

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В.Сокольский атындағы «Жанармай,
катализ және электрохимия институты» АҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
АО «Институт топлива, катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis
and electrochemistry»

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

1 (439)

JANUARY – FEBRUARY 2020

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

Б а с р е д а к т о р ы

х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі

М.Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., академик (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., академик (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

[ISSN 2518-1491 \(Online\)](#)

[ISSN 2224-5286 \(Print\)](#)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28; 219, 220 бөл.; тел.: 272-13-19; 272-13-18,
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2020

Типографияның мекенжайы: «NurNaz GRACE», Алматы қ., Рысқұлов көш., 103.

Главный редактор

д.х.н., проф., академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., академик (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., академик (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

[ISSN 2518-1491 \(Online\)](#)

[ISSN 2224-5286 \(Print\)](#)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28; ком. 219, 220; тел. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2020

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: «NurNaz GRACE», г. Алматы, ул. Рыскулова, 103.

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK
M.Zh. Zhurinov

E d i t o r i a l b o a r d:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., academician (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., academician (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
[ISSN 2518-1491 \(Online\)](#)

[ISSN 2224-5286 \(Print\)](#)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19; 272-13-18,
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2020

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: «NurNaz GRACE», 103, Ryskulov str, Almaty.

NEWS

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. Mendeleev 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 samples surface. Phosphomet and Tsinkar solutions manufactured in industry were used as rust converters, and sodium nitrophenol and sodium m-sodium nitrobenzenesulfonate (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 "ос.ч" 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 PosiTestAT 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 phosphating 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 nitrophenol 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.

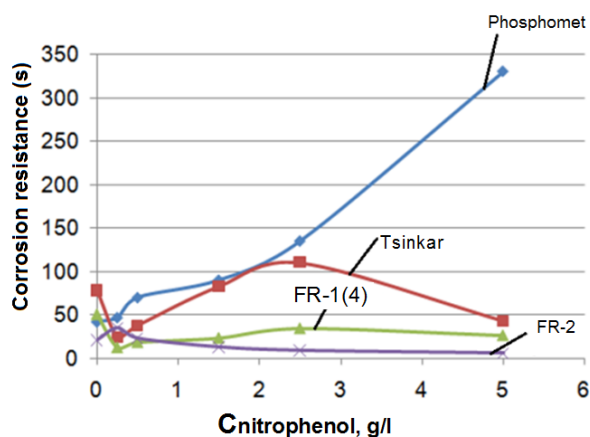


Figure 1 - Effect of nitrophenol on the corrosion resistance of phosphate coatings from phosphating solutions Phosphomet, Tsinkar, FR-1 (4), FR -2

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-nitrobenzenesulfonate (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-nitrobenzenesulfonate. 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-nitrobenzenesulfonate is observed in a Tsinkar phosphate solution - 180 s. In Phosphomet solution with an increase in the concentration of sodium 3-nitrobenzenesulfonate, 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-nitrobenzenesulfonate 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-nitrobenzenesulfonate is observed to a much lesser extent.

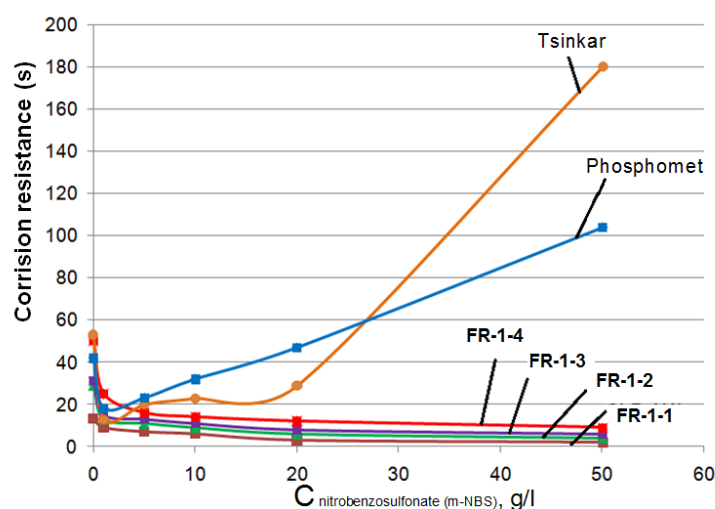


Figure 2 - Effect of the sodium 3-nitrobenzenesulfonate concentration on the corrosion resistance of phosphate coatings from various phosphate solutions on steel samples

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.

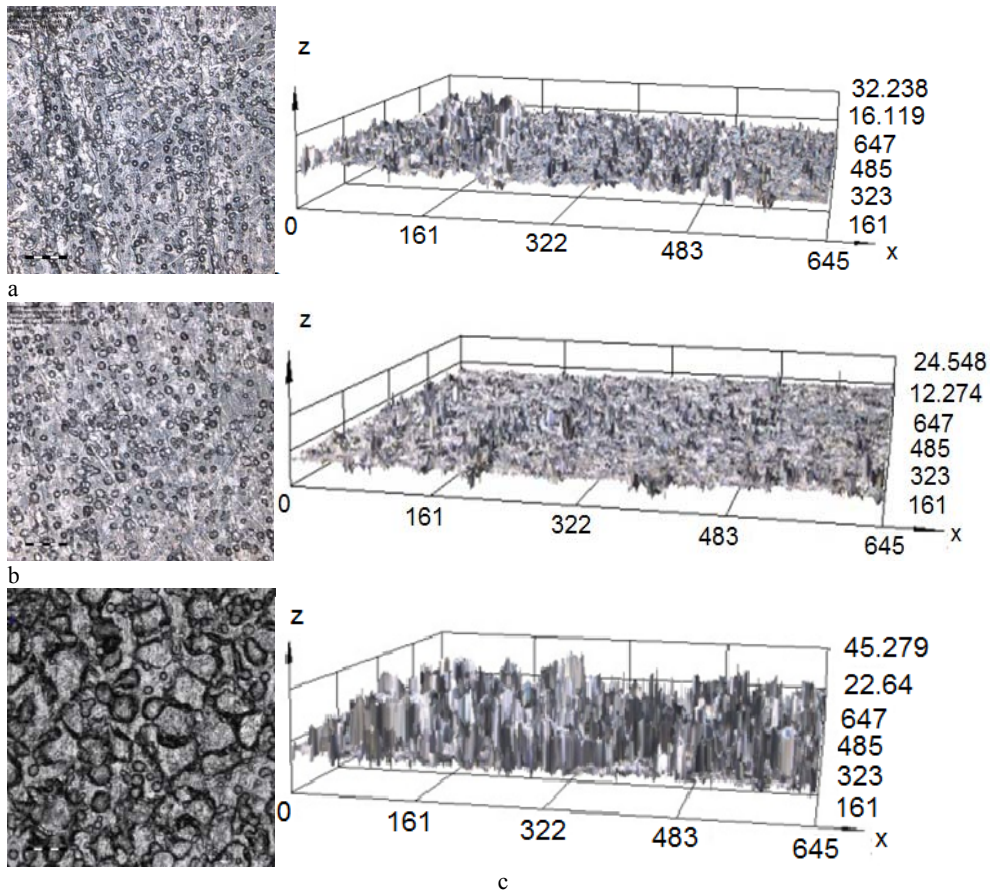


Figure 3 - 2d and 3d micrographs of iron samples with precipitated phosphate coatings from a solution of Phosphomet in the presence of various concentrations of nitrophenol (g/l): a - 0,5; b - 2,5; c - 5

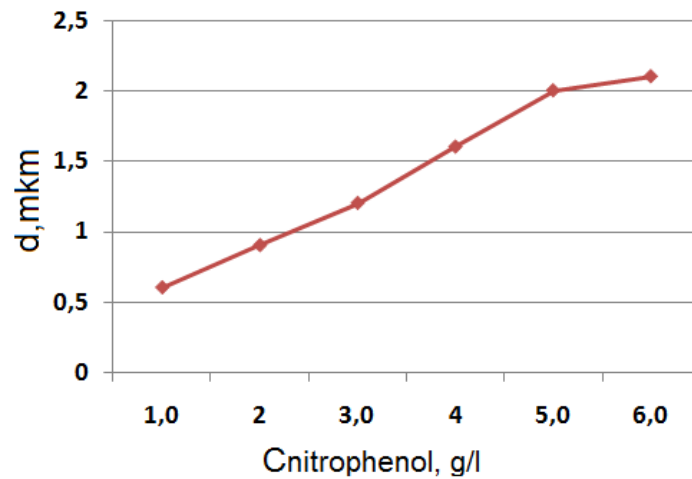


Figure 4 - Dependence of the thickness of the phosphate coating formed in the solution of Phosphomet on the concentration of nitrophenol (g/l): 1 - 0,5; 2 - 2,5; 3 - 3,5; 4 - 4,6; 5 - 5,0; 6 - 6,5

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.

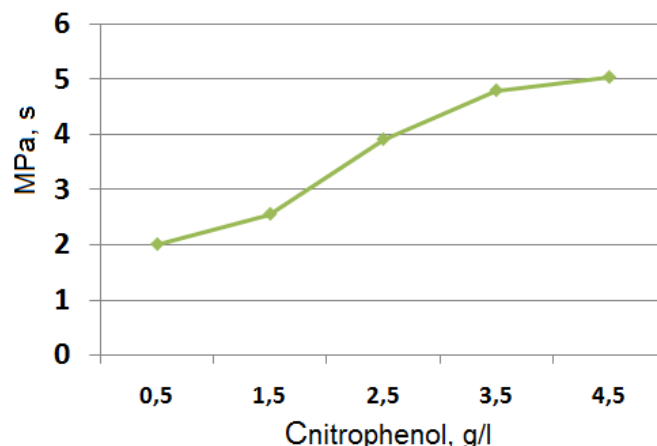


Figure 5 - Dependence of the rate of the phosphate coating separation on the surface of the iron sample at different concentrations of nitrophenol in Phosphomet solution

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 Phosphomet solution 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 nitrophenol 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 (R_a -1,731 and R_z - 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. Стацюк¹, Л.А. Фогель¹, М. Жұрынов¹, А. Болд^{1,2*}, У. Сұлтанбек¹,
Ж. Тілепберген¹, С. Айт¹, Л.Р. Сасықова², Т.А. Ваграмян³, А.А. Абрашов³**

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

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

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

ТОТТАРДЫ ТҮРЛЕНДІРГІШ 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 тоттарды түрлендіргіш ерітінділер кең қолданыс тапты. Алайда тоттарды түрлендіргіш ерітінділерде фосфаттау процесін жылдамдату жолы аз зерттелініп қажетті қолданыс таппады. Бұл жұмыстың мақсаты темір үлгілерінің бетін төмен температурада жылдам фосфаттау үшін тоттарды түрлендіргіш ерітінділерде органикалық нитрокосылыстарды жылдамдатқыштар ретінде пайдалану болып табылады. Тоттарды түрлендіргіш ретінде өндірісте шығарылатын Фосфомет және Цинкарь қолданылса ал жылдамдатқыштар ретінде нитрофенол мен натрийдің м- нитробензосульфаты (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 ерітіндіні араластыру жылдамдығында жүргізілді. Құрамында нитрофенол болмаған 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. Сондықтан, нитрофенол фосфомет ерітіндісінде түзілетін фосфатты қаптамалардың коррозиялық тұрақтылығына анағұрлым әсерін тигізеді. 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 - нитробензосульфатының (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 байқалады. Электрондық микроскоптің көмегімен фосфаттау процесінің жылдамдатқыштары (м-НБС) мен нитрофенолдың түзілген қаптаманың құрылысына әсері зерттелінді. Микрофотолар жылдамдатқыштардың түзілген қаптаманың максималды тұрақтылық көрсететін оңтайлы коцентрациясында алынды. Темірдің бетінде фосфомет ерітіндісінде м-НБС-ның (50) г/л концентрациясында ине тәрізді фосфатты қаптамалар түзілетіндігі көрсетілді. Аталған қаптаманың кедір-бұдырлығы $R_a = 1,597$ и $R_z = 8,731$, коррозиялық тұрақтылығы 104 с-ты құрайды. Жылдамдатқыш ретінде нитрофенолды (5 г/л) пайдаланғанда кедір-бұдырлығы $R_a = 5,731$, $R_z = 11,62$ болатын және коррозиялық тұрақтылығы 330 с-ты құрайтын тегіс ірі кристалды қаптамалар түзіледі. М – нитробензосульфатының (50 г/л) цинкарьға қосқанда түзілетін қаптаманың беті тегісірек болады. Кедір - бұдырлығы $R_a = 1,795$ и $R_z = 10,527$ құрайды. Тоттарды түрлендіргіш цинкарь ерітіндісінде нитрофенол (2,5 г/л) болғанда түйіршіктерінің өлшемі бірдей болатын ұсақ түйіршікті қаптамалар түзілетіндігі байқалады. Кедір - бұдырлығы $R_a = 1,026$ и $R_z = 7,691$ құрайды. Физикалық әдістерді пайдаланып түзілетін қаптаманы зерттелінді: фосфомет және цинкарь ерітінділерінен нитрофенолдың (2,5 г/л) бірдей коцентрациясында алынған қаптаманың қалыңдығы мен темір үлгілерінің бетіне 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-нитробензосульфатын жылдамдатқыш ретінде пайдалану темір үлгілерінің бетімен байланысу беріктігінің артуына айтарлықтай әсер етпейді. Кедір-бұдырлығы анағұрлым аз және үлгінің бетімен жақсы адгезияланатын қаптама нитрофенол қатысындағы фосфомет ерітіндісінен алынатындығы анықталынды. Түзілетін қаптаманың қалыңдығына фосфаттау процесінің жылдамдатқыштарының әсері зерттелінді. Қаптаманың қалыңдығын Константа К6Ц аппаратында анықталынды. Анағұрлым қалың қаптама жылдамдатқыш қосылмаған цинкарь ерітіндісінде (5 мкм) және м-м-нитробензосульфатын қосқанда 5,2 мкм-де байқалады. Нитрофенол қатысында түзілген қаптамалардың қалыңдығы 2,5 тен 2 мкм-ді құрайды. Сонымен, жылдамдатқыш нитрофенол 5 г/л қатысындағы фосфомет ерітіндісінен фосфатты қаптамалар алу темір үлгісінің бетімен берік байланысатын (6 мПа), қалыңдығы 2 мкм, кедір - бұдырлығы ($R_a=1,731$ 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. Стацюк¹, 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-нитробензосульфат 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 отсутствие 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 шероховатостью $R_a = 5,731$, $R_z = 11,62$ и коррозионной стойкостью 330 с. С добавлением к раствору Цинкарь м-НБС (50 г) поверхность формируемого покрытия становится более равномерной. Профили шероховатости 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-нитробензосульфата 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 толщиномере Константа К6Ц. 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, прочно 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., Papiro 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., Makhmod 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.surfcoat.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., Ramezanzadeh 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, *Zeszenie Naukowe-Politechnika Lodzka, 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).

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации
в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

[ISSN 2518-1491 \(Online\)](#), [ISSN 2224-5286 \(Print\)](#)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Г. Б. Халидуллаева, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 13.02.2020.

Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
7,8 п.л. Тираж 300. Заказ 1.