

磷化工艺参数对高温锰系磷化膜质量影响研究

樊俊珍, 胡海青, 米永峰, 曹馨予

(内蒙古包钢钢管有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 接箍是石油套管和油管的重要部件, 石油套管和油管通过接箍以螺纹拧接的方式连接成油管管柱。为了更好地提高接箍的螺纹抗粘扣性能, 通常对接箍采用高温锰系磷化处理, 可以起到防腐以及减少摩擦、提高润滑性能的作用。文章通过试验研究游离酸度、总酸度、酸比对磷化膜质量及磷化反应时间的影响, 进一步优化磷化工艺参数, 将磷化膜的膜重控制在一定范围内, 获得更致密、更均匀的磷化膜。

关键词: 高温锰系磷化; 游离酸; 总酸; 酸比; 膜重

中图分类号: TE931.2; TG174.4

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2024)02-0047-05

Study on Effects of Phosphating Process Parameters on Quality of High Temperature Manganese Phosphating Film

Fan Jun-zhen, Hu Hai-qing, Mi Yong-feng, Cao Xin-yu

(Inner Mongolia Baotou Steel Pipe Co., Ltd., Baotou 014010,
Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: The coupling is an important part of oil casing and oil tube as well as they are connected into tubing string by coupling with the mode of screw joint. In order to improve the anti-galling property of thread of coupling, the high temperature manganese phosphating is usually adopted for coupling so that it is corrosion resistant, the friction is reduced and lubrication performance is improved. In this paper, the effects of free acidity, total acidity and acid ratio on the quality of phosphating film and phosphating reaction time are studied by experiments. The phosphating process parameters are further optimized to control the phosphating film weight to be within certain range so that more compact and homogeneous phosphating film is obtained.

Key words: high temperature manganese phosphating; free acid; total acid; acid ratio; film weight

高温锰系磷化膜具有良好的耐蚀和耐磨性能, 已在现代工业中得到了广泛应用^[1]。油管 and 套管是石油生产中的常见部件, 套管以接箍连接成管柱。在套管接箍使用中, 对接箍内部螺纹表面进行磷化处理, 通过复杂的化学反应和电化学过程形成磷酸盐, 在接箍内表面形成一层致密而均匀的磷化膜, 可

以起到很好的防腐性能以及减少摩擦、提高润滑性能的作用^[2], 从而起到抗粘扣的作用。因此研究具有高耐腐蚀性能、高耐磨性能的磷化膜有重要意义。

随着高性能油井的开发, 以及对非 API 钢级油套管及扣型的进一步研究, 对目前的磷化工艺提出了更高的要求。非 API 螺纹的扭矩是 API 螺纹的一

倍以上,表面接触应力加大,粘扣倾向加重,更苛刻的井下环境使下井操作更易发生粘扣,也使粘扣后的损失成倍提高。本文通过试验研究,进一步优化磷化工艺参数,将磷化膜的单位面积重量控制在一定范围内,获得更致密、更均匀的磷化膜。

1 试验材料及方法

1.1 试验样品

标准样板:低铬合金钢扁平件,如 AISI 4130,符合 AMS 6345 的正火条件,试样尺寸不得小于 50 mm × 50 mm × 0.75 mm; Φ160.02 mm P110 LC 接箍。

1.2 试验方法

工件经除油、酸洗、表调、磷化、皂化处理,记录磷化时间,磷化完成后检验和检测磷化膜的外观质量、附着力、磷化膜重。采用条件试验的方法,研究不同游离酸度(FA)、不同总酸度(TA)、不同酸比对磷化膜外观、磷化反应时间、附着力以及膜重的影响。

1.3 工艺参数的测定

游离酸度的测定:用移液管吸取 10 mL 试液于 250 mL 锥形烧瓶中,加 50 mL 蒸馏水,加 2 滴溴酚蓝指示剂,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由黄变为蓝紫色为终点,记下消耗氢氧化钠标准溶液毫升数 A 。

$$\text{游离碱度(点)} = 10AC/0.1V \quad (1)$$

式中: A 为滴定时消耗氢氧化钠标准溶液毫升数, mL; C 为氢氧化钠标准溶液实际浓度, mol/L; V 为取样毫升数, mL。

总酸度的测定:用移液管吸取 10 mL 试液于 250 mL 锥形烧瓶中,加 50 mL 蒸馏水,加 2 滴酚酞指示剂,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈粉红色,即为终点,记下消耗氢氧化钠标准溶液毫升数 B 。

$$\text{总酸度(点)} = 10BC/0.1V \quad (2)$$

式中: B 为滴定时消耗氢氧化钠标准溶液毫升数, mL; C 为氢氧化钠标准溶液实际浓度, mol/L; V 为取样毫升数, mL。

酸比:酸比(f) = 总酸度(TA)/游离酸度(FA)

总酸和游离酸都用点作为单位,“点”的定义是,取 10 mL 磷化液分析滴定时消耗 0.1 mol/L 的氢氧化钠标准液的毫升数,“点”相当于浓度。

1.4 性能检测

磷化膜外观采用肉眼观察;磷化膜重用“去膜

法”(50 g/L 铬酸溶液,70 ~ 90 °C 去膜 5 min)获得;附着力用橡皮来回擦拭三次,磷化膜无脱落为合格。

2 结果与讨论

高温锰系磷化膜通常膜层较厚,晶粒粗大,国内外广泛应用于防腐蚀及冷加工减小摩擦、增加润滑。其中磷化液的成分(游离酸度、总酸度、酸比)是影响磷化膜性能的主要因素。

对磷化完成后的接箍(Φ160.02 mm P110 LC 接箍),观察磷化膜的外观,检测其附着力,同时测量磷化反应时间;与接箍同步磷化标准样板,测量磷化膜的膜重。研究游离酸度、总酸度、酸比对磷化膜质量和反应时间的影响,从而优化磷化工艺参数,将磷化膜的膜重控制在一定范围内,获得更致密、更均匀的磷化膜。

2.1 游离酸度(FA)的影响

磷化总酸度控制在 50 ~ 55 点之间,温度控制在 93 ~ 96 °C 之间,在其他参数不变的情况下,讨论游离酸度对磷化膜外观、附着力、磷化时间和磷化膜重的影响。

游离酸度对磷化膜外观、附着力的影响见表 1。

表 1 游离酸度与磷化膜外观和附着力的关系

序号	游离酸度 /点	磷化膜外观			附着力
		颜色是 否合格	覆盖度是 否合格	致密均匀 是否合格	
1	4.1	合格	不合格	合格	合格
2	5.2	合格	合格	合格	合格
3	6.3	合格	合格	合格	合格
4	7.1	合格	合格	合格	合格
5	8.3	合格	合格	合格	合格
6	9.2	合格	合格	合格	合格
7	10.4	合格	合格	合格	合格
8	11.2	合格	合格	合格	不合格
9	12.3	合格	合格	不合格	不合格

由表 1 可知,随着游离酸度的增大,磷化膜质量先提高后降低,当游离酸度小于 5.2 点时,磷化膜的覆盖度不合格;当游离酸度达到 10.4 点以上时,附着力和致密程度不合格。所以游离酸度的最佳工艺范围为 5.2 ~ 10.4 点。

游离酸度对磷化膜重和磷化时间的影响见图 1 和图 2。

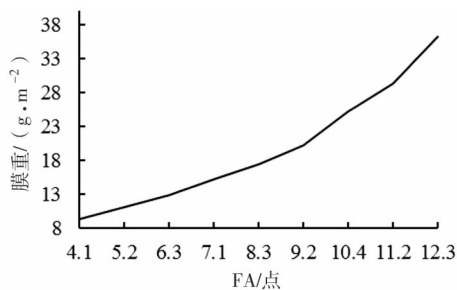


图1 游离酸度与磷化膜重的关系

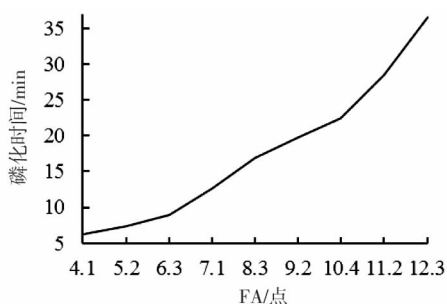


图2 游离酸度与磷化时间的关系

由图1可知,磷化膜的膜重随着游离酸度的增大而升高,磷化膜最适宜的膜重范围为 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$,游离酸度在 $5.2 \sim 9.2$ 点之间时,磷化膜重合格。

由图2可以看出,磷化反应时间随着游离酸度的增加而增加,当游离酸度达到 10.4 点以上时,磷化时间大于 25 min ,考虑生产效率,磷化时间小于 25 min 为最佳,故游离酸度小于 10.4 点为最佳。

在总酸度、磷化温度不变的情况下,游离酸度的大小直接影响磷化膜的成膜速度和膜重。游离酸控制磷化液中成膜物质的组成形式。游离酸度过高时,金属表面阳极氧化过快,阴极区产生的氢气过多,阻碍磷化结晶的形成与沉积,造成磷化过慢、成膜困难,膜层粗糙、疏松,晶粒粗大、多孔且不连续,易泛黄和挂灰,耐蚀性能差;游离酸度过低,金属表面阳极氧化过慢,对金属表面的侵蚀不够,成膜困难,槽液不稳,易产生沉淀。综合表1、图1、图2可知,游离酸度在 $5.2 \sim 9.2$ 点时,磷化膜外观、附着力和膜重均合格,磷化时间也较合理。

2.2 总酸度(TA)的影响

游离酸度控制在 $6 \sim 7$ 点,温度控制在 $93 \sim 96 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,在其他参数不变的情况下,讨论总酸度对磷化膜外观、附着力、磷化时间和磷化膜重的影

响。总酸度对磷化膜外观、附着力的影响见表2。

表2 总酸度与磷化膜外观和附着力的关系

序号	总酸度 /点	磷化膜外观			附着力
		颜色是 否合格	覆盖度是 否合格	致密均匀 是否合格	
1	35	合格	合格	不合格	不合格
2	40	合格	合格	不合格	不合格
3	45	合格	合格	合格	合格
4	50	合格	合格	合格	合格
5	55	合格	合格	合格	合格
6	60	合格	合格	合格	合格
7	65	合格	合格	合格	合格
8	70	合格	合格	合格	合格
9	75	不合格	合格	合格	合格

由表2可知,随着总酸度的升高,磷化膜外观质量不断提高,总酸度低于 40 点时磷化膜粗糙,附着力不合格;总酸度达到 70 点以上时,磷化膜颜色不合格,最佳总酸度范围为 $45 \sim 70$ 点。

总酸度(TA)对磷化时间和磷化膜重的影响见图3和图4。

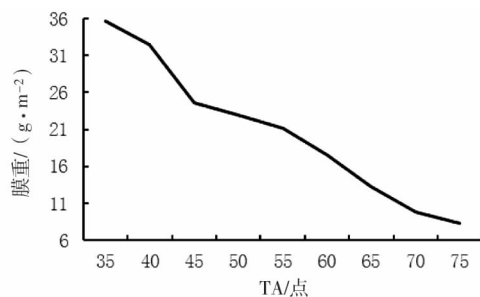


图3 总酸度与磷化膜重的关系

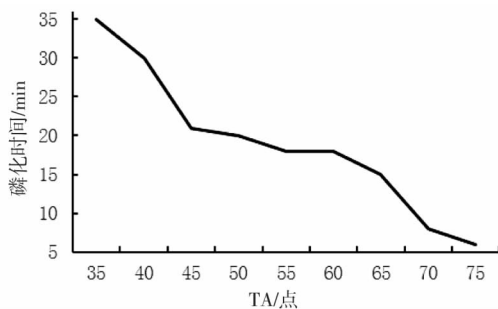


图4 总酸度与磷化时间的关系

由图3可知,磷化膜的膜重随着总酸度的提高

而降低,磷化膜最适宜的膜重范围为 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$,总酸度在 $45 \sim 65$ 点时,磷化膜重均合格。

由图4可以看出,磷化反应时间随着总酸度的提高而降低,总酸度达在45点以上时,磷化时间在20 min左右,考虑生产效率,总酸度大于45点为最佳。

在游离酸度、磷化温度不变的情况下,总酸度的大小直接影响磷化膜的成膜速度和膜重。总酸度高则磷化动力大,磷化速度快,结晶细。但总酸度过高时,磷化膜粗糙,易挂灰,槽液沉渣增多;总酸度过低,意味着磷化液中成膜离子的浓度过低,磷化过慢且成膜困难,膜薄而疏松,耐蚀性差。综合表2、图3、图4可知,总酸度在 $45 \sim 65$ 点时,磷化膜外观、附着力和膜重均合格,磷化时间也较合理。

2.3 酸比 (f) 的影响

游离酸度控制在 $5.2 \sim 10.4$ 点,总酸度控制在 $45 \sim 65$ 点,磷化温度控制 $93 \sim 96 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,在其他参数不变的情况下,讨论酸比对磷化膜外观、附着力、磷化时间和磷化膜重的影响。

酸比对磷化膜外观、附着力的影响见表3。

表3 酸比与磷化膜外观和附着力的关系

序号	酸比	磷化膜外观			附着力
		颜色是否合格	覆盖度是否合格	致密均匀是否合格	
1	5	合格	合格	不合格	不合格
2	6	合格	合格	合格	合格
3	7	合格	合格	合格	合格
4	8	合格	合格	合格	合格
5	9	合格	合格	合格	合格
6	10	合格	合格	合格	合格
7	11	合格	不合格	合格	合格

由表3可知,随着酸比增加,磷化膜质量先提高后降低,酸比小于6时磷化膜粗糙,附着力差,酸比达到10以上时,磷化膜覆盖度不合格,最佳酸比范围为 $6 \sim 10$ 。

酸比对磷化时间和磷化膜重的影响,见图5和图6。

由图5可知,磷化膜的膜重随着酸比的增大而降低,磷化膜最适宜的膜重范围为 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$,酸比在 $6 \sim 9$ 时,磷化膜重均合格。

由图6可以看出,磷化反应时间随着酸比的增

大而降低,当酸比达到6以上时,磷化时间小于25 min,考虑生产效率,酸比大于6时为最佳。

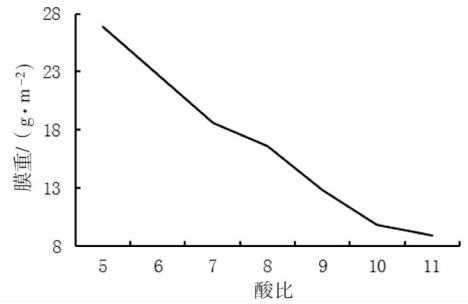


图5 酸比与磷化膜重的关系

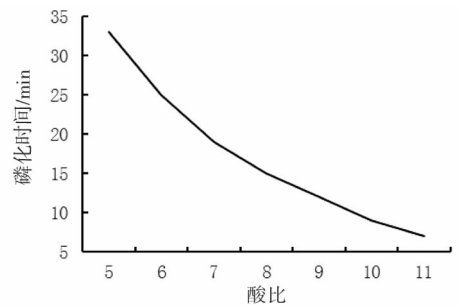


图6 酸比与磷化时间的关系

游离酸度和总酸度控制在一定范围内,酸比对磷化膜质量影响较大。酸比较大时,磷化反应速度较快,磷化膜较薄;酸比过大,磷化时间较短,造成磷化膜重太小;酸比过小,磷化时间长,磷化膜附着力差,同时磷化膜重太大。综合表3、图5、图6可知,酸比为 $6 \sim 9$ 之间时,磷化膜外观、附着力和膜重均合格,磷化时间也最短。

综上所述,磷化液游离酸度控制在 $5.2 \sim 10.4$ 点、总酸度控制在 $45 \sim 65$ 点、酸比为 $6 \sim 9$ 之间时,可以得到均匀致密的磷化膜,膜重范围在 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$,不仅有较强的抗腐蚀性能,同时耐磨性能也有所提高。

3 结论

(1)通过试验对磷化工艺参数进行研究,结果显示,游离酸度的最佳工艺范围为 $5.2 \sim 9.2$ 点,总酸度的最佳工艺范围为 $45 \sim 65$ 点,酸比的最佳工艺范围为 $6 \sim 9$ 。

(2)磷化工艺参数控制在最佳范围内,可以得到更加均匀致密的磷化膜,磷化膜的附着力较强,同时磷化反应时间也在合理范围内。

参 考 文 献

- [1] 谢良波,方亮,李贇,等. 25Cr2Ni4WA 合金钢高温锰系磷化工艺[J]. 材料保护,2010,43(5):43-45.
- [2] 李小松,王雷. 石油套管接箍磷化工艺及影响因素研究[J]. 中国石油和化工标准与质量,2022,42(2):29-31.

参考文献著录规则(一)

1 专著

著录格式:

主要责任者. 题名:其他题名信息[文献类型标识/文献载体标识]. 其他责任者. 版本项. 出版地:出版者,出版年:引文页码[引用日期]. 获取和访问路径. 数字对象唯一标识符.

示例:

- [1] 陈登原. 国史旧闻:第1卷[M]. 北京:中华书局,2000:29.
- [2] 哈里森,沃尔德伦. 经济数学与金融数学[M]. 谢远涛,译. 北京:中国人民大学出版社,2012:235-236.
- [3] 北京市政协民族和宗教委员会,北京联合大学民族与宗教研究所. 历代王朝与民族宗教[M]. 北京:民族出版社,2012:112.
- [4] 全国信息与文献标准化技术委员会. 信息与文献 都柏林核心元数据元素集:GB/T 25100—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2010:2-3.
- [5] 徐光宪,王祥云. 物质结构[M]. 北京:科学出版社,2010.
- [6] 中国第一历史档案馆,辽宁省档案馆. 中国明朝档案总汇[A]. 桂林:广西师范大学出版社,2001.
- [7] 杨保军. 新闻道德论[D/OL]. 北京:中国人民大学出版社,2010[2012-11-01]. <http://apabi.lib.pku.edu.cn/usp/pku/pub.mvc?pid=book.detail&metaid=m.20101104-BPO-889-1023&cult=CN>.
- [8] 赵学功. 当代美国外交[M/OL]. 北京:社会科学文献出版社,2001[2014-06-11]. <http://www.cadal.zju.edu.cn/book/trySinglePage/33023884/1>.

2 专著中的析出文献

著录格式:

析出文献主要责任者. 析出文献题名[文献类型标识/文献载体标识]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项. 出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径. 数字对象唯一标识符.

示例:

- [1] 周易外传:卷5[M]//王夫之. 船山全书:第6册. 长沙:岳麓书社,2011:1109.
- [2] 程根伟. 1998年长江洪水的成因与减灾对策[M]//许厚泽,赵其国. 长江流域洪涝灾害与科技对策. 北京:科学出版社,1999:32-36.
- [3] 贾东琴,柯平. 面向数字素养的高校图书馆数字服务体系研究[C]//中国图书馆学会. 中国图书馆学会年会论文集:2011年卷. 北京:国家图书馆出版社,2011:45-52.

3 连续出版物

著录格式:

主要责任者. 题名:其他题名信息[文献类型标识/文献载体标识]. 年,卷(期)-年,卷(期). 出版地:出版者,出版年[引用日期]. 获取和访问路径. 数字对象唯一标识符.

示例:

- [1] 中华医学会湖北分会. 临床内科杂志[J]. 1984,1(1)-. 武汉:中华医学会湖北分会,1984-.
- [2] 中国图书馆学会. 图书馆学通讯[J]. 1957(1)-1990(4). 北京:北京图书馆,1957-1990.