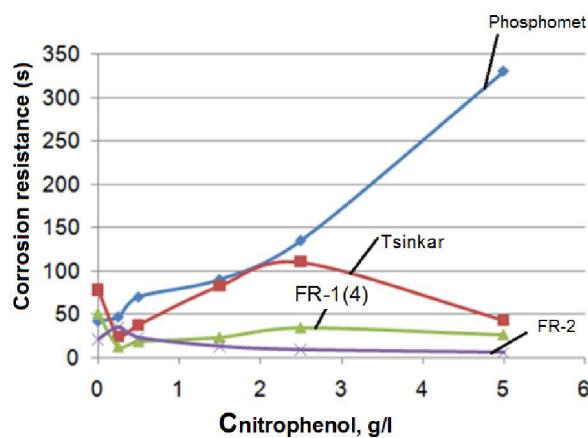


Figure 1 - Effect of nitrophenol on the corrosion resistance of phosphate coatings from phosphating solutions Phosphomet, Tsinkar, FR-1 (4), FR -2

According to Fig. 1, the greatest increase in the anticorrosion resistance of the resulting coatings on iron samples under the conditions described above occurs when using the Phosphomet rust converter. Under similar conditions, when using the Tzinkar rust converter (Fig. 1, curve 2), with an increase in the concentration of nitrophenol from 0 to 2.5 g/L, an increase in the corrosion resistance of the phosphate coating is observed, however, at higher nitrophenol concentrations, a decrease in the corrosion resistance

of the coatings under study is observed. The presence of nitrophenol in traditional phosphating solutions (Fig. 1, curves 3,4) does not cause noticeable changes in the protective ability.

Another dependence of the phosphate coatings protective ability formed on an iron sample is observed when sodium 3-nitrobenzosulfonate (m-NBS) is used as a phosphatization accelerator.

Fig. 2 shows the dependence of changes in the protective ability of coatings obtained from phosphating solutions of FR (1-4) and rust converters Phosphomet and Tsinkar at different concentrations of sodium 3-nitrobenzene sulfate. The concentration of m-NBS was varied from 0 to 50 g/l.

According to Fig. 2, the highest corrosion resistance of phosphate coatings obtained from various phosphate solutions in the presence of sodium 3-nitrobenzene sulfonate is observed in a Tsinkar phosphate solution - 180 s. In Phosphomet solution with an increase in the concentration of sodium 3-nitrobenzosulfonate, an increase in the corrosion resistance of the formed coatings occurs to a lesser extent compared to Tsinkar solution. At a concentration of sodium 3-nitrobenzosulfonate of 50 g/l, the corrosion resistance of the coating in Phosphomet solution is 104 s. In phosphating solutions of FR - 1 (1,2,3,4), the effect of sodium 3-nitrobenzosulfonate is observed to a much lesser extent.

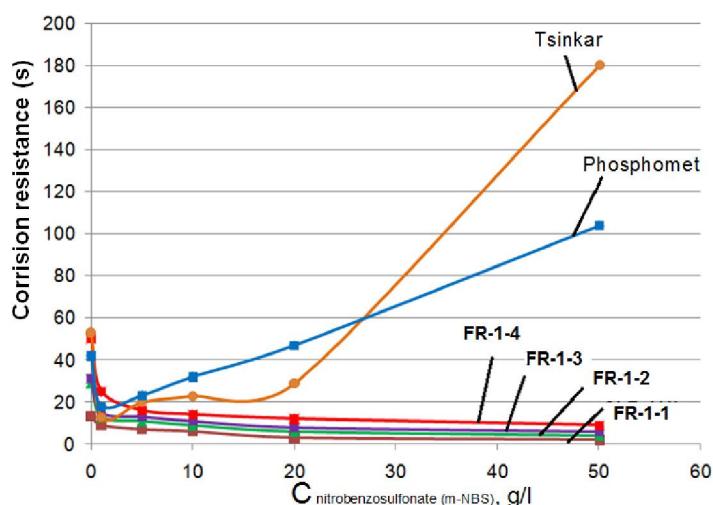


Figure 2 - Effect of the sodium 3-nitrobenzosulfonate concentration on the corrosion resistance of phosphate coatings from various phosphate solutions on steel samples

The microstructure of the iron samples surface with deposited protective coatings from Fosfomet solution with different concentrations of nitrophenol was studied. Fig. 3 shows the effect of nitrophenol on the 2d and 3d structure of the formed coating from Phosphomet solution. The concentration of nitrophenol was varied from 0.5 to 5 g/l. According to Fig. 2, the addition of nitrophenol 0.5 g/l to the solution of Phosphomet results to formation of a uniform fine crystalline precipitate with an average degree of filling and a roughness of Ra - 0.965 and Rz - 6457. An increase in the concentration of nitrophenol to 2.5 g/l contributes to an increase in surface filling, a slight increase in grain size and a decrease in roughness Ra - 0.691 and Rz - 4.420. A further increase in the concentration of nitrophenol to 5 g/l leads to a complete filling of the surface, a significant increase in grain size and an increase in roughness Ra-1.731 and Rz - 11.612.

The thickness of the formed phosphate coatings deposited from the solution of Phosphomet at different concentrations of nitrophenol was determined using a thickness gauge of galvanic coatings. Fig. 4 shows the dependence of the thickness of the phosphate coating from the Phosphomet solution on the concentration of nitrophenol at a deposition temperature of 40 ° C and a deposition time of 10 min. According to Fig. 4, with an increase in the concentration of nitrophenol in the phosphate deposition solution, an increase in the thickness of the formed phosphate coating is observed. At a nitrophenol concentration of 5 g/l, the coating thickness is 2 μm .

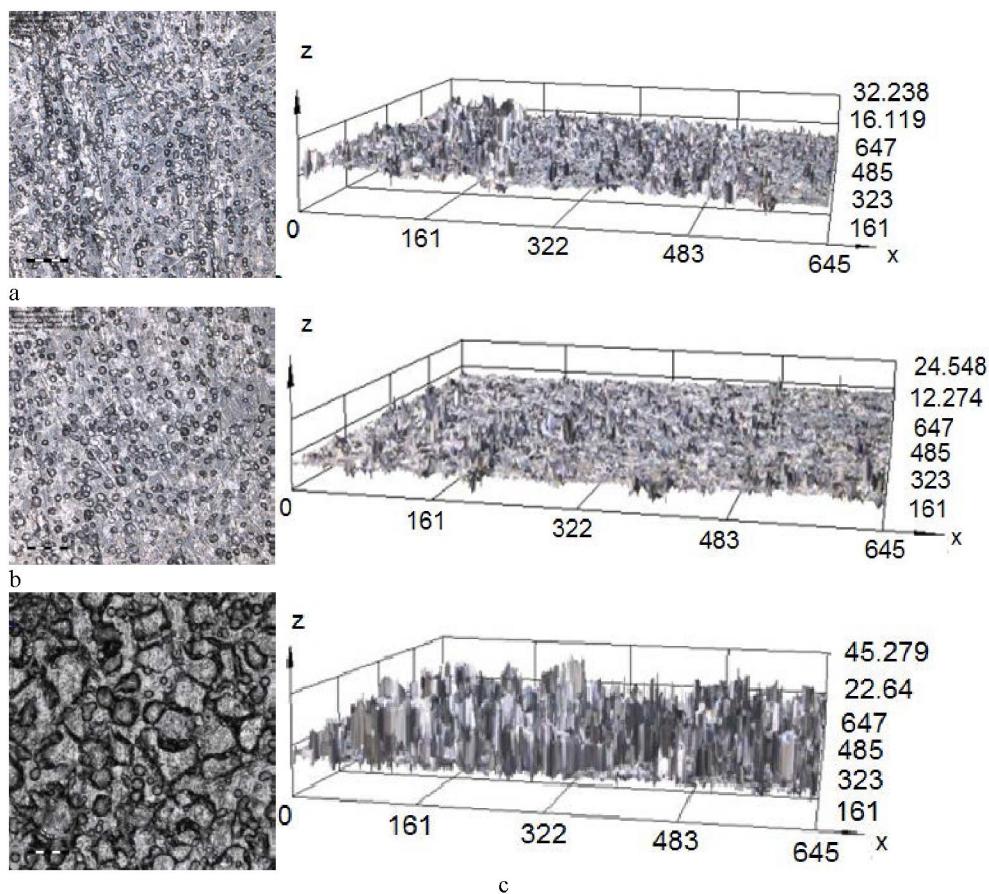


Figure 3 - 2d and 3d micrographs of iron samples with precipitated phosphate coatings from a solution of Phosphomet in the presence of various concentrations of nitrophenol (g/l): a - 0,5; b - 2,5; c - 5

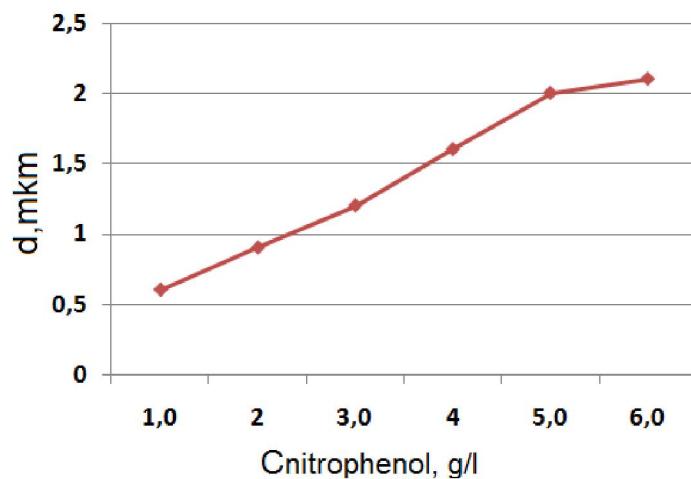


Figure 4 - Dependence of the thickness of the phosphate coating formed in the solution of Phosphomet on the concentration of nitrophenol (g/l): 1 - 0,5; 2 - 2,5; 3 - 3,5; 4 - 4,6; 5 - 5,0; 6 - 6,5

The adhesion of the phosphate coating to the surface of the iron sample was determined from the concentration of nitrophenol in the phosphate deposition solution. Fig. 5 shows the dependence of the minimum breaking stress required to separate the coating from the iron surface at different concentrations of nitrophenol in the deposition solution.

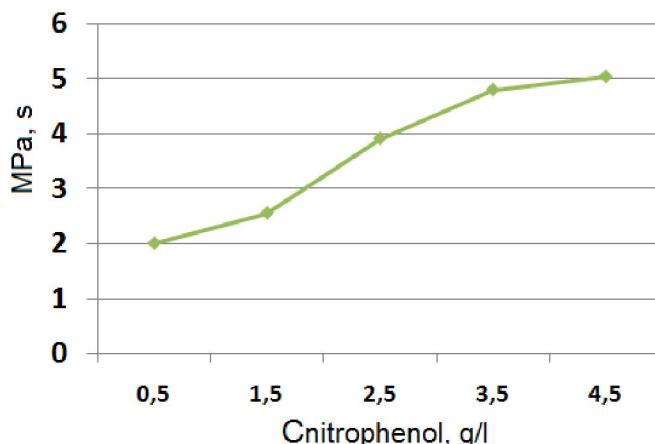


Figure 5 - Dependence of the rate of the phosphate coating separation on the surface of the iron sample at different concentrations of nitrophenol in Phosphomet solution

According to Fig. 5, with an increase in the concentration of nitrophenol in Fosfomet solution, an increase in the adhesion strength of the formed coating to the surface of iron samples is observed.

The greatest adhesion to the surface of the iron sample is observed for coatings deposited from a Phosphometsolution with a nitrophenol concentration of 5 g/l.

Conclusion

Thus, it was shown that the deposition of phosphate coatings from the Phosphomet solution in the presence of an accelerator nirophenol of 5 g/l leads to the formation of a uniform, firmly bonded to the surface of the iron sample (6 MPa) coating, 2 μm thick, with a degree of roughness ($\text{Ra}-1,731$ and $\text{Rz} - 11.612$) and corrosion resistance of 330 s., which is much higher than the corrosion resistance of coatings obtained in the absence of an accelerator.

The present work was carried out by the projects No IRN AP05133055 on the topic "Development of anticorrosive phosphate materials for oilfield equipment" and No IRN AP05132222 on the topic "Development of resource-saving technology for applying ceramic adhesive nanocoats with improved characteristics" funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

**В.Н. Стациок¹, Л.А. Фогель¹, М. Жұрынов¹, А. Болд^{1,2*}, У.Сұлтанбек¹,
Ж. Тілепберген¹, С.Айт¹, Л.Р. Сасыкова², Т.А. Ваграмян³, А.А. Абрашов³**

¹Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан;

²әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетті, Алматы қ., Қазақстан;

³Д.И Менделеев атындағы Ресей химия-технологиялық университетті Мәскеу қ., Ресей

ТОТТАРДЫ ТҮРЛЕНІРГІШ ЕРІТІНДІЛЕРДЕГІ ЖЫЛДАМДАТЫЛҒАН ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАЛЫ ФОСФАТТАУ

Аннотация. Фосфаттаушы ерітінділермен қатар қазіргі кезде коррозияға қарсы қаптама алу үшін дәстүрлі фосфаттаушы ерітінділердегідей метал бетін алдын ала өңдеуді қажет етпейтін торттарды түрлендіргіш ерітінділер кең қолданыс тапты. Алайда торттарды түрлендіргіш ерітінділерде фосфаттау процесін жылдамдату жолы аз зерттелініп қажетті қолданыс таппайды. Бұл жұмыстың мақсаты темір үлгілерінің бетін төмен температурада жылдам фосфаттау үшін торттарды түрлендіргіш ерітінділерде органикалық нитроқосылыстарды жылдамдатыштар ретінде пайдалану болып табылады. Торттарды түрлендіргіш ретінде өндірісте шығарылатын Фосфомет және Цинкарь қолданылса ал жылдамдатыштар ретінде нитрофенол мен натрийдің м- нитробензосульфонаты (м-НБС) қолданылды. Түзілетін қаптаманың Акимовтың тамшылы әдісімен анықталынған коррозиялық тұрақтылығы дәстүрлі фосфаттаушы ерітінділерден алынған қаптамалардың коррозиялық тұрақтылығымен салыстырылды. Фосфатты қаптамаларды қондыру 40°C температурада, 10 мин қондыру уақытында және 500 айналым/мин ерітіндін араластыру жылдамдығында жүргізілді. Құрамында нитрофенол болмаган фосфатты қаптаманың коррозиялық тұрақтылығы 42 с болатындығы көрсетілді. Ерітіндіде нитрофенолдың концентрациясының артуымен, концентрациясы 5 г/л болғанда түзілетін фосфатты қаптаманың қорғағыштық қабілеті 330 с-қа дейін артады. Цинкарь ерітіндісінде нитрофенолдың концентрациясы 0,1 ден 2,5 мл ге дейін артқанда фосфатты қаптаманың

коррозияға тұрақтылығы 78с-тан 110с-қа дейін артады. Нитрофенолдың концентрациясының жалғасты артқанда коррозияға тұрақтылығы 43с - қа дейін төмендейді. Нитрофенолдың ФР-1(4) фосфаттаушы ерітіндіден алынатын фосфатты қаптамалардың коррозиялық тұрақтылығына әсері анағұрлым аз. Соңықтан, нитрофенол фосфомет ерітіндісінде түзілетін фосфатты қаптамалардың коррозиялық тұрақтылығына анағұрлым әсерін тигізді. м-НБС -ты қосқан кезде цинкарь ерітіндісінде алынған фосфатты қаптаманың коррозиялық тұрақтылығына 180 с -тан көбірек әсер ететіндігі көрсетілді. Цинкарьмен салыстырғанда түзілетін қаптаманың коррозиялық тұрақтылығы фосфомет ерітіндісінде (м-НБС)-ның концентрациясының өсуіне байланысты артуы аз болады. М - нитробензосульфонатының (м-НБС) 50 г/л концентрациясында фосфомет ерітіндісінде коррозиялық тұрақтылық 104 с - ты құрайды. ФР-1 (1,2,3,4) ерітінділерінде (м-НБС)-ның әсері аз боларады. Электрондық микроскоптің көмегімен фосфаттау процесінің жылдамдатқыштары (м-НБС) мен нитрофенолдың түзілген қаптаманың құрылсының әсері зерттелінді. Микрофотолар жылдамдатқыштардың түзілген қаптаманың максималды тұрақтылық көрсететін оңтайтын концентрациясында алынды. Темірдің бетінде фосфомет ерітіндісінде м-НБС-ның (50) г/л концентрациясында ине тәрізді фосфатты қаптамалар түзілетіндігі көрсетілді. Аталған қаптаманың кедір-бұдырылығы $R_a = 1,597$ и $R_z = 8,731$, коррозиялық тұрақтылығы 104 с-ты құрайды. Жылдамдатқыш ретінде нитрофенолды (5 г/л) пайдаланғанда кедір-бұдырылығы $R_a = 5,731$, $R_z = 11,62$ болатын және коррозиялық тұрақтылығы 330 с-ты құрайтын тегіс ірі кристалды қаптамалар түзіледі. М - нитробензосульфонатының (50 г/л) цинкарьға қосқанда түзілетін қаптаманың беті тегісірек болады. Кедір - бұдырылығы $R_a = 1,795$ и $R_z = 10,527$ құрайды. Тоттарды түрлендіргіш цинкарь ерітіндісінде нитрофенол (2,5 г/л) болғанда түйіршіктерінің өлшемі бірдей болатын ұсақ түйіршікті қаптамалар түзілетіндігі байқарады. Кедір - бұдырылығы $R_a = 1,026$ и $R_z = 7,691$ құрайды. Физикалық әдістерді пайдаланып түзілетін қаптаманы зерттелінді: фосфомет және цинкарь ерітінділерінен нитрофенолдың (2,5 г/л) бірдей концентрациясында алынған қаптаманың қалындығы мен темір үлгілерінің бетінде адгезиясын зерттеу, қаптамалардың темір үлгілерінің бетімен байланысу беріктігін зерттеу барысында фосфатты қаптаманың темір бетімен байланысу беріктігі фосфометте 4 МПа/с, ал цинкарьда 3,5 МПа/с-ты құрайтындығы көрсетілді.

ФР-фосфаттаушы ерітінділерінде натрийдің м-нитробензосульфонатын жылдамдатқыш ретінде пайдалану темір үлгілерінің бетімен байланысу беріктігінде артуына айтарлықтай әсер етпейді. Кедір-бұдырылығы анағұрлым аз және үлгінің бетімен жақсы адгезияланатын қаптама нитрофенол қатысындағы фосфомет ерітіндісінен алыннатындығы анықталынды. Түзілетін қаптаманың қалындығына фосфаттау процесінің жылдамдатқыштарының әсері зерттелінді. Қаптаманың қалындығы Константа K₆₁ ашыраптында анықталынды. Анағұрлым қалың қаптама жылдамдатқыш қосылман цинкарь ерітіндісінде (5 мкм) және м-м-нитробензосульфонатын қосқанда 5,2 мкм-де байқарады. Нитрофенол қатысында түзілген қаптамалардың қалындығы 2,5 тең 2 мкм-ді құрайды. Сонымен, жылдамдатқыш нитрофенол 5 г/л қатысындағы фосфомет ерітіндісінен фосфатты қаптамалар алу темір үлгісінің бетімен берік байланысатын (6 МПа), қалындығы 2 мкм, кедір - бұдырылығы ($R_a=1,731$ и $R_z=11,612$) болатын және коррозиялық тұрақтылығы 330 с - ты құрайтын қаптамалардың түзілуіне әкелетіндігі көрсетілді.

Түйін сөздер: фосфатты қаптама, тоттарды түрлендіргіш, нитрофенол, коррозиялық тұрақтылық, адгезия

**В.Н. Стациок¹, Л.А. Фогель¹, М. Жұрынов¹, А. Болд^{1,2*}, У. Султанбек¹,
Ж.Тілепберген¹, С.Айт¹, Л.Р. Сасыкова², Т.А. Ваграмян³, А.А. Абрашов³**

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан;

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

УСКОРЕННОЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ РЖАВЧИНЫ

Аннотация. Наряду с фосфатирующими растворами ФР, для получения антикоррозионных покрытий широкое распространение получили преобразователи ржавчины, использование которых не требует предварительной обработки поверхности металла, как это имеет место при использовании традиционных растворов. Однако, способы ускорения фосфатирования в растворах преобразователей ржавчины не нашли должного применения и остаются малоисследованными. Целью настоящей работы являлось использование органических нитросоединений в качестве ускорителей в растворах преобразователей ржавчины для ускоренного низкотемпературного фосфатирования на поверхности железных образцов. В качестве преобразователей ржавчины были применены выпускаемые в промышленности растворы Фосфомет и Цинкарь, а в качестве ускорителей – нитрофенол и м-нитробензосульфонат натрия (м-НБС). Коррозионная стойкость формируемых покрытий (ЗСА), определенная капельным методом Акимова, сопоставлена с коррозионной стойкостью покрытий, осажденных из традиционных фосфатирующих растворов ФР. Осаждение фосфатных покрытий проводили при температуре 40°C, времени осаждения 10 мин., скорости перемешивания раствора 500 об/мин. Показано, что коррозионная стойкость фосфатного покрытия в отсутствии нитрофенола составляет 42 с. С увеличением концентрации нитрофенола в растворе защитная способность формируемого фосфатного покрытия значительно возрастает, достигая 330 с. при концентрации нитрофенола 5 г/л. В растворе Цинкарь с ростом концентрации

нитрофенола от 0,1 до 2,5 мл наблюдается увеличение коррозионной стойкости фосфатного покрытия от 78 до 110 с. При дальнейшем увеличении концентрации нитрофенола коррозионная стойкость покрытия уменьшается до 43 с. Влияние нитрофенола на коррозионную стойкость фосфатных покрытий, формируемых из растворов фосфатирования ФР-1(4) проявляется в значительно меньшей степени. Таким образом, наибольшее влияние на коррозионную стойкость формируемых фосфатных покрытий нитрофенол оказывает в растворе Фосфомет. Исследование влияния добавок (м-НБС) показало, что наибольшая коррозионная стойкость фосфатных покрытий наблюдается в растворе фосфатирования Цинкарь – 180 с. В растворе фосфатирования Фосфомет с ростом концентрации(м-НБС) увеличение коррозионной стойкости формируемых покрытий происходит в меньшей степени по сравнению с раствором Цинкарь. При концентрации (м-НБС) 50 г/л коррозионная стойкость покрытия в растворе (Фосфомет) составляет 104 с. В растворах фосфатирования ФР-1(1,2,3,4) влияние (м-НБС) наблюдается в значительно меньшей степени. Проведено исследование воздействия ускорителей фосфатирования м-НБС и нитрофенола на изменение структуры осажденных покрытий с использованием электронной микроскопии. Микрофотографии были получены при оптимальных концентрациях ускорителей, при которых наблюдалась максимальная коррозионная стойкость образующихся покрытий. Показано, что на поверхности железного образца с фосфатным покрытием, полученным из раствора Фосфомет в присутствии м-НБС (50) г/л формируется покрытие с игольчатой структурой. Шероховатость такого покрытия составляет: $R_a = 1,597$ и $R_z = 8,731$ с коррозионной стойкостью 104 с. При использовании в качестве ускорителя нитрофенола (5 г/л) формируется равномерный крупнокристаллический осадок с более высокой шерохотоватостью $R_a = 5,731$, $R_z = 11,62$ и коррозионной стойкостью 330 с. С добавлением к раствору Цинкарь м-НБС (50 г) поверхность формируемого покрытия становится более равномерной. Профили шерохотоватости составляют $R_a = 1,795$ и $R_z = 10,527$. В присутствии ускорителя фосфатирования нитрофенола (2,5 г/л) в растворе преобразователя ржавчины Цинкарь наблюдается формирование мелкозернистого покрытия, характеризующегося одинаковым размером зерен. Профили шероховатости составляет: $R_a = 1,026$ и $R_z = 7,691$. Проведено исследование формируемых антикоррозионных покрытий с использованием физических методов: определение адгезии и толщины полученных покрытий с поверхностью стальных образцов. Определение прочности сцепления фосфатных покрытий с поверхностью железных образцов, полученных из раствора Фосфомет и из раствора Цинкарь в присутствии одинаковой концентрации ускорителя фосфатирования нитрофенола (2,5 г/л) показало, что прочность сцепления фосфатного покрытия с поверхностью железного образца, полученного из раствора Фосфомет + 2,5 г/л нитрофенола составляет 4 МПа/с, тогда как прочность сцепления фосфатного покрытия, образующегося из раствора Цинкарь + 2,5 г/л нитрофенола составляет только 3,5 МПа/с. В растворах фосфатирования ФР использование ускорителей Фосфомета и м-нитробензусфоната натрия не приводит к заметному увеличению прочности сцепления с поверхностью железных образцов. Установлено, что наименьшей шероховатостью и наибольшей адгезией с поверхностью подложки обладают покрытия, полученные из раствора преобразователя ржавчины Фосфомет с ускорителем фосфатирования нитрофенолом. Проведено исследование влияния добавок ускорителей процесса фосфатирования на толщину формируемых покрытий. Толщину покрытий определяли в толщинометре Константа КБЦ. Показано, что наибольшая толщина покрытия наблюдается в растворе Цинкарь без добавок ускорителя (5 мкм), а также покрытия, осажденного в присутствии м-НБС – 5,2 мкм. Покрытия, осажденные в присутствии нитрофенола, имеют толщину 2,5 до 2 мкм. Таким образом, показано, что осаждение фосфатных покрытий из раствора Фосфомет в присутствии ускорителя 5 г/л нитрофенола, приводит к формированию равномерного,очно связанного с поверхностью железного образца (6 МПа) покрытия, толщиной 2 мкм со степенью шероховатости ($R_a=1,731$ и $R_z = 11,612$) и коррозионной стойкостью 330 с.

Ключевые слова: фосфатные покрытия, преобразователи ржавчины, нитрофенол, коррозионная стойкость, адгезия.

Information about authors

Vadim Statsyuk - Ph.D., Prof. Ph.D., scientific adviser-scientific consultant of the Laboratory of Electrochemistry and Corrosion, D.V. Sokol'skiy IFCE. e-mail: v.st1947@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8499-728X>

Lidiya Fogel - Ph.D., Leader researcher of the Laboratory of Electrochemistry and Corrosion, D.V. Sokol'skiy IFCE. e-mail: fogel.lidiya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7337-8675>

Murat Zh. Zhurinov - Doctor of Chemistry, academician of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, head of the Laboratory of Electrochemistry and Corrosion, D.V. Sokol'skiy IFCE, e-mail: mur.zhurinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5314-1219>

Amangul Bold - Junior Researcher of the Laboratory of Electrochemistry and Corrosion, D.V. Sokol'skiy IFCE, doctoral student of the Department of Physical Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, al-Farabi KazNU, e-mail: b.amangul@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2298-5827>

Ularbek Sultanbek - Junior Researcher of the Laboratory of Electrochemistry and Corrosion, D.V. Sokol'skiy IFCE. e-mail : ularbeksultanbek@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4205-7342>

Zhazira Tileperbergen - Junior Researcher of the Laboratory of Electrochemistry and Corrosion, D.V. Sokol'skiy IFCE. e-mail: zhaz.07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8370-0613>

Sauyk Ait - Ph.D., Junior Researcher of the Laboratory of Electrochemistry and Corrosion, D.V. Sokol'skiy IFCE, e-mail: ait-sauik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6166-2604>

Larissa R. Sassykova - Ph.D., Prof. Department of Physical Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, al-Farabi KazNU. larissa.rav@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4721-9758>

Tigran Vagramyan - PhD, Prof., of the Department Innovative Materials and Protection against Corrosion, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, e-mail: vagramyan@muctr.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-235X>

Aleksey Abrashov - PhD, Prof., of the Department Innovative Materials and Protection against Corrosion, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7737-3468>

REFERENCES

- [1] Grigoryan N.S., Akimova E.F., Vahramyan T.A. (2018) Phosphating. Globus, Russia. ISBN:978-5-7237-1643-8
- [2] Rahimi S.H., Potrekar R., Dutta N.K., Choudhury N.R. (2013) Anticorrosive interfacial coatings for metallic substrates, *Surface Innovations*, 1(2): 112-137. (In Eng)
- [3] Sheng M., Wang Y., Zhong Q., Zhou Wu. H. (2011) The effects of nano-SiO₂ additive on the zinc phosphating of carbon steel, *Surface and Coatings Technology* 205(11): 3455-3460. (In Eng)
- [4] Sankara Narayanan TSN., Jegannathan S., Ravichandran K. (2006) Corrosion resistance of phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment: Role of anode-graphite versus steel, *Progress in Organic Coatings* 55 :355-362. (In Eng)
- [5] Tamilselvi M., Kamaraj P., Arthanareeswari M., Devikala S. (2014) Nano Zinc Phosphate Coatings for Enhanced Corrosion Resistance of Mild Steel, *Applied Surface Science*, 327: 218-225. (In Eng)
- [6] Shibli S.M., Chacko F.A. (2011) Development of nano TiO₂-incorporated phosphate coatings on hot dip zinc surface for good paint ability and corrosion resistance, *Applied Surface Science*, 257(7): 3111-3117. (In Eng)
- [7] Simescu F., Idrissi H. (2009) Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment, *Corrosion Science* 51(4): 833-840. (In Eng)
- [8] Liascukiene, M. Ben Salah, Sabot R., Refait Ph., Dhouibi L., Méthivier C., Landoulsi J., Jeannin M. (2018) Deciphering the role and nature of phosphate species at the surface of stainless steel immersed in phosphoric acid solutions, *Applied Surface Science*, 434(3):561- 572. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.153>
- [9] Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Papirov R.V., Styazhkina M.I. (2013) Low-temperature solutions for crystalline phosphating, *Electroplating & surface treatment*, 21(4), 40-45. (In Russian).
- [10] Kazarinov I.A., Makhmmod A.A., Trepak N.M., Isaicheva L.A. (2016) Cold phosphating of low carbon steel, *Eurasian Union of Scientists*, 3(4):101-105. (In Eng).
- [11] Xie Y., Chen M., Xie D., Zhong L., Zhang X. (2017) A fast, low temperature zinc phosphate coating on steel accelerated by graphene oxide, *Corrosion Science*, 128(11):1-8. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.033>
- [12] Zubielewicz M., Kamińska-Tarnawska E., Kozłowska A. (2005) Protective properties of organic phosphate-pigmented coatings on phosphated steel substrates, *Progress in Organic Coatings*, 53: 276-285.<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.02.008>
- [13] Zhang Jing-shuang, Wang Jia-lin, Yang Zhe-long, (2000) Investigation of the rare-earth composite additive in phosphating process at medium temperature, *Electroplating & Pollution Control*, 5: 25-27.
- [14] Su H.Y., Lin C.S. (2014) Effect of additives on the properties of phosphate conversion coating on electrogalvanized steel sheet, *Corrosion Science* 83:137-146.
- [15] Mao-zhong An, Zhen-mi Tu, Zhe-long Yang (2000) Infection and effect of rare earth compounds in phosphatization, *Materials Protection*, 1120-21, 28.
- [16] Verbruggen H., Baert K., Terryn H., De Graeve I. (2019) Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution, *Surface and Coatings Technology*, 361: 280-291. <https://doi.org/10.1016/j.surcoat.2018.09.056>
- [17] Statsyuk V.N., Sultanbek U., Fogel L.A. (2016) The effect of hydroxylamine on the phosphating of iron in sulfate solutions, *Bulletin of the NAS of the Republic of Kazakhstan* (ser. Chemical), 5:197-199. (In Russian).
- [18] Statsyuk V.N., Fogel L.A., Bold A. (2016) Determination of optimal conditions for the formation of phosphate coatings on brass by a voltammetric method, *Galvanic and surface treatment*, 4: 56-60. (In Russian).
- [19] Statsyuk V.N., Fogel L.A., Bold A. (2016) Cyclic Volt-Ampere Curves of a Brass Electrode with a Phosphate Coating, *Izvestiya NAN RK (Ser. chem.)*, 2: 129-135. (In Russian).
- [20] Statsyuk V.N., Fogel L.A., Ait S., Bold A. (2017) Electrode processes in the region of active iron dissolution potentials, *Izvestiya NAN RK (Ser. chem.)*, 3:60-67. (In Russian).
- [21] Statsyuk V.N., Fogel L.A., Bold A., Sultanbek U. (2017) Cyclic volt-ampere curves of an iron electrode with a phosphate coating, *Izvestia of the NAN of the RK (Ser. chem.)*, 3: P.52-60. (In Russian).
- [22] Amini R., Vakili H., Ramezanizadeh B. (2016) Studying the effects of poly (vinyl) alcohol on the morphology and anti-corrosion performance of phosphate coating applied on steel surface, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58: 542-551. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.024>
- [23] Ramanauskas R., Girčienė O., Gudavičiūtė L., Selskis A. (2015). The interaction of phosphate coatings on a carbon steel surface with a sodium nitrite and silicate solution, *Applied Surface Science*, 327: 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.120>
- [24] Filipiak K., Matyjewski P. (1987) Electroreduction of m-Nitrobenzenesulfonic Acid, *Zeszyty Naukowe-Politechnika Łódzka, Chemia*, 41: 220 – 228.
- [25] GOST 9.302-88. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods. [Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Pokrytiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie, Metodyotsenki] Moscow, Russia, 1990. (In Russian).