



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101376970 B

(45) 授权公告日 2011.05.11

(21) 申请号 200710045331.7

张立举, 郭峰. 磷化处理技术在油管接箍

(22) 申请日 2007.08.28

防腐工艺上的应用. 河南化工 2002 年第 1 期. 2002, (2002 年第 1 期), 24-25.

(73) 专利权人 宝山钢铁股份有限公司

地址 201900 上海市宝山区富锦路果园

审查员 徐方明

(72) 发明人 马刘宝

(74) 专利代理机构 上海三和万国知识产权代理

事务所 31230

代理人 刘立平

(51) Int. Cl.

*G23C 22/78* (2006.01)

*E21B 17/02* (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1197849 A, 1998.11.04, 全文.

US 2004/0118483 A1, 2004.06.24, 全文.

汪泉发, 黎燕. 金属磷化前表面调整技术. 表面技术 23 2. 1994, 23(2), 83.

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种用于锰系磷化处理前的表面调整液、制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开一种用于锰系磷化处理前的表面调整液、制备方法及应用。所述的表面调整液其组成配比为：胶体锰盐 0.02 ~ 10g/L、焦磷酸三钠 0.001 ~ 5g/L, 余量为水；所述的表面调整液的制备方法，包括胶体锰盐的制备和表面调整液的制备；所述的表面调整液用于油井管螺纹接头磷化前处理。本发明的表面调整液，能够增加磷化结晶活性点，显著地改善油井管螺纹接头表面形成磷化膜的晶粒度和结合力，有利于磷化膜均匀成长，同时降低磷化工作温度和缩短磷化时间，提高磷化膜的外观质量，改善结晶度、耐腐蚀性和耐磨性。

1. 一种用于锰系磷化处理前的表面调整液,其特征在於,其组成配比为:胶体锰盐 0.02~10g/L、焦磷酸三钠 0.001~5g/L、余量为水,其中,所述的胶体锰盐组成包括以质量百分比计 30~80 的硝酸锰、20~70 的磷酸一氢钠和 0~5 的聚乙烯醇。

2. 如权利要求 1 所述的用于锰系磷化处理前的表面调整液,其特征在於,硝酸锰与磷酸一氢钠的比例范围在 0.5:1 以上。

3. 如权利要求 1 所述的用于锰系磷化处理前的表面调整液,其特征在於,所述的表面调整液 pH 值在 9~10 之间。

4. 一种用于锰系磷化处理前的表面调整液的制备方法,包括胶体锰盐的制备和表面调整液的制备,其特征在於,所述的胶体锰盐的制备为:将 5~20 重量份的硝酸锰溶于 500 重量份的水中,将 2~20 重量份的磷酸一氢钠溶于 500 重量份的水中,然后将两种溶液混合,加入硝酸锰和磷酸一氢钠之和的 0.5~5% 重量份的聚乙烯醇,过滤后干燥,将干燥物粉碎即得;所述的表面调整液的制备为:将制备的 0.02~10 重量份的胶体锰盐与 0.001~5 重量份的焦磷酸三钠溶于 1000 重量份的水中,即得。

5. 如权利要求 4 所述的表面调整液的制备方法,其特征在於,所述的胶体锰盐的制备中硝酸锰与磷酸一氢钠的比例范围在 0.5:1 以上。

6. 如权利要求 4 所述的表面调整液的制备方法,其特征在於,所述的干燥物粉碎为 10~50  $\mu\text{m}$  的颗粒。

7. 如权利要求 1-3 任一项所述的表面调整液在油井管螺纹接头上的应用。

## 一种用于锰系磷化处理前的表面调整液、制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于锰系磷化处理前的表面调整液、制备方法及应用,特别是涉及一种用于油井管的螺纹接头实施磷化处理前所使用的表面调整液、制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 磷化是大幅度提高金属表面耐腐蚀性的一个简单可靠、费用低廉、操作方便的工艺方法,因此被广泛的应用在实际生产中。

[0003] 油井管的螺纹接头是油井管的重要联接部件,螺纹接头的粘着磨损是各类油井管使用中最常见的损伤失效形式。按 API(美国石油协会)的要求,油井管的连接螺纹上、卸有一定的次数后,没有被称为粘着磨损的不可恢复的严重的擦伤发生,以保持气密性和液密性。为防止粘着现象的发生,目前对油井套管的螺纹接头的表面处理普遍采用磷化处理,通过此种方法处理后在金属表面形成一定的磷化膜。

[0004] 磷化处理,是指将钢铁件经过一定的化学或电化学处理使钢铁件表面形成一层以难溶的磷酸盐为主要成分的化学转化膜。现代磷化工艺流程一般为:脱脂→水洗→除锈→表调→磷化→水洗→烘干。磷化工艺操作简便,成本低廉,经过磷化处理的工件,其优良的物理机械性能——强度、硬度、弹性、磁性、延展性等保持不变,而被处理的钢铁件表面,由于形成均匀致密的磷化膜,其表面的耐摩擦性能大大提高,可有效提高油井管接头的抗粘扣性能。在管接头进行磷化反应之前为了去除表面的油污,通常需要采用碱性清洗剂进行清洗,清洗液的 pH 值较高,残留在接头表面会使磷化膜的晶粒粗大,磷化反应的时间长,对磷化膜的外观、耐蚀性和耐磨性造成不利的影 响。因此,在进行磷化处理前往往需要对工件表面进行化学成分调整处理,以利于后序磷化处理时获得满意的磷化膜。

[0005] 所谓表面调整是在含有表面调整剂的溶液中对工件进行表面活化处理。为了克服由脱脂处理带来的种种不利影响,常常要对工件进行表面调整处理。表面调整处理可以改善工件表面状态,使磷化过程中形成结晶细小、均匀、致密的磷化膜。

[0006] 磷化前零件的表面处理对磷化膜质量影响极大,尤其对于高温或强碱清洗,由于钢表面上的活性点转变成氧化物或氢氧化物,使构成磷化膜的结晶晶核减少,因而促使生成稀疏粗大的结晶,影响磷化质量,尤其是低温薄层里边化及低锌磷化对预处理特别敏感,不进行表面调整处理,就难形成磷化膜。

[0007] 最初采用的是 3~5% 的草酸水溶液做磷化表面调整剂。现在采用效果更好的磷酸钛胶体溶液处理,该磷酸钛胶体溶液由于胶粒表面能很高,对物体表面有极强的吸附作用,胶体微粒吸附在零件表面上形成均匀的吸附层。在磷化时,这层极薄的吸附层就是一层分布均匀,数量极多的磷酸盐结晶晶核,因而促进结晶均匀快速形成,限制了大晶体的生长。其结果就促使了磷化膜的细化和致密,提高了成膜性,缩短了磷化时间,降低膜厚,同时也能消除钢铁表面状态的差异对磷化质量的影响。在工艺生产中,表面调整剂的用量约为  $0.5\text{g}/\text{m}^2$ ,在生产中应注意保持槽液的良好,避免沉淀。另外应防止碱酸及磷化液进入表面调整工作液,以防止工作液因污染而失效。

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术中存在的不足,而提供一种适用于油井管螺纹接头的磷化处理前的表面调整处理液。采用本发明的表面调整处理液,由于工件在表面调整液中处理后直接进入磷化反应,能消除前处理工序——除油除锈造成的缺陷,增加磷化结晶活性点,因此,有利于磷化膜均匀成长,在降低磷化工作温度和缩短磷化时间的同时,可提高磷化膜的外观质量,改善结晶度、耐蚀性和耐磨性。

## 发明内容

[0009] 本发明的第一个目的是提供一种用于锰系磷化处理前的表面调整液。

[0010] 本发明还提供上述表面调整液的制备方法。

[0011] 本发明还提供上述表面调整液的应用。

[0012] 本发明的目的是这样实现的：

[0013] 本发明提供一种用于锰系磷化处理前的表面调整液,其组成配比为：胶体锰盐 0.02 ~ 10g/L、焦磷酸三钠 0.001 ~ 5g/L、余量为水,其中,所述的胶体锰盐组成包括硝酸锰、磷酸一氢钠和聚乙烯醇。焦磷酸三钠的主要作用是分散,有利于获得细小均匀的溶胶,胶体锰盐的作用主要是提供吸附的晶核。

[0014] 本发明所述的用于锰系磷化处理前的表面调整液,其中较好地是,所述的胶体锰盐组成包括以质量百分比计 30 ~ 80 的硝酸锰、20 ~ 70 的磷酸一氢钠和 0 ~ 5 的聚乙烯醇。

[0015] 根据本发明所述的用于锰系磷化处理前的表面调整液,其中较好地是,硝酸锰与磷酸一氢钠的比例范围在 0.5 : 1 ~ 5 : 1 之间。

[0016] 根据本发明所述的用于锰系磷化处理前的表面调整液,其中较好地是,所述的表面调整液 pH 值在 9 ~ 10 之间。

[0017] 本发明还提供上述表面调整液的制备方法,包括胶体锰盐的制备和表面调整液的制备,其中,所述的胶体锰盐的制备为：将 5 ~ 20 重量份的硝酸锰溶于 500 重量份的水中,将 2 ~ 20 重量份的磷酸一氢钠溶于 500 重量份的水中,然后将两种溶液混合,加入硝酸锰和磷酸一氢钠之和的 0.5 ~ 5% 重量份的聚乙烯醇,过滤后干燥,将干燥物粉碎即得；所述的表面调整液的制备为：将制备的 0.02 ~ 10 重量份的胶体锰盐与 0.001 ~ 5 重量份的焦磷酸三钠溶于 1000 重量份的水中,即得。

[0018] 根据本发明所述的表面调整液的制备方法,其中较好地是,所述的胶体锰盐的制备中硝酸锰与磷酸一氢钠的比例范围在 0.5 : 1 ~ 5 : 1 之间。

[0019] 根据本发明所述的表面调整液的制备方法,其中较好地是,所述的干燥物粉碎为 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  的颗粒。

[0020] 本发明还提供上述表面调整液在油井管螺纹接头上的应用。将油井管接头经脱脂清洗后,浸入本发明所提供的表面调整液中 1 ~ 10min,然后进入磷酸盐化学转化处理液进行磷化处理。经该表面调整液调整后磷酸离子和碱金属离子的胶体均匀吸附在工件表面,可在油井管随后磷化处理的螺纹表面形成均匀的、致密的、耐粘着磨损等性能的磷化膜,同时大大缩短了磷化处理的时间。

[0021] 本发明具有的有益效果：

[0022] 本发明的表面调整液,能够增加磷化结晶活性点,显著地改善油井管螺纹接头表

面形成磷化膜的晶粒度和结合力,有利于磷化膜均匀成长,同时降低磷化工作温度和缩短磷化时间,提高磷化膜的外观质量,改善结晶度、耐腐蚀性和耐磨性。

### 具体实施方式

[0023] 下面通过实施例更具体地说明本发明。这些实施例仅仅是对本发明最佳实施方式的描述,并不对本发明的范围有任何限制。

#### [0024] 实施例 1

[0025] 胶体锰盐的制备:将 10g 硝酸锰溶于 500ml 水中,将 20g 磷酸一氢钠溶于 500ml 水中,然后将二种溶液混合,加入 0.15g 的聚乙烯醇,过滤后干燥,将干燥物粉碎为 10  $\mu\text{m}$ ,即得所需的胶体锰盐。

[0026] 将上述制备的胶体锰盐与焦磷酸三钠溶于水中,配成浓度为胶体锰盐 0.2g/L、焦磷酸三钠 0.1g/L 的表面调整液。

[0027] J55 钢级的管接头经前处理脱脂除油后进入本发明的表面调整液浸泡 2min,然后直接进入磷化槽,磷化反应时间由原来的 45 分钟缩短到 25 分钟。

[0028] 经该表面调整液调整后磷酸离子和碱金属离子的胶体均匀吸附在工件表面,在油井管随后磷化处理的螺纹表面形成均匀的、致密的、耐粘着磨损等性能的磷化膜。形成磷化膜的晶粒度得到了明显的改善。

#### [0029] 实施例 2

[0030] 胶体锰盐的制备:将 15g 硝酸锰溶于 500ml 水中,将 10g 磷酸一氢钠溶于 500ml 水中,然后将二种溶液混合,加入 0.75g 的聚乙烯醇,过滤后干燥,将干燥物粉碎为 10  $\mu\text{m}$  即得。

[0031] 将上述制备的胶体锰盐与焦磷酸三钠溶于水中,配成浓度为胶体锰盐 0.15g/L、焦磷酸三钠 0.1g/L 的表面调整液。

[0032] N80 钢级的管接头经前处理脱脂除油后进入本发明的表面调整液浸泡 5min,然后直接进入磷化槽,磷化反应时间由原来的 50 分钟缩短到 28 分钟。

[0033] 经该表面调整液调整后磷酸离子和碱金属离子的胶体均匀吸附在工件表面,在油井管随后磷化处理的螺纹表面形成均匀的、致密的、耐粘着磨损等性能的磷化膜。形成磷化膜的晶粒度得到了明显的改善。

#### [0034] 实施例 3

[0035] 胶体锰盐的制备:将 20g 硝酸锰溶于 500ml 水中,将 4g 磷酸一氢钠溶于 500ml 水中,然后将二种溶液混合,加入 1.2g 的聚乙烯醇,过滤后干燥,将干燥物粉碎为 10  $\mu\text{m}$  即得。

[0036] 将上述制备的胶体锰盐与焦磷酸三钠溶于水中,配成浓度为胶体锰盐 0.5g/L、焦磷酸三钠 0.2g/L 的表面调整液。

[0037] P110 钢级的管接头经前处理脱脂除油后进入本发明的表面调整液浸泡 10min,然后直接进入磷化槽,磷化反应时间由原来的 60 分钟缩短到 30 分钟。

[0038] 经该表面调整液调整后磷酸离子和碱金属离子的胶体均匀吸附在工件表面,在油井管随后磷化处理的螺纹表面形成均匀的、致密的、耐粘着磨损等性能的磷化膜。形成磷化膜的晶粒度得到了明显的改善。