

电镀金刚石钻头镀前超声清洗机理及工艺研究

刘晓东¹, 霍宇翔¹, 李子章²

(1. 成都理工大学环境与土木工程学院, 成都 610059; 2. 中国地质科学院探矿工艺研究所, 成都 610081)

[摘要] 电镀金刚石钻头镀前清洗是钻头生产的关键制造工艺。超声清洗作为一种精清洗技术, 在不少领域获得了成功。本文阐述了超声波对金刚石钻头镀前清洗工艺的适应性, 分析了电镀金刚石钻头中的主要清洗对象及超声清洗机理, 对超声清洗中的各项工艺参数及工艺流程进行了研究, 说明了超声清洗的经济适用性及可操作性。

[关键词] 超声清洗 镀前工艺 层状水吸附膜

[中图分类号] P618 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2006)01-0089-04

电镀金刚石钻头, 避免了热压钻头对金刚石晶格的破坏, 已经广泛的运用在地质勘探及其他工程项目之中。在电镀金刚石钻头的多项技术指标中, 胎体和刚体的连接强度成为金刚石钻头是否能有效发挥功能的基本指标, 如果胎体与刚体的连接失效, 会导致包含有金刚石的胎体从刚体上完全脱离, 导致整个钻头彻底报废。而且脱离的胎体块掉入孔中, 会导致更复杂的孔底事故。

胎体与刚体的连接强度, 很大程度上决定于预处理工艺与刚体表面电镀前的洁净程度, 洁净度越高, 镀层与刚体金属结合得越牢固。为了达到较高的洁净度, 在电镀金刚石钻头生产中, 仅仅对于油污就要经过若干道酸碱、电解处理等复杂的预处理清洗工序, 但效果仍无法令人满意, 成为影响钻头质量的瓶颈。而且由于每次酸碱清洗后都要使用大量的清水漂洗, 造成了资源的浪费和环境的污染。

金刚石钻头电镀前的传统预处理工艺, 劳动强度大, 操作时间长且对操作人员和环境有不良影响。本文使用超声清洗代替传统预处理工艺。首先从超声清洗的工艺适应性做探讨。

金刚石钻头对胎体的要求高。如图1所示, 胎体连接金刚石和刚体, 金刚石钻头的性能, 很大程度上取决于钻头胎体的性能。这是因为在钻进过程中, 钻头受到了扭、压、弯等多种力的作用, 处于复杂的工作状态下, 胎体与刚体的连接变得尤为重要, 为

了保证不发生胎体从刚体上脱落, 钻头电镀前的预处理工艺显得十分关键, 高清洁度的刚体表面可以保证刚体与胎体间有良好结合力。

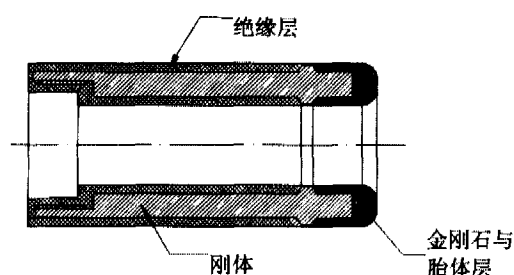


图1 钻头刚体、胎体、金刚石示意图

1 超声清洗机理分析

超声清洗作为一种物理清洗, 对于像金属这种质地硬, 声阻抗大(即声反射强)的材料, 清洗效果好。在电镀金刚石钻头的预处理工艺中使用超声清洗技术, 势必产生很好的效果。电镀金刚石钻头预处理中的主要对象是: 刚体表面的毛刺和型砂, 油污以及氧化锈蚀产物。超声波属于精清洗, 它的主要处理对象是油污和不易清除的氧化物质。

1.1 空化作用

超声波是声波的一种, 在介质中以疏密波的形式传播。当一定频率的超声波通过液体时, 超声波

[收稿日期] 2005-04-05; **[修订日期]** 2005-11-16; **[责任编辑]** 陈仁俊。

[第一作者简介] 刘晓东(1982年-), 男, 2003年毕业于成都理工大学, 获学士学位, 在读硕士研究生, 现主要从事岩土钻掘方向的研究工作。

稀疏阶段和稠密阶段产生的压强大于了水的结构强度,在水中产生了“空化核”,表现为小的气泡。小气泡与超声波发生共振,随着超声波的传播,在超声波的稀疏阶段,小气泡膨胀变大;在稠密阶段,小气泡被压缩,直至崩溃。小气泡被突然压缩时,周围液体以极大速度来填充空穴,附近的液体或固体都会受到巨大的压力,即空化作用。空化作用及其产生的附带作用是超声清洗的主要作用机理,其中附带作用包括振荡产生的二阶现象等等。

1.2 除氧化物物质

钻头的刚体一般采用的是 45 号碳素钢管。通常刚体的存放没有特殊的要求,预处理前的刚体表面布满了锈痕。即使表面洁净的刚体,遇到潮湿的空气,也会迅速地生成一层约为若干分子厚的,由 Fe_2O_3 组成的氧化膜。 Fe_2O_3 有两种形式, γ 粒 - Fe_2O_3 和 α - Fe_2O_3 。 γ - Fe_2O_3 是在常温下形成的,具有立方结构。 α - Fe_2O_3 是在 400°C 以上形成的,具有菱形六面体结构。这层吸附膜经过分析化学的测定,它的组成成分是 γ - Fe_2O_3 。 γ - Fe_2O_3 与空气中水分子的羟基结合很快,会为表面的金属离子配位 H_2O 分子,在刚体表面形成层状水吸附膜。钢铁表面吸附存在的水是导致铁锈生成的重要原因。

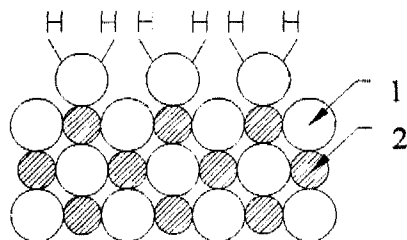


图 2 层状水吸附膜结构图

1— γ - Fe_2O_3 ; 2—Fe

传统的预处理工艺采用人工砂纸打磨除去锈垢,但是这种方法在刚体表面上存在无法触及或者无法清理干净的区域,会在刚体与绝缘材料接触的部位留下死角,而这些部位恰恰是影响镀层与刚体连接强度的重要位置。以往大量的清洗实践证明,超声清洗对于深孔,结构复杂的工件有良好的清洗效果。超声清洗配合酸性清洗条件,显然会取得更好的效果。

在除去表面的锈垢后,层状水吸附膜就成为影响连接强度的因素。由于 γ - Fe_2O_3 与水分子间有很强的分子间作用力,在传统工艺中没有有效的方法将其除去。

超声波去除层状水吸附膜是在物理和化学联合

作用下的结果。物理作用主要指以下几种:

(1) 冲击震荡作用。小气泡在巨大的压力下膨胀压缩,必然会冲击缸体表面的吸附膜。在声场中,媒质受声波作用所产生的最大加速度公式:

$$a_{\max} = 2\pi f \sqrt{\frac{2I}{\rho c}}$$

式中:

f ——声波的频率

I ——声波强度或输出功率

ρ ——传播介质的密度

c ——声波在介质中的传播速度

选用 25kHz 的超声波,在纯净水中清洗时, $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$, 声波在空气中的传播速度是 $c = 1430 \text{ m/s}$, 清洗功率使用水空化阈值,即水能够产生空化作用的最低功率值 $I = 0.3 \text{ W/cm}^2$, 通过(1)式计算得到超声波中液体对表面的冲击加速度达到了 201 m/s^2 , 相当于数十倍重力加速度。

瑞利(L. Rayleigh)经过实验得到了当气泡半径从 R_m 闭合到 R 时,压力与气泡中心与刚体表面的距离有关,超声波在刚体表面距气泡中心 $1.587R$ 处产生最大值:

$$P_{\max} = P_0 \cdot 4^{\frac{4}{3}} \cdot \left(\frac{R_m}{R}\right)^3 \quad (2)$$

式中 P_0 是大气压,按(2)式计算,当 $R = 0.05R_m$ 时,超声波产生的最大压力 $P_{\max} = 1260 \text{ atm}$ 。

从上面的计算可以看出,超声波的空化作用会在表面产生巨大的冲击振荡作用。

(2) 疲劳作用。超声波在 2310^{-5} 秒的时间里就会对刚体表面进行一次冲击。常见的金属疲劳强度是其设计强度的 10% ~ 20%, 层状水吸附膜在超声波反复的冲击下,会出现疲劳破裂。

(3) 环流作用。空化气泡本身在振荡过程中,将伴随着一系列二阶现象发生,如辐射扭力。辐射扭力在均匀液体中作用于液体本身,从而导致液体本身的环流,即称之为声流。它可以使振动气泡表面处在很高的速度梯度和粘滞应力,这种应力在兆帕数量级,足以使刚体层状水吸附膜造成破坏而使其脱落。

超声波清洗层状水吸附膜的化学作用是其与酸性条件联合作用的。超声波强大的冲击振荡作用使刚体表面的层状水吸附膜产生局部破裂,使浸蚀液能及时渗透到层状水吸附膜内层进行反应。浸蚀液在超声波的作用下一旦与基体接触,会产生氢气,产生的氢气会从水化膜内部逸出,对层状水吸附膜有

剥落作用。另外超声波还起着高速搅拌浸蚀液的作用,使处于刚体表面上已失效的浸蚀液离开刚体表面,而使有效浸蚀液及时补充到刚体表面与层状水吸附膜反应。

1.3 除油作用

超声波除油机理包括化学机理和物理机理。超声波除油的化学机理是采用水溶性的金属清洗剂,其清洗剂主要靠表面活性剂的作用,降低表面张力,对各种污垢产生渗透、乳化、增溶、分散、卷离、溶解等作用。物理机理是利用超声波能够强化表面活性剂的化学作用。

(1)乳化作用。空化作用中产生的冲击振荡力,促使油污以极小的粒子分散渗透到清洗液分子间,形成乳状液,加速了油污的乳化作用。

(2)分散作用。空化作用中产生的高温效应(液体摩擦金属表面和空化气泡收缩产生的热量)和振荡作用把油污以极小微粒分散到清洗液中形成悬浮体,有助于油污微细地扩散于清洗剂中,加速了清除过程,防止脱离零件表面的污物重新附着在零件上。

超声波的空化作用及其产生的机械、热学效应,使得无论液体之间、固体之间还是在固液界面、气液界面,形成了新的物质特性,在不同程度上增大了表面活性剂的化学作用。

2 金刚石钻头镀前精洗工艺

2.1 清洗方式

超声清洗是精清洗,之前必须使用其他方法作为预清洗。而且去水化膜超声清洗只能使用间接超声清洗法,即把所选用的清洗介质和待洗刚体先放入烧杯或其他耐蚀容器中再加入超声清洗槽中进行超声清洗,如图3所示。

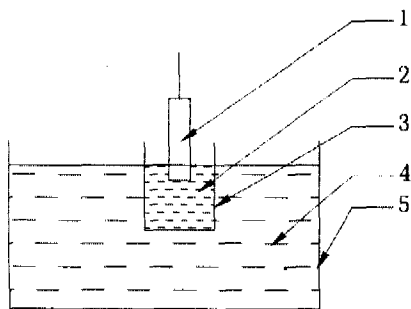


图3 超声清洗示意图

1—试件;2—清洗剂;3—烧杯;4—水;5—清洗槽

2.2 清洗试剂

超声清洗液选用水基清洗液(乳化剂 OP、清洗剂 6501 等组成)。浸蚀液采用磷酸(H_3PO_4),是一种中强酸,对铁有很大的结合力,在任何浓度下都无氧化性,挥发性低。

2.3 清洗时间及温度

以往的研究表明^[5],选用合适的清洗温度和时间,对于保证清洗质量和节约清洗成本是非常必要的。

在清洗金刚石钻头的过程中,清洗时间采用2分钟,温度采用室温。

2.4 清洗工序

镀前超声清洗工序:

基体机械加工→有机溶剂去油→绝缘处理→超声波强浸蚀处理→清洗→阳极弱浸蚀

2.5 超声清洗参数选择

对钻头刚体,这种氢脆比较敏感的材料可以用22~23kHz的超声波进行超声波浸蚀清洗。清洗液的空化阈值低,虽然气泡小,但是清洗力高,这种方式适合清洗较大或者较为沉重的工件。

超过空化阈值后,声强越大,空化作用越强。空化作用过于剧烈,会导致工件表面产生空化腐蚀,所以声强略大于清洗液的空化阈值即可,一般选择 $0.03W/cm^2$ 。

2.6 关键问题及注意事项

1) 带电入槽

清洗后的工件在从清洗槽到电镀槽的转移过程中会出现双性电极现象,这一现象会导致镀件上靠近阴极一侧的表面在通电前发生阳极反应而生成氧化膜,为了避免这一现象的出现应采用带电入槽。所谓带电入槽,就是将活化后的基体接电镀电源的负极,镀槽中的镍阳极接电源的正极,在接通电源的情况下,将阴极迅速移入槽中开始电镀。

2) 防止“氢脆”

在超声清洗过程中,要与基体反应生成氢气,所以要合理地选用超声波振荡频率来有效抑制“渗氢”的发生,尽量减少使金属发生“氢脆”的可能。

3 清洗效果检测

一般清洗后的效果检验,采用的是室内检验与现场测试检验相结合的方法。对于电镀金刚石钻头,若采用室外检测方法,即为现场试钻,需要大量的数据进行统计,少量数据随机性太大,造成成本较高,而且钻头对地层又有很强的适应性,地层易变,

不易得到完全相同工况下的参数。

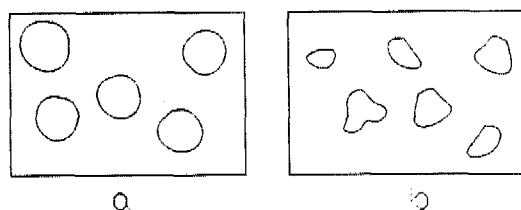


图4 水滴法检测示意

图a 为使用超声清洗后的刚体表面

图b 为使用传统工艺清洗后的刚体表面

室内检验主要采用镀前检验。镀前检验即在超声清洗后,在电镀前直接进行检测。采用水滴法,它是一种常用的简易定性评价洁净度的方法,它的原理是使用接触角评价洁净度。滴在表面上的水滴体积一定的条件下(一般可认为从滴管中涌出的每滴水体积是相同的),在表面展开的水滴直径越大,接触角越小,洁净度越高。当被检体表面存在残留物质时,水滴在被检体表面呈现出形状不规则,接触角大,如果表面水滴形状为圆形,且接触角小,则清洁度高。水滴法只是定性的检测方法,定量的检测还是要用精密的分析方法,如 IRRS, FXS, EPMA 等。

与常用的去除污垢的清洗方式比较超声清洗污垢效果如表1所示,表中数据是使用精密分析方法 FXS(X 射线荧光分析仪)得到的。表中的数据说明,超声波加酸性浸蚀对于金刚石材体来说是一种有效的预处理方法。

表1 常规方法与超声清洗效果比较

清洗方法	污垢残留物(%)
吹式清洗	86
浸润式清洗	70
蒸汽式清洗	65
刷子式清洗	8
酸洗	5
超声清洗	0~0.5
超声波+酸洗	0~0.2

4 结 论

超声清洗简化了预处理工艺,速度快,清洗效果好,保护了环境。超声清洗和酸化浸蚀联合作用,适用于对表面洁净要求较高的电镀金刚石钻头预处理工艺。超声波除油效果显著。

使用超声清洗工序较传统工序简单,易于操作,降低了工人的劳动强度,并且减少了酸碱处理工序,大大减少了水资源的消耗(因为每次酸碱处理后都要使用大量的水清洗),降低了清洗成本,并且获得了更好的清洗效果。

[参考文献]

- [1] 李大佛. 电镀金刚石钻头技术[M]. 北京:地质出版社,1995.
- [2] 任建新. 物理清洗[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [3] 梁治奇. 实用清洗技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [4] 冯 若. 超声手册[M]. 南京:南京大学出版社,1999.
- [5] 王 健等. 超声波条件下除油技术的研究[J]. 表面技术, 2002, 8.

STUDY ON ULTRASONIC CLEANING MECHANISM AND WORKING PROCEDURE ON PRETREATMENT OF ELECTROPLATED DIAMOND BITS

LIU Xiao-dong¹, HUO Yu-xiang¹, LI Zi-zhang²

(1. College of Environment and Civil Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059;

2. Institute of Prospecting Technology, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610081)

Abstract: Cleaning on the surface of workplace before electroplating is an important procedure in electroplated diamond bits production. As a refined cleaning method, ultrasonic cleaning has applied in many fields. This article analyzed the adaptability of ultrasonic cleaning technology to electroplate diamond bits pretreatment, analyzed the component of cleaning object and the mechanism of the effect of ultrasonic, study on the working procedure for the ultrasonic cleaning of production of electroplated diamond bits, and show the economic applicability and operational advantage.

Key words: ultrasonic cleaning, process electroplate cleaning pretreatment, sandwich water absorption membrane