

金刚石粒径对钻具表面镍铜超疏水镀层性能的影响

闻棋 李涛 段隆臣 潘秉锁

引用本文:

闻棋, 李涛, 段隆臣, 等. 金刚石粒径对钻具表面镍铜超疏水镀层性能的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2025, 53(3): 243–250.
WEN Qi, LI Tao, DUAN Longchen, et al. Impacts of diamond particle sizes on performance of Ni–Cu superhydrophobic coatings on drilling tool surfaces[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2025, 53(3): 243–250.

在线阅读 View online: <https://dx.doi.org/10.12363/issn.1001-1986.24.12.0815>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MoS₂对热压Fe基金刚石钻头胎体性能的影响研究

Effects of MoS₂ on the matrix performance of hot-pressed Fe-based diamond drill bit

煤田地质与勘探. 2023, 51(4): 170–178 <https://doi.org/10.12363/issn.1001-1986.22.07.0537>

提高烧结压力对孕镶金刚石钻头性能的影响研究

Effects of increasing sintering pressure on the performance of impregnated diamond bit

煤田地质与勘探. 2023, 51(6): 194–199 <https://doi.org/10.12363/issn.1001-1986.22.10.0827>

基于有限元分析的组合式金刚石钻头磨损规律与设计研究

Wear law and design of assembling diamond bit based on finite element analysis

煤田地质与勘探. 2023, 51(9): 164–170 <https://doi.org/10.12363/issn.1001-1986.23.06.0379>

煤储层压裂轻质陶粒支撑剂粒级配比优化

Optimization on particle size fraction of lightweight coated ceramsite proppant in coal reservoir

煤田地质与勘探. 2021, 49(2): 28–33 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2021.02.004>

温度对不同外形PDC切削齿性能的影响

Effect of temperature on the performance of PDC cutters with different shape

煤田地质与勘探. 2020, 48(1): 240–245 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2020.01.033>

特高多层胎体孕镶金刚石钻头设计与数值模拟

Design and numerical simulation of multi-layer bit with extra-high matrix

煤田地质与勘探. 2020, 48(3): 225–230 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2020.03.032>



移动阅读

闻棋, 李涛, 段隆臣, 等. 金刚石粒径对钻具表面镍铜超疏水镀层性能的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2025, 53(3): 243–250. doi: 10.12363/issn.1001-1986.24.12.0815

WEN Qi, LI Tao, DUAN Longchen, et al. Impacts of diamond particle sizes on performance of Ni-Cu superhydrophobic coatings on drilling tool surfaces[J]. Coal Geology & Exploration, 2025, 53(3): 243–250. doi: 10.12363/issn.1001-1986.24.12.0815

金刚石粒径对钻具表面镍铜超疏水镀层性能的影响

闻 棋¹, 李 涛¹, 段隆臣^{1,2}, 潘秉锁^{1,2,*}

(1. 中国地质大学(武汉) 工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 地球深部钻探与深地资源开发国际联合研究中心, 湖北 武汉 430074)

摘要: 【目的】在钻探工具表面施加超疏水涂层能有效缓解钻头因泥包和岩心内管堵塞所带来的挑战, 然而, 超疏水表面的机械稳定性不足, 这一局限性在一定程度上阻碍了其在实际作业中的广泛应用。【方法】为提高镀层的耐久性, 通过复合电沉积技术将金刚石微粉共沉积于镍铜复合镀层中, 并使用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(1H, 1H, 2H, 2H perfluorodecyltrimethoxysilane, PFDTES) 进行表面改性。采用多种测试方法研究 1 μm 和 20 μm 金刚石的质量分数对复合镀层表面形貌、粗糙度、超疏水性和超疏水耐久性的影响, 结合 EDS 和 FTIR 技术分析复合镀层的化学成分, 并进行了冲刷磨损实验。【结果和结论】结果表明: (1) 高比例的 1 μm 金刚石促进了花椰菜状团簇的形成和发育, 显著提升了镀层的超疏水性。氟化改性后镀层表面成功接枝 PFDTES 分子, 有效降低了表面能。(2) 只含有 1 μm 金刚石的镀层展现出最佳的微纳分级结构, 具有优异的超疏水性能, 接触角高达 $159.3^\circ \pm 1.5^\circ$, 滚动角为 $0.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 。(3) 冲刷磨损实验显示, 1 μm 金刚石增强了花椰菜状团簇的强度和硬度, 而 20 μm 金刚石可以保护团簇, 尤其是侧面, 免受石英砂的直接磨损。当 1 μm 金刚石质量分数为 75% 时, 两种粒径金刚石的协同保护效果最佳, 镀层展现出优异的超疏水耐久性和防泥皮结垢效果。研究成果不仅为解决钻探作业中频发的钻头泥包和钻具内壁泥皮结垢问题提供了可行的解决方案, 还为增强超疏水涂层的耐久性拓展了思路, 具有显著的潜在应用价值。

关键词: 金刚石; 粒径; 电沉积; 超疏水性; 耐久性; 镍铜复合镀层; 钻具表面改性

中图分类号: P634.5 文献标志码: A 文章编号: 1001-1986(2025)03-0243-08

Impacts of diamond particle sizes on performance of Ni-Cu superhydrophobic coatings on drilling tool surfaces

WEN Qi¹, LI Tao¹, DUAN Longchen^{1,2}, PAN Bingsuo^{1,2,*}

(1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. National Center for International Research on Deep Earth Drilling and Resource Development, Wuhan 430074, China)

Abstract: [Objective] Applying superhydrophobic coatings on drilling tool surfaces can effectively alleviate the challenges posed by drill bit balling and core barrel blockage. However, the limited mechanical stability of superhydrophobic coatings has somewhat hindered their widespread application in practical operations. [Methods] To improve the durability of superhydrophobic coatings, this study co-deposited diamond micropowder into Ni-Cu composite coating using composite electrodeposition, followed by surface modification using 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrimethoxysilane (PFDTES). Employing a variety of testing methods, this study investigated the impacts of the mass fractions of diamonds with particle sizes of 1 μm and 20 μm (also referred to as diamonds W1 and W20, respectively) on the surface morphology, roughness, superhydrophobicity, and superhydrophobic durability of the composite coatings. The chemical

收稿日期: 2024-12-25; 接收日期: 2025-02-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3706604)

第一作者: 闻棋, 1998 年生, 女, 四川内江人, 硕士研究生。E-mail: wenqizzz@cug.edu.cn

*通信作者: 潘秉锁, 1976 年生, 男, 浙江三门人, 博士, 教授, 博士生导师。E-mail: diamondtools@cug.edu.cn

© Editorial Office of Coal Geology & Exploration. OA under CC BY-NC-ND

composition of the composite coatings was analyzed using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, and erosion experiments on the coatings were carried out to explore their wear resistance. **[Results and Conclusions]** The results indicate that a high proportion of diamond W1 promoted the formation and evolution of cauliflower-like clusters, significantly enhancing the coatings' superhydrophobicity. After fluorination modification of the coatings, the PFDTES molecules were successfully grafted onto their surfaces, effectively reducing their surface energy. The coatings containing only diamond W1 exhibited the optimal micro-nano hierarchical structure. These coatings delivered excellent superhydrophobic performance, with a contact angle reaching up to $159.3^\circ \pm 1.5^\circ$ and a sliding angle of $0.5^\circ \pm 0.2^\circ$. The erosion experiments revealed that diamond W1 boosted the strength and hardness of cauliflower-like clusters, while diamond W20 protected the clusters (especially their sides) from direct wear by quartz sand. When the coatings contained 75% (mass fraction) diamond W1, diamonds with two particle sizes exhibited the optimal synergistic protection effects, with the coatings demonstrating excellent superhydrophobic durability and mud cake scaling resistance. The results of this study offer a practical solution to common issues encountered during drilling, such as drill bit balling and mud cake scaling on the internal walls of drilling tools, while also introducing new ideas for enhancing the durability of superhydrophobic coatings, thus holding significant potential for application.

Keywords: diamond; particle size; electrodeposition; superhydrophobicity; durability; Ni-Cu composite coating; surface modification of drilling tools

在煤矿钻探工程施工过程中,泥质软岩的粘附常常导致钻头泥包和岩心内管堵塞,这不仅影响钻进效率和成孔质量,严重时还可能导致孔内事故,带来安全隐患^[1]。为解决这一问题,研究人员开展了诸多研究,包括改进钻具结构、优化钻进参数、研发机械除泥装置、调整钻井液成分等^[2-4],但此类问题并未彻底解决。超疏水表面因其优异的防水^[5]、防腐^[6]、防冰^[7]、减阻^[8]等性能受到了广泛关注,其自清洁性能则有望用来减少钻具表面黏土的吸附^[9-10]。镍铜镀层因其良好的耐磨性和抗腐蚀性,被广泛应用于钻探工具表面防护^[11-13],但其超疏水表面在钻孔内恶劣工作条件下的耐久性仍有待提高。

利用复合电沉积技术制备的固体颗粒增强超疏水复合镀层,显示出了优异的耐久性^[14]。 SiO_2 ^[15]、 TiO_2 ^[16]、 B_4C ^[17]、PTFE^[18]、 WS_2 ^[19]等固体颗粒已被广泛应用于制备超疏水复合镀层。金刚石作为世界上硬度最高、抗磨损能力最强,且具有天然疏水性的材料,将其共沉积在镍基镀层中不仅可以显著提高镍基镀层的硬度和耐磨性^[20-21],对镀层的超疏水性可能也有积极作用。但目前为止,有关其在超疏水镀层方面的研究鲜有报道。复合镀层的性能受多种因素影响,其中固体颗粒的粒径是决定镀层性能的关键参数之一。现有研究表明,粒径不仅影响颗粒在电解液中的分散稳定性,还决定了颗粒与基体金属的界面结合强度和复合镀层的微观结构,对镀层的润湿性和机械性有显著影响^[22-24],但有关耐久性机理的研究仍然不足。

笔者旨在通过电沉积法将金刚石微粉共沉积到镍铜合金镀层中,制备兼具超疏水性能和优异耐久性的复合镀层;研究 $1\text{ }\mu\text{m}$ 和 $20\text{ }\mu\text{m}$ 两种粒径金刚石的质量分数对镀层的表面形貌、粗糙度、超疏水性的影响;结合镀层形貌观察和表面成分分析,对提高复合镀层超疏水

耐久性的机理进行探讨。此外,还将模拟钻探过程的泥浆、钻杆转速等环境,对镍铜/金刚石超疏水镀层进行防泥皮结垢测试,以期对钻探工具的表面改性提供科学依据。

1 实验

1.1 样品制备

电镀液的组成及电镀工艺参数见表 1,所用化学药品均为分析纯。阳极采用纯度为 99.99% 的镍板,尺寸为 $5.5\text{ cm} \times 5.0\text{ cm} \times 5\text{ mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 厚)。阴极材料为铁片,用于性能测试的样品在电镀液中的有效面积为 1.77 cm^2 (直径 1.5 cm);为使实验现象更加明显和易于观察,用于镀层防泥皮结垢实验的样品有效面积则为 4 cm^2 ($4\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)。

表 1 镀液成分和电沉积参数
Table 1 Composition of the plating solution and electrodeposition parameters

成分	质量浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	工艺参数	数值
硫酸镍	184.00	电流密度/($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	60
硫酸铜	6.24	pH	4
柠檬酸钠	87.00	温度/ $^\circ\text{C}$	38
十二烷基硫酸钠	0.20	搅拌速率/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	200
氯化铵	30.00	电镀时间/min	10
金刚石	4.00		

根据其他研究结果, SiO_2 粒径减小时,超疏水性增强^[25-27],但耐磨性减弱^[28]。本研究的预实验结果也表明, $1\text{ }\mu\text{m}$ (W1) 金刚石制备的镀层超疏水性最好,但耐久性欠佳; $20\text{ }\mu\text{m}$ (W20) 金刚石制备的镀层耐久性较好,但超疏水性稍逊。因此,文章中选择混合 W1 和 W20 两种粒度的金刚石来制备超疏水镀层,旨在综合两者的优

点, 进一步提高镀层的超疏水性和耐久性。根据 $1\ \mu\text{m}$ 和 $20\ \mu\text{m}$ 金刚石的质量分数, 复合镀层样品命名为: W1-0、W1-25、W1-50、W1-75、W1-100, 分别代表 $W1/(W1+W20)=0\%$ 、 25% 、 50% 、 75% 、 100% 。为确保金刚石在电镀液中充分润湿并均匀分散, 电镀前将金刚石加入镀液后用超声和机械搅拌相结合的方式处理 $60\ \text{min}$ 。

电沉积完成后, 首先使用蒸馏水冲洗掉镀层表面残留的金刚石颗粒, 然后将镀层浸泡在 $30\ \text{g/L}$ 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES, 97%) 的无水乙醇溶液中 $4\ \text{h}$, 温度保持在 $60\ ^\circ\text{C}$, 最后将镀层置于 $180\ ^\circ\text{C}$ 的环境中保温 $6\ \text{h}$, 即可得到镍铜/金刚石超疏水复合镀层^[29]。

1.2 镀层性能表征

镀层的表面形貌和微观结构采用扫描电子显微镜(SEM, Thermo Fisher) 观察, 并用能量色散 X 射线光谱仪(EDS) 分析镀层元素组成。

用激光共聚焦显微镜(LSCM, VK-X100K) 分析镀层的表面粗糙度, 扫描区域大小为 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 。每个样品随机测量 5 次, 并计算平均值。

镀层表面的官能团组成采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet IS50) 分析, 以确认 PFDTES 对镀层的改性效果。

用接触角测量仪(SDC, SDC-100) 测试镀层的接触角和滚动角。测试在室温下进行, 用 $4\ \mu\text{L}$ 蒸馏水在镀层表面进行水接触角测量, 在镀层表面不同的位置测量 5 次, 并计算平均值。

镀层的超疏水耐久性通过冲刷磨损实验进行评价, 实验装置如图 1a 所示。冲刷磨损实验所用浆液含有 $40\ \text{g/L}$ 石英砂($80\sim 100$ 目)和蒸馏水; 搅拌机转速为 $1\ 200\ \text{r/min}$, 搅拌叶片外缘的线速度为 $3.14\ \text{m/s}$ 。每次实验样品均位于烧杯底部上方 $4\ \text{cm}$ 左右, 搅拌叶片上方 $2\ \text{cm}$ 左右, 与烧杯壁之间的角度呈 45° 。

为测试镀层的防泥皮结垢效果, 将图 1a 的搅拌叶片换为如图 1b 所示的搅拌头。将样品固定在搅拌头内部, 转速为 $2\ 500\ \text{r/min}$, 泥浆成分包括 8% 膨润土, 1% 羧甲基纤维素钠和 0.2% 碳酸氢钠。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

为探究 W1 和 W20 两种粒径金刚石的质量分数对 Ni-Cu/金刚石超疏水复合镀层表面形貌的影响, 利用扫描电子显微镜对镀层的微观结构进行了观察, 结果如图 2 所示, 白色圈内为 W1 金刚石颗粒。当镀液中仅含有 $20\ \mu\text{m}$ 金刚石时, W1-0 镀层表面存在大量未被镍铜合金完全包裹的金刚石颗粒, 并且在金刚石颗粒的间

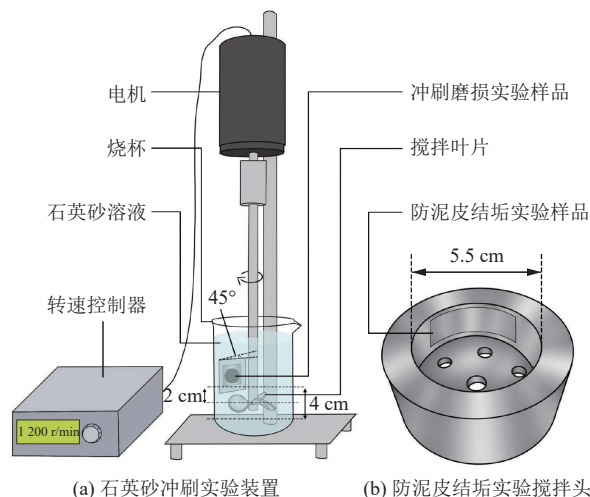


图 1 冲刷实验装置

Fig.1 Erosion experiment setup

隙中生长了许多尺寸较大、形状不规则且分布不均匀的团簇(图 2a); 除此之外, 镀层底部相对平坦, 放大图 2a' 显示镀层底部的团簇形状类似花椰菜。

与 W1-0 相比, W1-25 镀层表面粒径 $20\ \mu\text{m}$ 的金

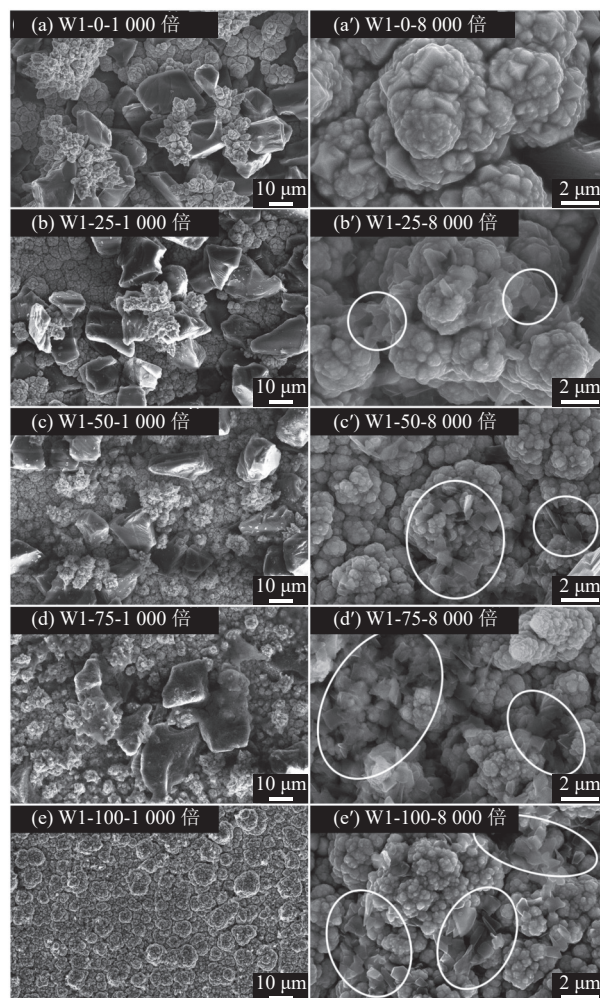


图 2 含不同 W1 和 W20 金刚石质量分数镀层的 SEM 图
Fig.2 SEM images of coatings containing different mass fractions of diamonds W1 and W20

石及金刚石间隙中生长的团簇数目都有所减少(图 2b); 花椰菜状团簇中开始出现粒径 $1\ \mu\text{m}$ 的金刚石, 同时团簇的粒状结构数目增多(图 2b')。当 $1\ \mu\text{m}$ 金刚石比例继续增加到 50%(W1-50) 和 75%(W1-75) 时, $20\ \mu\text{m}$ 金刚石数目进一步减少, 大团簇几乎消失(图 2c、图 2d), 而花椰菜状团簇中的 $1\ \mu\text{m}$ 金刚石和颗粒结构的数目变得更多(图 2c'、图 2d')。仅含 $1\ \mu\text{m}$ 金刚石的 W1-100 镀层展现出最佳的微纳分级结构, 其表面的花椰菜状团簇密集且分布均匀, 发育良好(图 2e、图 2e')。

这些观察结果揭示了金刚石粒径比例对镀层表面形貌的重要影响, 尤其是 $1\ \mu\text{m}$ 金刚石的加入对微观团簇结构的优化作用。在电沉积过程中, 较大的金刚石颗粒占据面积更广, 增加了阴极的实际电流密度, 强化了边缘和尖端效应, 这促使在金刚石的微观间隙中形成较大的、不规则的、分布不均匀的大团簇^[30]。相对而言, $1\ \mu\text{m}$ 金刚石很容易被镍铜合金完全包裹, 而 $20\ \mu\text{m}$ 金刚石则在表面随机分布, 难以完全镶嵌在镀层中, 这不仅阻碍 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 向阴极表面运输, 影响团簇的形成, 还妨碍了团簇的规则生长和均匀分布。因此, $1\ \mu\text{m}$ 金刚石更有助于形成均匀且密集的微纳分级结构。

2.2 表面粗糙度

粗糙度对疏水性的影响通常采用 Wenzel 模型^[31] 和 Cassie-Baxter 模型^[32] 进行描述, 适度增加表面粗糙度可提高疏水性。如图 3 所示, W1 和 W20 金刚石的质量分数对镀层表面粗糙度的影响显著。W1-0 镀层, 即仅含 $20\ \mu\text{m}$ 金刚石的镀层, 显示出最大的粗糙度, 算术平均粗糙度 R_a 达到 $5.2\ \mu\text{m}$, 轮廓最大高度 R_z 为 $55.1\ \mu\text{m}$ 。随着 $1\ \mu\text{m}$ 金刚石的加入, R_a 和 R_z 均有所降低, 且随着 $1\ \mu\text{m}$ 金刚石比例的增加而逐渐减小。当镀层中只有 $1\ \mu\text{m}$ 金刚石时, 表面最为平坦, R_a 降至 $1.6\ \mu\text{m}$, R_z 降至 $21.4\ \mu\text{m}$ 。

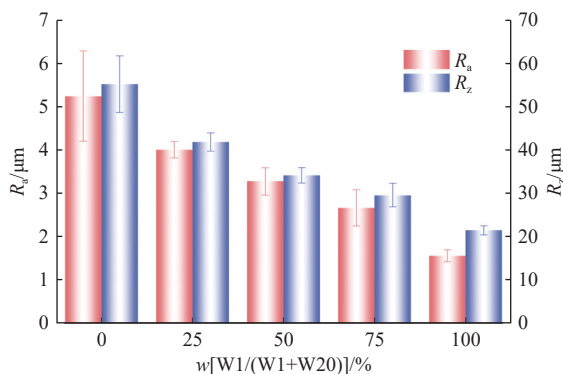


图 3 含不同 W1 和 W20 金刚石质量分数镀层的粗糙度
Fig.3 Roughness of coatings containing different mass fractions of diamonds W1 and W20

这一趋势与 SEM 图中的观察结果相吻合, $20\ \mu\text{m}$ 金刚石颗粒在镀层表面形成凸起, 增加了表面的不平整

度, 而金刚石颗粒的间隙中生长的大团簇进一步加剧了表面的起伏。因此, $20\ \mu\text{m}$ 金刚石的比例越大, R_a 和 R_z 值也会更大。

2.3 化学组成

为探究镀层的元素组成, 对 W1-50 镀层(图 2c) 进行了 EDS 面扫描分析, 结果如图 4 所示。镀层中主要包含 C 和 Ni, 其次为 Cu、O 和 F。Ni 和 Cu 是电镀液的主要化学成分, C 主要来自广泛分布于表面的金刚石, 而 F 则来源于化学改性剂 PFDTES。这说明 PFDTES 成功接枝到镀层表面, 有效降低了表面能。

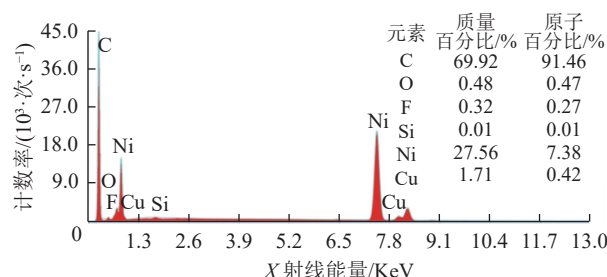


图 4 W1-50 镀层的 EDS 能谱

Fig.4 EDS spectrum of coating W1-50

为深入了解 PFDTES 对镀层表面改性的影响, 采用 FTIR 对比分析了 W1-50 改性前后表面的官能团结构, 结果如图 5 所示。与改性前的镀层相比, 改性后的镀层在 $1\ 242$ 、 $1\ 208$ 、 $1\ 149$ 、 $1\ 115\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了吸收峰, 对应于氟代烷基链 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2-$ 基团中的 C-F 伸缩振动峰, 在 $1\ 071\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的峰对应于 C-Si-O 的特征吸收峰^[33-35], 这进一步证明 PFDTES 分子已接枝到镀层表面, 成功改变了镀层的化学组成和表面性质。根据其他学者的研究, PFDTES 发生水解、缩合等反应后, 在镍铜镀层表面可以生成稳定的氟硅烷膜, 有效降低表面自由能^[34,36]。

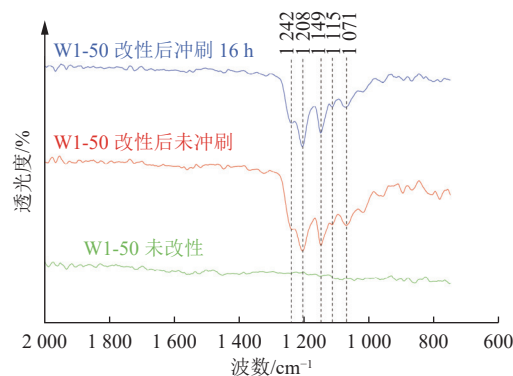


图 5 W1-50 镀层的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR spectra of coating W1-50

2.4 超疏水性

图 6 显示了镀层表面水接触角和滚动角与 W1 和 W20 金刚石质量分数的关系。从图中可以看出, 仅含

有 20 μm 金刚石的镀层(W1-0)具有最小的接触角 $155.6^\circ \pm 0.9^\circ$ 和最大的滚动角 $3.2^\circ \pm 0.3^\circ$ 。随着 1 μm 金刚石质量分数的提升, 接触角逐渐增大而滚动角逐渐降低。当镀层中只有 1 μm 金刚石时(W1-100), 接触角达到最大值 $159.3^\circ \pm 1.5^\circ$, 而滚动角降至最小值 $0.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 。这一趋势表明, 1 μm 金刚石的引入对于提升镀层的超疏水性能起到了积极作用。

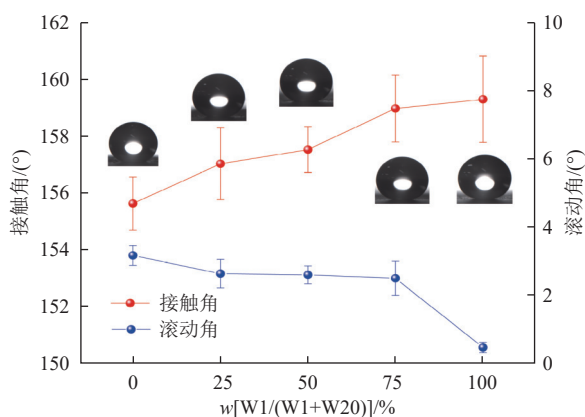


图6 含不同 W1 和 W20 金刚石质量分数镀层的接触角和滚动角

Fig.6 Contact and sliding angles of coatings containing different mass fractions of diamonds W1 and W20

镀层的润湿性受表面自由能和表面微观结构影响。在前人的研究中, 未改性的镍基镀层接触角在 $0^\circ \sim 10^\circ$ 之间^[37-39], 本次实验制备的 Ni-Cu/金刚石复合镀层为 $30^\circ \sim 37^\circ$, 仍然表现为亲水性。在经过 PFDTES 改性后表面自由能降低, 转变为超疏水性。SEM 图像分析显示, 随着 1 μm 金刚石比例的增加, 镀层表面花椰菜状团簇数目变多、发育更好, 微纳分级结构更加明显。这些团簇和金刚石颗粒间的空隙在水滴接触时捕获空气, 减小了水滴与镀层的实际接触面积^[40-41]。根据 Cassie-Baxter 理论^[32], 水—固体接触界面的减少会导致固体表面疏水性的增加, 因而接触角随着 W1 金刚石比例的增加而变大。

Wenzel 方程表明镀层的疏水性随着表面粗糙度的增加而增加^[31]。但在此次的研究中, 2 种金刚石粒径混合的复合材料表现出相反的趋势。这可能是由于表面粗糙度的增加主要是由突出的 20 μm 金刚石颗粒引起的, 这导致表面不再是均质材料。水滴滚动时需要跨过这些突出的金刚石颗粒, 并且金刚石颗粒的疏水性^[42]不如改性后的 Ni-Cu 涂层, 金刚石的存在增加了滚动阻力。因此, W20 金刚石比例越高, 镀层表面 20 μm 金刚石数目越多, 水滴的滚动阻力越大。

2.5 超疏水耐久性

Ni-Cu/金刚石超疏水复合镀层经过 16 h 冲刷后, 接触角的变化情况如图 7 所示。结果表明, 随着镀液

中 1 μm 金刚石比例的增加, 镀层的耐久性呈现出先下降后上升再下降的趋势。具体来说, W1-0、W1-25、W1-50、W1-75、W1-100 镀层的接触角分别降低了 3.1° 、 4.9° 、 7.0° 、 2.5° 、 4.5° 。其中, W1-75 镀层表现出最佳的超疏水耐久性, 接触角降低幅度最小, 即使经过长时间冲刷, 接触角仍保持在 $156.4^\circ \pm 1.0^\circ$ 。这一结果表明, W1-75 镀层在维持超疏水性能方面具有较高的稳定性和耐久性。

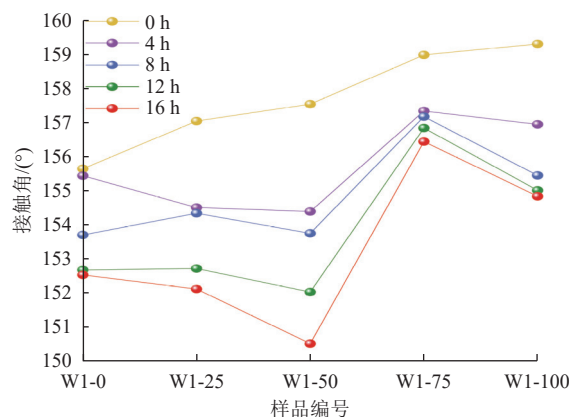


图7 不同冲刷时间下 W1 和 W20 金刚石比例镀层对接触角的影响

Fig.7 Impacts of diamond W1 to W20 ratio of coatings on the contact angle under varying erosion times

为探究 W1 和 W20 金刚石比例对镀层耐久性的影响, 对冲刷 16 h 后的镀层进行了微观形貌观察, 结果如图 8 所示, 白色圈内为冲刷磨损的痕迹。在 W1-0 和 W1-25 镀层中, 从金刚石间隙生长的大团簇顶部被磨平(图 8a 和图 8b), 而侧面和镀层底部的花椰菜状团簇并没有明显的冲刷痕迹(图 8a' 和图 8b')。相比之下, W1-50 镀层中, 不仅大团簇, 连花椰菜状团簇也遭受了破坏(图 8c 和图 8c')。在 W1-75 镀层中几乎没有观察到团簇, 花椰菜状团簇也未出现明显的冲刷痕迹(图 8d)。然而, W1-100 镀层表面的部分团簇结构的顶部被冲刷磨平(图 8e)。这些观察结果与接触角的变化情况一致, W1-75 镀层展现出了较好的耐久性能, W1-50 镀层则在耐久性上表现较差。

根据上述现象推测, 1 μm 金刚石较易沉积于镍铜镀层中, 通过弥散强化作用提高团簇结构的强度和硬度^[43]。20 μm 金刚石在镀层表面堆积重叠, 保护了大团簇, 尤其是它们的侧面, 使其免受石英砂的直接冲击。尽管 W1-0 镀层比 W1-100 镀层具有更好的耐久性, 但 W1-100 镀层由于超疏水性更佳, 冲刷后接触角依然较大。此外, W1 的质量分数从 0 增加到 50% 时, 耐久性下降, 这可能是由于团簇本身耐冲刷能力的提高未足以补偿大颗粒对团簇侧面保护作用的减弱。W1-50 镀层缺乏高突起金刚石抵抗石英砂冲刷, 而且镀层自身强度

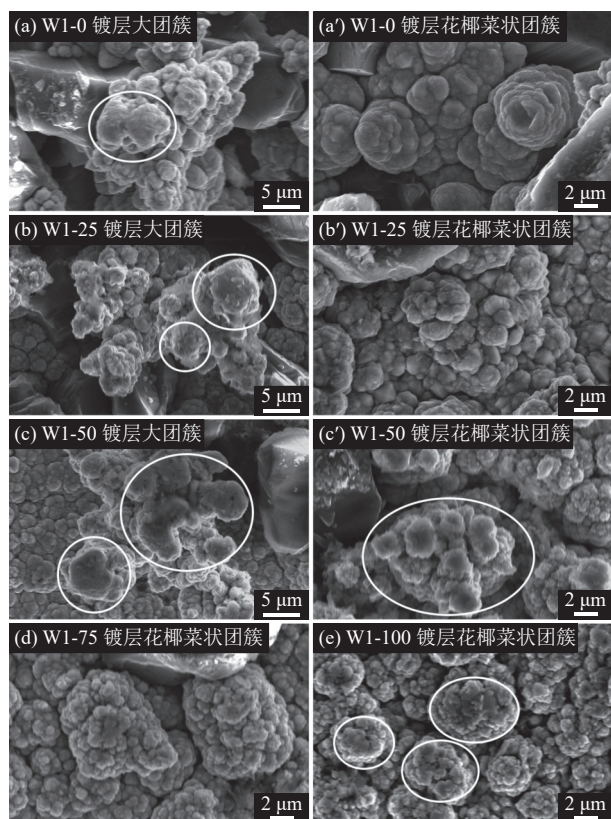


图 8 镀层冲刷 16 h 后的扫描电镜

Fig.8 SEM images of coatings after 16 h of erosion

和硬度不足,导致耐久性较差。当 W1 比例达到 75% 时,1 μm 和 20 μm 金刚石的协同作用效果最佳,接触角降低最少。

除了表面形貌,表面能的变化也对润湿性有显著影响。从图 5 中可以发现, W1-50 镀层冲刷 16 h 后, PFDTES 物质的特征峰依然存在,强度轻微下降,这表明部分 PFDTES 物质在冲刷后得以保留,镀层表面仍然具有低表面能。

2.6 镀层防泥皮结垢

为测试镀层的防泥皮结垢能力,选用耐久性最优的金刚石质量分数($W1/(W1+W20)=75\%$)来制备 Ni-Cu/金刚石超疏水复合镀层,并将其与普通铁片在泥浆中的吸附情况进行了对比,结果如图 9 所示。在泥浆中冲刷 10 h 后,普通铁片表面覆盖了一层薄泥浆(图 9a),而超疏水复合镀层表面未吸附泥浆(图 9b);冲刷 20 h 后,二者表面均积累了较厚的泥浆(图 9a-1 和图 9b-1)。使用流速为 0.8 m/s 的微弱水流冲洗 20 s 后,超疏水镀层表面的泥浆被有效清除(图 9b-2),而普通铁片上的泥浆依然牢固吸附(图 9a-2)。由此可见, Ni-Cu/金刚石超疏水复合镀层不仅具有出色的防泥皮结垢效果,还表现出良好的耐久性。

3 结论

(1) 通过电沉积技术成功制备了镍铜/金刚石超疏

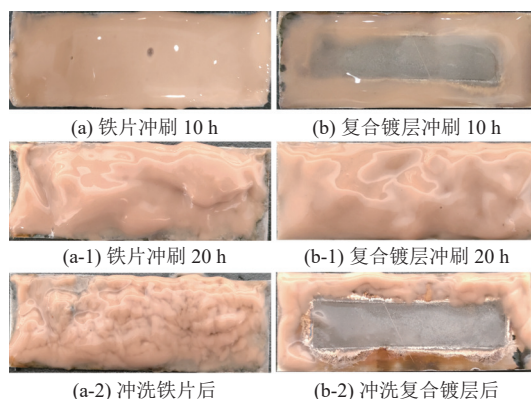


图 9 镀层防泥皮结垢实验结果

Fig.9 Experimental results of coatings' mud cake scaling resistance

水复合镀层,揭示了 W1 和 W20 两种粒径金刚石的质量分数对镀层超疏水性和耐久性的影响规律。实验表明,1 μm 金刚石更有利于花椰菜状团簇的形成和发育,显著提升了镀层的超疏水性。除此之外,1 μm 和 20 μm 金刚石分别通过弥散强化作用和物理屏障作用增强镀层的抗冲刷能力。当 1 μm 金刚石质量分数为 75% 时,镀层展现出优异的超疏水耐久性和防泥皮结垢效果,有效解决了钻探过程中的泥包和堵塞问题。

(2) 不同于前人使用单一粒径颗粒增强镀层,文章提出混合不同粒径金刚石制备超疏水镀层,并且阐明粒径差异对磨损机制的影响,完善了复合镀层耐久性理论的框架。此外,通过冲刷磨损与泥浆吸附实验的系统验证,弥补了现有研究对动态工况下涂层失效行为分析的不足。

(3) 冲刷磨损实验和防泥皮结垢实验均在实验室模拟环境下进行,虽然能够初步验证镀层的性能,但与实际钻探工况仍存在一定差异。后续研究需要在更接近实际钻探条件的环境下开展测试,进一步验证镀层在复杂工况下的稳定性和可靠性。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献(References)

- [1] 付孟雄,黄帅帅,刘少伟,等. 泥质软岩锚固孔钻渣泥化黏附特征及影响因素研究[J/OL]. 煤炭学报, 2024: 1-17 [2024-12-03]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=MTXB-20241115001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
FU Mengxiong, HUANG Shuaishuai, LIU Shaowei, et al. Characteristics of argillization and adhesion and influencing factors of drilling cuttings in borehole of roadway in soft argillaceous surrounding rock[J/OL]. Journal of China Coal Society, 2024: 1-17 [2024-12-03]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?file->

- name=MTXB20241115001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ.
- [2] 杨冬冬, 赵江鹏, 赵建国. 水力反循环取芯技术在煤矿井下地质异常体探查中的应用[J]. 煤炭技术, 2022, 41(2): 72–75.
YANG Dongdong, ZHAO Jiangpeng, ZHAO Jianguo. Application of hydraulic reverse circulation coring technology in geologic anomaly exploration of coal mine[J]. Coal Technology, 2022, 41(2): 72–75.
- [3] 姜政刚, 张献振, 高晓亮. 水敏性软硬交错地层瓦斯抽放孔PDC钻头的设计与应用[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2013, 40(11): 49–51.
JIANG Zhenggang, ZHANG Xianzhen, GAO Xiaoliang. Design and application of PDC drill bit for gas drainage drilling in hard and soft water sensitive multi-inter-bedded formation[J]. Exploration Engineering(Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2013, 40(11): 49–51.
- [4] 崔建. 不同类型钻头在大孔径瓦斯抽排井中的应用[J]. 能源与节能, 2024(11): 210–212.
CUI Jian. Application of different types of drill bits in large-aperture gas extraction wells[J]. Energy and Energy Conservation, 2024(11): 210–212.
- [5] CAO Moyuan, GUO Dawei, YU Cunming, et al. Water-repellent properties of superhydrophobic and lubricant-infused “slippery” surfaces: A brief study on the functions and applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(6): 3615–3623.
- [6] LIU Jianguo, FANG Xiuting, ZHU Chengyuan, et al. Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 607: 125498.
- [7] DOU Renmei, CHEN Jing, ZHANG Yifan, et al. Anti-icing coating with an aqueous lubricating layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 6998–7003.
- [8] XIANG Yaolei, XUE Yahui, LYU Pengyu, et al. Influence of fluid flow on the stability and wetting transition of submerged superhydrophobic surfaces[J]. Soft Matter, 2016, 12(18): 4241–4246.
- [9] 乔娟. WC–CoCr 喷涂层结构化表面的疏水性及摩擦学性能[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
QIAO Juan. Hydrophobicity and tribological properties of WC–CoCr textured coatings prepared by HVOF spraying[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- [10] 王睿哲. PTFE 基复合涂层结构化表面的疏水性及耐磨性能[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
WANG Ruizhe. Hydrophobicity and wear resistance of textured surface of PTFE based composite coating[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [11] MARENYCH O, KOSTRYZHEV A. Strengthening mechanisms in nickel–copper alloys: A review[J]. Metals, 2020, 10(10): 1358.
- [12] 潘军, 王敏生, 光新军. PDC 钻头新进展及发展思考[J]. 石油机械, 2016, 44(11): 5–13.
PAN Jun, WANG Minsheng, GUANG Xinjun. New progress and future development of PDC bit[J]. China Petroleum Machinery, 2016, 44(11): 5–13.
- [13] 贺旭, 钟文辉. 石材加工用二次成型电镀薄壁钻头的研制[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 1998, 25(增刊 1): 140–143.
HE Xu, ZHONG Wenhui. Development of the two-stage electro-plated thin kerf bit for dimension stone processing[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling), 1998, 25(Sup.1): 140–143.
- [14] QUAN Yunyun, CHEN Zhong, LAI Yuekun, et al. Recent advances in fabricating durable superhydrophobic surfaces: A review in the aspects of structures and materials[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(4): 1655–1682.
- [15] HUANG Jingda, LYU Shaoyi, CHEN Zhilin, et al. A facile method for fabricating robust cellulose nanocrystal/SiO₂ superhydrophobic coatings[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536: 349–362.
- [16] SALEHI M, MOZAMMEL M, EMARATI S M. Superhydrophobic and corrosion resistant properties of electrodeposited Ni–TiO₂/TMPSi nanocomposite coating[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 573: 196–204.
- [17] DONG Shuhan, YANG Yang, LIANG Tingting, et al. Construction and corrosion resistance of Ni–B₄C superhydrophobic composite coatings on Q235 steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 422: 127551.
- [18] WANG Xin, WANG Bingbing, YANG Wei, et al. Fabrication of stable and versatile superhydrophobic PTFE coating by simple electrodeposition on metal surface[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107090.
- [19] ZHAO Guochen, XUE Yanpeng, HUANG Yuanfeng, et al. One-step electrodeposition of a self-cleaning and corrosion resistant Ni/WS₂ superhydrophobic surface[J]. RSC Advances, 2016, 6(64): 59104–59112.
- [20] HONG Qiu, WANG Dingwen, YIN Shaohui. The microstructure, wear and electrochemical properties of electrodeposited Ni–diamond composite coatings: Effect of diamond concentration[J]. Materials Today Communications, 2023, 34: 105476.
- [21] YAZDANI S, MESBAH M, DUPONT V, et al. Microstructure, wear and crack propagation evolution of electrodeposited nickel–nano diamond composite coatings: Molecular dynamic modeling and experimental study[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 462: 129500.
- [22] 田佩佩. 复合电沉积制备油管超疏水表面工艺研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2021.
TIAN Peipei. Preparation of superhydrophobic surface of tubing by composite electrodeposition[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2021.
- [23] ZAHAVI J, HAZAN J. Electrodeposited nickel composites containing diamond particles[J]. Surface Technology White Papers, 2023, 110(4): 9–16.
- [24] DAS M K, LI Rongxia, QIN Jiaqian, et al. Effect of electrodeposition conditions on structure and mechanical properties of Ni–W/diamond composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 337–343.
- [25] ANITHA C, AZIM S S, MAYAVAN S. Influence of particle size in fluorine free corrosion resistance superhydrophobic coating: Optimization and stabilization of interface by multiscale roughness[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 765: 677–684.
- [26] GONG Baichuan, MA Linjuan, GUAN Qian, et al. Preparation

- and particle size effects study of sustainable self-cleaning and durable silicon materials with superhydrophobic surface performance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107884.
- [27] OGIHARA H, KATAYAMA T, SAJI T. One-step electrophoretic deposition for the preparation of superhydrophobic silica particle/trimethylsiloxysilicate composite coatings[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 362(2): 560–566.
- [28] SU Chengzhuang, ZHOU Lei, YUAN Chengyuan, et al. Robust superhydrophobic composite fabricated by a dual-sized particle design[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 231: 109785.
- [29] QIAO Gaoqun, WANG Shichao, WANG Xiaohu, et al. Preparation and corrosion protection performance of a pulse co-deposited Ni/Co/SiO₂ hydrophobic composite coating[J]. *ChemPhysMater*, 2022, 1(2): 119–125.
- [30] HUANG Wei, ZHAO Yunwei, WANG Xiaolei. Preparing a high-particle-content Ni/diamond composite coating with strong abrasive ability[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235: 489–494.
- [31] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988–994.
- [32] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546–551.
- [33] QING Yongquan, HU Chuanbo, YANG Chuanning, et al. Rough structure of electrodeposition as a template for an ultrarobust self-cleaning surface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(19): 16571–16580.
- [34] YU Zhiqiang, ZHOU Chen, LIU Rong, et al. Fabrication of superhydrophobic surface with enhanced corrosion resistance on H62 brass substrate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 589: 124475.
- [35] CHEN Sian, ZHU Benfeng, WANG Xuesheng, et al. Fabrication of superhydrophobic TA2 titanium alloy and preliminary assessment of its antifouling, self-cleaning, anti-icing, friction resistance, and corrosion resistance performance[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2024, 21(4): 1373–1383.
- [36] KANG Chao, LU Houfang, YUAN Shaojun, et al. Superhydrophilicity/superhydrophobicity of nickel micro-arrays fabricated by electroless deposition on an etched porous aluminum template[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203: 1–8.
- [37] SALEHIKAHRIZSANGI P, RAEISSI K, KARIMZADEH F, et al. Highly hydrophobic Ni–W electrodeposited film with hierarchical structure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 626–635.
- [38] KHORSAND S, RAEISSI K, ASHRAFIZADEH F, et al. Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276: 296–304.
- [39] KHORSAND S, RAEISSI K, ASHRAFIZADEH F. Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 498–505.
- [40] XUE Yanpeng, WANG Shuqiang, BI Peng, et al. Super-hydrophobic co-Ni coating with high abrasion resistance prepared by electrodeposition[J]. *Coatings*, 2019, 9(4): 232.
- [41] SHEN Lida, FAN Mingzhi, QIU Mingbo, et al. Superhydrophobic nickel coating fabricated by scanning electrodeposition[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 706–712.
- [42] YAO Kaili, DAI Bing, MAY P W, et al. Hydrophobicity and adhesion of aggregated diamond particles[J]. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2021, 218(5): 2000355.
- [43] MAZUREK A, TRZASKA M. Structure and properties of Ni/diamond nanocrystalline coatings[J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2019, 64(4): 1309–1314.

(责任编辑 郭东琼)