油套管接箍高温锰磷化工艺探讨

刘金鹏[1]，李　静[1]，孙勇屏[2]

（1. 烟台鲁宝钢管有限责任公司，山东　烟台　264000；2. 烟台宝钢钢管有限责任公司，山东　烟台　265500）

摘　要：针对锰系磷化成渣多、磷化层色度不均匀、磷化层表面容易出现发白挂灰、表面泛黄等问题，结合多年锰系磷化生产实践及影响因素研究，分析认为磷化温度、磷化时间、磷化酸比、Fe^{2+}浓度是影响锰系磷化质量的关键因素。指出油套管接箍最佳的锰系磷化工艺参数为：磷化温度≥95 ℃，总酸点 60，不同钢级采用不同酸比(低钢级酸比 7~8 为佳，高钢级酸比 9 以上较好)，磷化时间大于 20 min。得到的磷化膜分布均匀、结晶细致、厚度均匀，具有良好的耐腐蚀性、耐磨性和抗黏结性。

关键词：油套管接箍；高温锰磷化；磷化膜；酸比；耐腐蚀性；耐磨性；抗黏结性

中图分类号：TG174.44　　**文献标志码**：B　　**文章编号**：1001-2311(2014)06-0079-04

Discussion on High Temperature Manganese Phosphorisation Process for Oil Tubing/Casing Couplings

LIU Jinpeng[1]，LI Jing[1]，SUN Yongping[2]

（1. Yantai Lubao Steel Tube Co.，Ltd.，Yantai　264000，China；
2. Yantai Baosteel Steel Tube Co.，Ltd.，Yantai　265500，China）

Abstract：Addressing the problems concerning the manganese series phosphorisation process such as excessive slag formation，uneven color of the phosphorised layer，and the while，gray-striped or yellow phosphorised layer surface，etc.，based on the company's years experience in manganese series phosphorisation operation，factors affecting phosphorisation quality are studied and analyzed. As a result，it is identified that the key factors include temperature，time，phosphoric acid proportion，and Fe^{2+} concentration for phosphorisation operation. It is affirmed that the best parameters of manganese series phosphorisation process for oil tubing/casing couples are temperature：≥95 ℃，total acid point：60，acid proportion：variable as per steel grade (for low grades，7~8 is the best，and for high grades，over 9 is acceptable)，and time：over 20 min. Based on these parameters，the phosphorized film will possesses advantages such as homogeneous distribution，fine crystallization，even thickness，excellent resistances against corrosion，wearing and bonding.

Key words：oil tubing/casing couplings；high temperature manganese phosphorisation；phosphorised film；acid proportion；corrosion-resistance；wear-resistance；bonding-resistance

为满足油田对油套管螺纹的密封性和抗腐蚀性能要求，提高螺纹的抗黏结能力，需要在油套管接箍螺纹表面进行磷化处理。磷化处理主要分为锌系磷化和锰系磷化，前者主要在黑色金属变形加工中起润滑作用，后者主要作用是提高钢铁及合金件的防锈性和耐磨性。锰系磷化分为高温锰磷化和中温锰磷化。目前中温锰磷化存在黑色度，磷化膜的均匀性、附着力、耐腐蚀性等较差，对其膜层组织结构的研究也不多[1-2]，未广泛使用。本文结合油套管接箍高温锰磷化的实际生产经验，重点探讨高温锰磷化工艺的影响因素及提高磷化质量的措施。

刘金鹏(1985-)，男，助理工程师，主要从事无缝钢管产品质量的管理、工艺研究及设计工作。

1 磷化工艺

1.1 磷化原理

钢铁工件在含锰的磷酸溶液中处理时，会在表

面形成一层难溶于水的锰盐磷酸膜，该膜层主要由磷酸锰和酸式磷酸氢铁组成[2-5]。磷化液是由磷酸锰铁盐和少量磷酸二氢铁溶于水中形成的，它们在水中进行水解，水解出来的大量氢离子与工件表面的铁接触产生化学反应。由于氢气的不断形成，氢离子不断减少，水解反应的化学平衡被破坏，水解过程不断进行，在溶液中产生了多余的磷酸氢根和磷酸根，它们与溶液中的锰离子作用形成磷酸盐。当磷酸盐在溶液中过饱和时，部分磷酸锰和磷酸氢铁会沉积在金属表面生成不溶于水的磷化膜[6-8]。

锰磷化的化学反应式[9]：

$$3Mn(H_2PO_4)_2+Fe \rightarrow Mn_3(PO_4)_2+FeHPO_4+3H_3PO_4+H_2\uparrow$$

1.2 工艺流程

高温锰磷化的工艺流程：除锈→脱脂→水洗→表面调整→磷化→水洗→涂防锈液→干燥。

1.3 磷化液配方及工艺参数

磷化液配方

MX-1226 磷化液 A 剂	200 kg/t
还原铁粉	2.5 kg/t

工艺参数

总酸点	50~70
游离酸点	8~13
酸比	5.5~8.0
Fe^{2+} 浓度	0.5~3.0 g/L
磷化温度	≥95 ℃
磷化时间	10~30 min

此外，每吨工作液上升 1 个总酸点需添加磷化液 B 剂 3.6~5.6 kg，降低 1 个游离酸点需添加游离调整剂 1 kg。

停止生产后且温度在 90 ℃左右时，将含量 30%的双氧水用水稀释后加入槽中并搅拌，此时会产生沉淀，静置后清除沉渣；要降低 1 g/L 的 Fe^{2+}，需加入含量为 30%的双氧水 1 g。

2 影响磷化质量的主要因素

2.1 磷化温度

磷化温度过低时，磷化液的成膜离子浓度总达不到溶度积而难以形成完整的磷化膜[10]，磷化速度过慢，磷化膜变薄，耐腐蚀性变差，甚至在规定时间内不能形成磷化膜[11-12]。

2.2 磷化时间

如果磷化时间过短，则磷化膜的成膜量不足，磷化膜不连续，也不致密；如果磷化时间过长，结晶可能在已经形成的磷化膜上继续生长，进而产生疏松粗糙的厚膜[11,13-14]。

以 J55 钢级油套管接箍为例，对比不同温度下的磷化膜厚度随磷化时间的变化，其变化曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出：相同磷化时间内温度越高，磷化膜越厚。对于低合金钢，磷化膜的生长速度在 90 ℃以上时最快，一般在 10~20 min 急速增加，20 min 以后趋于稳定。

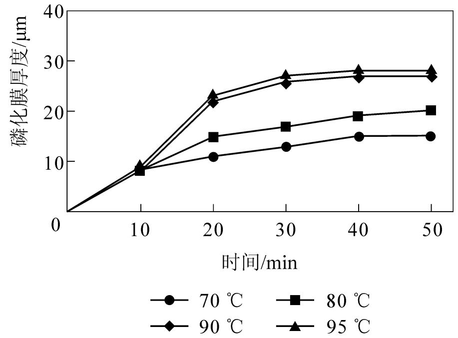

图 1　J55 钢级油套管接箍在不同温度下的磷化膜厚度随磷化时间的变化曲线

2.3 酸　比

酸比是总酸度与游离酸度的比值。游离酸度可促使工件溶解，形成较多的晶核，使磷化膜结晶细致；总酸度可保持磷化液与成膜离子的浓度在规定的工艺范围内。酸比较小的磷化液，其游离酸度高，磷化速度慢，磷化温度高；而酸比大的磷化液，其磷化速度快，磷化温度低[11]。

游离酸度过高，则工件表面腐蚀过快而不断析出氢气，产生的气泡过多造成成膜困难，磷化时间延长，形成的磷化膜不连续且粗糙、多孔、疏松，工件表面泛黄，抗腐蚀性能降低，磷化膜表面浮粉增多，产生多余沉渣；游离酸度过低，则工件腐蚀反应缓慢，磷化膜难以形成，磷化液不稳定，易产生部分磷酸盐沉淀，引起工件表面挂灰，磷化膜变薄，甚至不能形成磷化膜[11,15-16]。

总酸度过高，则磷化膜结晶粗糙，表面易产生浮粉，磷化沉渣增加，反而不易生成磷化膜；总酸度过低，则磷化速度缓慢，磷化膜生成困难，磷化膜结晶粗糙、疏松，磷化膜变薄[11]，耐腐蚀性变差。

试验发现，对于 J55 钢级油套管接箍总酸点 60 时磷化效果最佳。J55 钢级油套管接箍在不同酸比下的磷化膜厚度随时间的变化曲线如图 2 所示。

磷化效果与钢级有关，可通过调整酸比来提高磷化效果。对于低钢级油套管接箍，在酸比为 7~8 时磷化效果最佳。

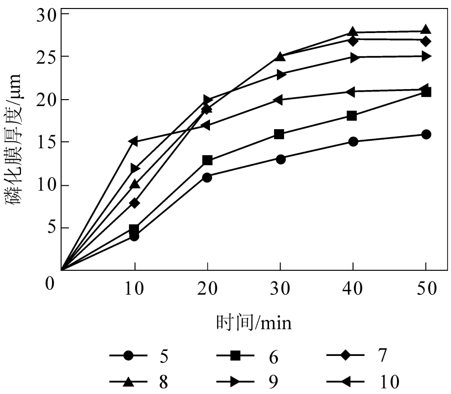

图 2　J55 钢级油套管接箍在不同酸比下的磷化膜厚度随时间的变化曲线

2.4　Fe^{2+}浓度

磷化液中存在的少量 Fe^{2+}能促进金属与溶液界面较快达到离子浓度的饱和状态，有利于晶核的生成。但当 Fe^{2+}含量超过一定值时会形成沉淀沉于槽底，而且在 Fe^{2+}浓度高的槽液中会出现磷化膜较薄甚至不完整、颜色浅灰、与基体的附着力差、耐磨性及耐腐蚀性差等缺陷。磷化液中的铁含量太低则会延长磷化时间，同时在工件的表面沉积一些不易清洗的附着物[4,17]。

J55 钢级油套管接箍在不同 Fe^{2+}浓度下磷化膜厚度随时间的变化曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出：Fe^{2+}浓度低时磷化反应缓慢，成膜困难，易挂灰；Fe^{2+}浓度超过 4 g/L 时会形成沉淀不易成膜，造成挂灰，磷化膜发黄、发绿；Fe^{2+}浓度为 2~3 g/L 时磷化效果最佳。

3　磷化的质量问题及解决方法

3.1　磷化膜表面发白挂灰

在生产中，常出现磷化膜表面发白挂灰现象。其原因：①加热蒸汽直接作用于磷化池，使沉积于池底的磷化残渣悬浮在磷化池中，覆盖磷化膜表面而造成挂灰；②磷化液配制不合理，磷化沉淀过多；③Fe^{2+}浓度低，磷化反应缓慢致使成膜困难，引起挂灰。

解决措施：①经常清洗磷化槽，减少池底沉积的磷化残渣；②经常监测工作液，发现接箍挂灰时

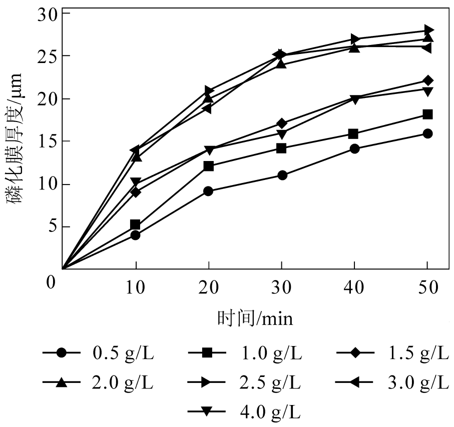

图 3　J55 钢级油套管接箍在不同 Fe^{2+}浓度下磷化膜厚度随时间的变化曲线

及时调整磷化液成分，调整时应遵循“勤加、少加”的原则；③将 Fe^{2+}浓度控制在合理范围内，一般保持在 0.5~3.0 g/L。

3.2　磷化膜表面泛黄或发绿

磷化膜表面泛黄或发绿的原因：①Fe^{2+}浓度过高，Fe^{2+}随沉淀沉积在螺纹表面；②未做好防锈处理，螺纹生锈；③防锈液的 pH 值偏小，导致接箍生锈。

解决措施：①经常检测 Fe^{2+}浓度，将 Fe^{2+}浓度控制在合理的范围内；②经常检测防锈液浓度并确保防锈反应完全；③保证防锈液的 pH 值在 9~11。

3.3　磷化膜成膜不完全或磷化膜脱落

磷化膜成膜不完全或磷化膜脱落的原因有：①磷化温度低，磷化反应不完全；②磷化时间短，磷化未反应完全；③磷化酸比调整不合理，磷化膜生成困难。

解决措施：①确保磷化温度≥95 ℃；②不同钢级材质的磷化时间不同，磷化液中气泡溢出结束则磷化反应完全；③总酸点在 60 时磷化效果最佳，磷化效果与钢级有关，可通过调整酸比来提高磷化效果，对于低钢级酸比在 7~8 时较佳，高钢级酸比应保持在 9 以上。

4　结　语

（1）经过生产实践和反复试验，逐渐掌握了高温锰磷化的工艺要点，各个工艺参数的设置是高效、合理的。

（2）生产的锰盐磷化膜层具有以下特征：①磷化膜层分布均匀，结晶细致，呈灰色、灰黑色；②磷化膜厚度均匀，平均膜层均在 20~40 μm；③经

过封闭处理后的锰盐磷化膜，经受 72 h 盐雾试验后未出现腐蚀现象。

（3）经高温锰磷化后的油套管接箍螺纹满足客户对其耐腐蚀性、抗黏结性和耐磨性的要求。

5 参考文献

[1] 王修春，潘喜庆，李庆刚. 中温锰系黑色磷化膜组织结构和性能[J]. 电镀与涂饰，2007，26(2)：13-15.
[2] 王建胜，刘力拓. 中温黑色磷化膜的研究[J]. 表面技术，2008，37(1)：64-66.
[3] 顾国成，吴文森. 钢铁材料的防蚀涂层[M]. 北京：科学出版社，1987.
[4] 魏全明，罗庆，谢春英，等. 锰盐磷化工艺控制[J]. 材料保护，2006，39(6)：78-79.
[5] 吴元徽，陈加国，蒋泉荣. 高温锰磷化工艺分析[J]. 机械制造与自动化，2009，38(3)：92-93.
[6] 胡国辉，郝庆义，李晓卫. 金属磷化工艺技术[M]. 北京：国防工业出版社，2009.
[7] 白连庆. 表面磷化处理技术在油管接箍上的应用[J]. 新技术新工艺，2005(4)：59-60.
[8] 张光明. 激光表面改性油管与接箍耐磨耐蚀匹配性研究[D]. 青岛：中国石油大学(华东)，2010.
[9] 唐春华. 现代磷化工艺技术(Ⅱ)[J]. 现代涂料与涂装，2013，16(2)：18-21.
[10] 张大为. 碳钢、锌、铝同槽磷化技术的研究[D]. 大连：大连理工大学，2007.
[11] 蔡立新. 磷化参数对磷化质量的影响[J]. 客车技术与研究，2005，27(4)：38-41.
[12] 赵春英，刘松林，王国锋，等. NdFeB 常温磷化和阴极电泳涂装工艺的研究[J]. 电镀与精饰，2011，33(2)：15-18.
[13] 刘勤才，黄佐山. 浸泡喷淋式前处理工艺在摩托车电泳线中的应用[J]. 全面腐蚀与控制，2007，21(6)：33-34.
[14] 刘勤才. 浸渍喷淋式前处理的工艺管理[J]. 电镀与涂饰，2007，26(10)：57-60.
[15] 张允诚，胡如南，向荣. 电镀手册[M]. 3 版. 北京：国防工业出版社，2007.
[16] 马刘宝，朱靖，赖兴涛. 油套管接箍锰系磷化工艺研究[J]. 钢管，2011，40(6)：49-52.
[17] 冯拉俊，马盼，邓博. 钢铁表面磷化膜的染黑工艺优选[J]. 材料保护，2013，46(8)：40-41.

（收稿日期：2013-10-28；修定日期：2014-09-26）

●信　息

攀钢集团江油长城特殊钢有限公司生产的 NS1402 大直径厚壁管通过技术评审

2014 年 11 月 16 日，攀钢集团江油长城特殊钢有限公司(攀长特公司)生产的 NS1402 合金 Φ765 mm×50 mm 大直径厚壁管通过由中国钢研科技集团公司、中国石油化工集团科技部等单位组成的专家委员会评审。评审结果认为：攀长特公司生产的大直径厚壁管处于国际领先水平。

NS1402 是铁镍基耐蚀合金，具有抗酸碱腐蚀性能和耐应力腐蚀开裂性能强等特点，在室温和 550 ℃高温时具有很好的机械性能。NS1402 合金在化学、能源、石油化工等工业领域有广泛应用；由于其优良的耐硫化物及氯化物腐蚀性能，在高硫原油的加工中，广泛应用于加氢装置存在严重硫化物及氯化物腐蚀的设备。NS1402 大直径厚壁管一般采用焊接生产，而攀长特公司生产的是无缝钢管，生产难度大，技术含量及耐蚀性能等处于国际领先水平。现已具备批量供货能力。

（攀钢集团江油长城特殊钢有限公司　朱道明）

中国石油集团石油管工程技术研究院成功进行 X90 直缝埋弧焊管的全尺寸爆破试验

2014 年 10 月 27 日，中国石油集团石油管工程技术研究院(简称管研院)输送管与安全评价研究所和有关单位合作，在江苏省东台市成功进行了 X90 直缝埋弧焊管的单管全尺寸气体爆破试验。这不仅对 X90 钢管的裂纹扩展和止裂行为及断裂控制方法，钢管爆炸带来的危害和影响，全尺寸气体爆破试验技术进行了研究，同时也为即将建设的管道断裂控制实验场提供了重要的技术储备。

（宝鸡石油钢管有限责任公司　王　军）