



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112626572 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 17

(21) 申请号 202011377130.9	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2020.11.30	C25D 3/12 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C25D 9/04 (2006.01)
申请公布号 CN 112626572 A	C25D 5/20 (2006.01)
(43) 申请公布日 2021.04.09	C25D 5/34 (2006.01)
(73) 专利权人 新疆德丰亿升石油防腐工程有限公司	C25D 7/04 (2006.01)
地址 834000 新疆维吾尔自治区克拉玛依市白碱滩区平南一路806号	B24C 1/08 (2006.01)
(72) 发明人 许文忠 段正超 刘大陆 程娟 张雪 牛俊杰 王雷 王少宇	审查员 黄小兰
(74) 专利代理机构 北京至臻永信知识产权代理有限公司 11568	
专利代理师 彭晓玲 王建华	

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称
一种钻杆内壁防腐处理的方法

(57) 摘要
本发明公开了一种钻杆内壁的防腐处理方法,对钻杆内壁进行电镀处理,电镀处理过程分为二个阶段,第一阶段为电镀半光亮镍镀层,镀层厚度为8~25;第二阶段为电镀镍钨磷氧化锆镀层,镀层厚度为18~30。本发明工艺流程完善有效。既能有效保障镀层的防腐蚀能力,又能降低生产成本。镀层色泽均匀且表面平整,耐磨且稳定性高,减少了工装的磨损量,经济又有效。

1. 一种钻杆内壁的防腐处理方法,其特征在于,对钻杆内壁进行电镀处理,电镀处理过程分为二个阶段,第一阶段为电镀半光亮镍镀层,镀层厚度为 $8\sim 25\mu\text{m}$;第二阶段为电镀镍钨磷氧化锆镀层,镀层厚度为 $18\sim 30\mu\text{m}$;

第二阶段所用电镀液组成为:硫酸镍 $100\sim 400\text{g/L}$ 、柠檬酸 $5\sim 60\text{g/L}$ 、柠檬酸钠 $10\sim 100\text{g/L}$ 、亚磷酸 $5\sim 50\text{g/L}$ 、钨酸钠 $30\sim 100\text{g/L}$ 、 $30\sim 50\text{nm}$ 氧化锆 $5\sim 12\text{g/L}$,余量为水;第二阶段电镀的条件为:以 $3\sim 10\text{A/dm}^2$ 的电流密度进行电镀,电镀温度为 $55\sim 80^\circ\text{C}$,pH值 $2\sim 3$,电镀时间为 $20\sim 60\text{min}$,电镀过程中开启超声波分散,分散时间为 $10\sim 30\text{min}$;

所述氧化锆为经过了表面活性化处理的氧化锆,所述表面活性化处理过程包括:将氧化锆颗粒用清水冲洗干净,并放入盐酸溶液中浸泡 $1\sim 3\text{h}$,水洗后放入磷酸盐溶液中浸泡 $2\sim 3\text{min}$,之后水洗得到表面活性化处理的氧化锆;

所述磷酸盐溶液为 $100\sim 150\text{g/L}$ 的磷酸三钠溶液,所述盐酸溶液为盐酸与水体积比为 $1:1\sim 1:2$ 的盐酸溶液。

2. 根据权利要求1所述的防腐处理方法,其特征在于,第一阶段镀层厚度为 $8\sim 20\mu\text{m}$;第二阶段镀层厚度为 $22\sim 28\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述的防腐处理方法,其特征在于,第一阶段所用电镀液组成为:硫酸镍 $200\sim 400\text{g/L}$ 、硼酸 $20\sim 80\text{g/L}$,余量为水;第一阶段电镀的条件为:以 $2\sim 8\text{A/dm}^2$ 的电流密度进行电镀,电镀温度为 $45\sim 70^\circ\text{C}$,电镀时间为 $50\sim 60\text{min}$ 。

4. 根据权利要求1所述的防腐处理方法,其特征在于,所述电镀处理前包括:除油、除锈、酸洗、中和以及活化中的一步或多步。

5. 根据权利要求4所述的防腐处理方法,其特征在于,所述除油包括高温除油和流动除油;高温除油为将钻杆在温度 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 下高温处理,使得油污炭化;流动除油为:将钻杆置于循环流动的除油液中进行除油处理,除油温度为 $50\sim 80^\circ\text{C}$,除油时间为 $10\sim 20\text{min}$;除油液组成为: $40\sim 70\text{g/L}$ 氢氧化钠和 $20\sim 50\text{g/L}$ 碳酸钠、其余为水;

所述除锈采用喷砂除锈的方式;

所述酸洗采用流动酸洗的方式:即将钻杆置于循环流动的酸洗液中进行酸洗处理;酸洗时间为 $10\sim 20\text{min}$;酸洗液的组成为质量含量为 $10\%\sim 15\%$ 硫酸溶液与质量含量为 $10\%\sim 20\%$ 的盐酸溶液;

所述中和采用流动中和的方式:即将钻杆置于循环流动的中和液中进行中和处理;中和时间为 $2\sim 5\text{min}$;中和液组成为 $20\sim 50\text{g/L}$ 磷酸三钠和 $10\sim 30\text{g/L}$ 酒石酸钾钠的水溶液;

所述活化采用流动活化的方式:即将钻杆置于循环流动的活化液中进行活化处理;活化时间为 $60\sim 180\text{S}$;活化液为质量含量为 $5\%\sim 20\%$ 的硫酸水溶液。

6. 根据权利要求1所述的防腐处理方法,其特征在于,所述电镀处理后包括除氢处理过程:除氢处理温度为 $240\sim 300^\circ\text{C}$,除氢处理时间为 $2\text{h}\sim 3\text{h}$ 。

一种钻杆内壁防腐处理的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石油与机械工程表面处理领域,特别是一种钻杆内壁防腐方法。

背景技术

[0002] 钻杆是石油天然气勘探与开发过程中使用的一种主要工具之一,占整个钻柱长度的80-90%。在钻井过程中,钻杆的失效是非常严重的问题。尽管在钻井之前就对钻杆的转矩、拉伸强度、抗压强度、弯曲应力等在理想条件下进行精确的计算,但是在实际的钻探过程中钻杆在钻井液中的腐蚀使钻杆失效总是超出预期。根据中国石油管材研究所对2006年承担的钻具失效分析项目的统计,在32项钻具失效项目中,钻杆失效的总数达17项,占钻具失效总数的53.2%。钻杆失效事故中约有60%以上都与其在钻井液中的腐蚀行为有关。美国一家钻井公司曾作过这样的统计,在该公司所有降级或报废的钻杆中,因内壁腐蚀(全面腐蚀、点蚀、腐蚀疲劳等)造成的就占75%以上。可见,腐蚀是造成钻杆失效的主要原因。并且腐蚀使得钻杆的检查、维修和事故处理等使得钻井效率下降和费用增加。

[0003] 该领域常用的防护方式,除了在材料方面上进行改进外,如:超高强度钢钻杆、铝钻杆和钛钻杆以外,对钻杆进行渗碳、碳氮共渗、磷化及氧化化学处理,以及表面防腐处理是通常是较经济有效的手段,包括有机涂层,镍磷化学镀层,镀锌、镀硬铬等。虽取得一定的防腐效果,但仍存在以下问题:

[0004] 1、有机涂层,主要缺点:结合力下降快,易脱落,影响生产。

[0005] 在油井中,受高温、高压的环境和有机溶剂的影响下,涂层易老化、结合力下降而脱落,易造成井下工具的堵塞,影响油井生产和增加作业风险。

[0006] 2、镍磷化学镀层主要采用化学镀工艺,其主要缺点:(1)化学镀采用工件浸泡在溶液中,而进入钻杆内壁的镀液体积小、流动性差等问题,造成产生的气体无法排除,镀层存在漏点多和厚度薄等问题。在实际使用时内壁腐蚀远远大于外壁腐蚀,而引起失效。

[0007] 3、单一的防腐层无法满足油田不同区块内的腐蚀介质多样性,如在注水井中主要存在高矿化度的电化学腐蚀;在注蒸汽井中主要存在高温腐蚀;注二氧化碳中存在氧腐蚀;采气井存在硫化氢腐蚀等。

发明内容

[0008] 本发明主要针对镍磷化学镀层,以解决其镀层薄、孔隙率大、漏点多的问题。提高防腐层结合力,以使镀层不易脱落。克服镍磷化学镀层钻杆使用周期短,维护成本高的问题。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种钻杆内壁的防腐处理方法,对钻杆内壁进行电镀处理,电镀处理过程分为二个阶段,第一阶段为电镀半光亮镍镀层,镀层厚度为8~25 μm ,优选为8~20 μm 。第二阶段为;电镀镍钨磷氧化锆镀层,镀层厚度为18~30 μm ,优选为22~28 μm 。

[0010] 第一阶段所用电镀液组成为:硫酸镍200~400g/L,硼酸20~80g/L,余量为水。第

一阶段电镀的条件为:以 $2\sim 8\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电镀,电镀温度为 $45\sim 70^\circ\text{C}$,电镀时间为 $50\sim 60\text{min}$ 。

[0011] 第二阶段所用电镀液组成为:

[0012] 硫酸镍 $100\sim 400\text{g}/\text{L}$ 、柠檬酸 $5\sim 60\text{g}/\text{L}$ 、柠檬酸钠 $10\sim 100\text{g}/\text{L}$ 、亚磷酸 $5\sim 50\text{g}/\text{L}$ 、钨酸钠 $30\sim 100\text{g}/\text{L}$ 、 $30\sim 50\text{nm}$ 氧化锆 $5\sim 12\text{g}/\text{L}$,余量为水。

[0013] 上述技术方案中,所述氧化锆为经过了表面活性化处理的氧化锆。所述表面活性化处理过程包括:将氧化锆颗粒用清水冲洗干净,并放入盐酸溶液中浸泡 $1\sim 3\text{h}$,水洗后放入磷酸盐溶液中浸泡 $2\sim 3\text{min}$,之后水洗得到表面活性化处理的氧化锆。所述磷酸盐溶液优选为 $100\sim 150\text{g}/\text{L}$ 的磷酸三钠溶液。所述盐酸溶液为盐酸与水体积比为 $1:1\sim 1:2$ 的盐酸溶液。

[0014] 第二阶段电镀的条件为:以 $3\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电镀,电镀温度为 $55\sim 80^\circ\text{C}$,pH值 $2\sim 3$,电镀时间为 $20\sim 60\text{min}$ 。电镀过程中开启超声波分散,超声波分散频率为 $20\sim 30\text{HZ}$,分散时间为 $10\sim 30\text{min}$ 。

[0015] 所述电镀处理前包括:除油、除锈、酸洗、中和以及活化中的一步或多步。

[0016] 所述除油包括高温除油和流动除油。高温除油为将钻杆在温度 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 下高温处理,使得油污炭化。流动除油为:将钻杆置于循环流动的除油液中进行除油处理,除油温度为 $50\sim 80^\circ\text{C}$,除油时间为 $10\sim 20\text{min}$ 。除油液组成为: $40\sim 70\text{g}/\text{L}$ 氢氧化钠和 $20\sim 50\text{g}/\text{L}$ 碳酸钠、其余为水。

[0017] 所述除锈优选采用喷砂除锈的方式。

[0018] 所述酸洗采用流动酸洗的方式:即将钻杆置于循环流动的酸洗液中进行酸洗处理。酸洗时间为 $10\sim 20\text{min}$;酸洗液的组成为质量含量为 $10\%\sim 15\%$ 硫酸溶液与质量含量为 $10\%\sim 20\%$ 的盐酸溶液。

[0019] 所述中和采用流动中和的方式:即将钻杆置于循环流动的中和液中进行中和处理。中和时间为 $2\sim 5\text{min}$;中和液组成为 $20\sim 50\text{g}/\text{L}$ 磷酸三钠和 $10\sim 30\text{g}/\text{L}$ 酒石酸钾钠的水溶液。

[0020] 所述活化采用流动活化的方式:即将钻杆置于循环流动的活化液中进行活化处理。活化时间为 $60\sim 180\text{S}$ 。活化液优选为质量含量为 $5\%\sim 20\%$ 的硫酸水溶液。

[0021] 所述电镀处理后优选还包括除氢处理过程:除氢处理温度为 $240\sim 300^\circ\text{C}$,除氢处理时间为 $2\text{h}\sim 3\text{h}$ 。

[0022] 本发明与现有技术相比具有如下优点:

[0023] 1、腐蚀开裂(SCCC)是钻杆失效的主要形式,钻杆表面的拉应力往往会造成钻杆保护层破裂。而半光亮镍打底的镀层给予钻杆保护层结合力提供了有效的保障。本发明工艺流程完善有效。依次采用的高温除油、内除锈、流动除油、流动酸洗、流动中和等步骤有序的将钻杆基体油污及锈迹去除,保障了钻杆基体与打底镀层的结合条件。通过科学及多次实践总结的电镀时间及电镀电流使镀层厚度控制在 $30\sim 40\mu\text{m}$,既能有效保障镀层的防腐蚀能力,又能降低生产成本。用最适宜的厚度发挥最有效的防腐能力。

[0024] 2、镍钨磷氧化锆复合镀层有效的应对了井下复杂的化学介质。镍钨磷镀层工艺由多元素镀液电镀而成,镀层中的镍提高了防腐层耐酸碱及硫化氢能力。镀层中的钨及氧化锆提高了镀层硬度及耐磨性,使镀层硬度可达 1000HV 以上,解决了镍偏软的特性。磷提高了

镀层耐硝酸的能力,并使镀层色泽均匀且表面平整,使钻杆能够适应更为特殊的井下环境。

[0025] 3、本发明的端面保护工装能够确保钻杆丝扣端面在内除锈时不被损坏。喷砂除锈时钢砂强大的冲击力会对钻杆丝扣等精密部位造成破坏,端面保护工装根据钻杆丝扣尺寸设计,将钻杆丝扣外表面严实包裹,使钻杆在内除锈时减少端面被钢砂撞击的影响。而铁工装相对于尼龙工装较为耐磨且稳定性高,减少了工装的磨损量,经济又有效。

[0026] 4、采用的经过表面活性化处理的氧化锆不仅能将氧化锆颗粒中对镀液成分有害杂质去除且有助于氧化锆颗粒与金属的共沉积,使两相结合更紧密。

[0027] 5、氧化锆的超声波分散电镀工艺能有效解决纳米氧化锆颗粒聚集现象,氧化锆的活化清洗和pH的控制也避免了超声波分散时间太久导致纳米颗粒的二次团聚,更有利于两相结合,使镀层中的氧化锆纳米颗粒含量高、粒径小、分布更均匀致密。

具体实施方式

[0028] 为使本领域技术人员更好理解本发明的技术方案,下面结合具体实施例对本发明方案进行进一步阐述。采用金相试验法检测镀层厚度。镀层中合金含量是采用扫描电镜进行测试的。

[0029] 实施例1

[0030] 取30~50nm氧化锆颗粒用清水冲洗干净,并放入盐酸与水体积比为1:1的盐酸溶液中浸泡2h,水洗后放入150g/L的磷酸三钠溶液中浸泡3min,之后水洗得到表面活性化处理的氧化锆。

[0031] 称取硫酸镍、柠檬酸、柠檬酸钠、亚磷酸、钨酸钠、同上述经表面活性化处理的氧化锆,加入到去离子水中,制得电镀液。电镀液组成为:硫酸镍100g/L、柠檬酸60g/L、柠檬酸钠100g/L、亚磷酸45g/L、钨酸钠100g/L、氧化锆12g/L,余量为水。

[0032] 取钻杆,对其内壁进行电镀防腐处理,电镀过程包括如下步骤:

[0033] 高温除油→上工装→内壁除锈→更换工装→流动除油→流动水洗→流动酸洗→流动水洗→流动中和→装阳极→流动水洗→流动活化→流动水洗→复合电镀→流动水洗→下挂→除氢处理→包装。

[0034] 各步骤的具体操作如下:

[0035] 1、高温除油:钻杆丝扣和内壁粘有大量的丝扣油、防锈油等大量的油污,经过380℃高温处理使油污炭化,提高镀层结合能力。

[0036] 2、内壁除锈:采用内喷砂除锈,确保除锈等级达到GB/T 8923.1规定的Sa 21/2~3级的要求。

[0037] 3、流动除油:将内除锈处理的钻杆置于浓度为65g/L的氢氧化钠、25g/L的碳酸钠溶液中内循环流动,温度50℃,时间20min。

[0038] 4、流动水洗:将除油过的钻杆置于自来水中内循环流动。

[0039] 5、流动酸洗:将水洗过的钻杆置于质量分数为10%的硫酸溶液与20%的盐酸溶液中内循环流动,时间10min。

[0040] 6、流动中和:将酸洗过的钻杆置于浓度为50g/L的磷酸三钠,20g/L酒石酸钾钠溶液中内循环流动,时间3min。

[0041] 7、装阳极:根据钻杆内径尺寸设计使用导电均匀的12长不溶性圆柱形阳极。穿入

钻杆内部。

[0042] 8、流动活化：将装好阳极的钻杆置于质量分数为5%的硫酸溶液中内循环流动，时间180s。

[0043] 9、复合电镀：电镀过程包括两个阶段，分别镀得第一镀层以及第二镀层：第一层镀层为半光亮镍镀层，其镀液包含300g/L硫酸镍，50g/L硼酸。以直流整流器开通5A/dm²的电流密度进行电镀，电镀温度为50℃，电镀时间为50min，镀层厚度为16μm。第二层镀层为镍钨磷镀层，镀液为前述合成的电镀液。以7A/dm²的电流密度进行电镀，电镀温度为65℃，pH值2，电镀时间为40min，镀层厚度为20μm。电镀过程中开启超声波分散，超声波分散频率为20HZ，分散时间为10min。

[0044] 10、除氢处理：经过温度为240℃除氢处理，时间为2h，通过高温除氢。得到电镀后钻杆，镀层均匀。

[0045] 实施例2

[0046] 取30~50nm氧化锆颗粒用清水冲洗干净，并放入盐酸与水体积比为1:2的盐酸溶液中浸泡1h，水洗后放入100g/L的磷酸钠溶液中浸泡2min，之后水洗得到表面活性化处理的氧化锆。

[0047] 称取硫酸镍、柠檬酸、柠檬酸钠、亚磷酸、钨酸钠、同上述经表面活性化处理的氧化锆，加入到去离子水中，制得电镀液。电镀液组成为：硫酸镍300g/L、柠檬酸6g/L、柠檬酸钠15g/L、亚磷酸7g/L、钨酸钠100g/L、氧化锆5g/L，余量为水。

[0048] 取钻杆，对其内壁进行电镀防腐处理，电镀过程包括如下步骤：

[0049] 高温除油→上工装→内壁除锈→更换工装→流动除油→流动水洗→流动酸洗→流动水洗→流动中和→装阳极→流动水洗→流动活化→流动水洗→复合电镀→流动水洗→下挂→除氢处理→包装。

[0050] 各步骤的具体操作如下：

[0051] 1、高温除油：钻杆丝扣和内壁粘有大量的丝扣油、防锈油等大量的油污，经过450℃高温处理使油污炭化，提高镀层结合能力。

[0052] 2、内壁除锈：采用内喷砂除锈，确保除锈等级达到GB/T 8923.1规定的Sa 21/2~3级的要求。

[0053] 3、流动除油：将内除锈处理的钻杆置于浓度为45g/L的氢氧化钠、30g/L的碳酸钠溶液中内循环流动，温度80℃，时间10min。

[0054] 4、流动水洗：将除油过的钻杆置于自来水中内循环流动。

[0055] 5、流动酸洗：将水洗过的钻杆置于质量分数为15%的硫酸溶液与15%的盐酸溶液中内循环流动，时间15min。

[0056] 6、流动中和：将酸洗过的钻杆置于浓度为20g/L的磷酸三钠，30g/L酒石酸钾钠溶液中内循环流动，时间5min。

[0057] 7、装阳极：根据钻杆内径尺寸设计使用导电均匀的12长不溶性圆柱形阳极。穿入钻杆内部。

[0058] 8、流动活化：将装好阳极的钻杆置于质量分数为10%的硫酸溶液中内循环流动，时间65s。

[0059] 9、复合电镀：电镀过程包括两个阶段，分别镀得第一镀层以及第二镀层：第一层镀

层为半光亮镍镀层,其镀液包含200g/L硫酸镍,80g/L硼酸。以直流整流器开通 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电镀,电镀温度为 60°C ,电镀时间为60min,镀层厚度为 $8\mu\text{m}$ 。第二层镀层为镍钨磷镀层,镀液为前述合成的电镀液。以 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电镀,电镀温度为 55°C ,pH值3,电镀时间为60min,镀层厚度为 $28\mu\text{m}$ 。电镀过程中开启超声波分散,超声波分散频率为30HZ,分散时间为10min。

[0060] 10、除氢处理:经过温度为 280°C 除氢处理,时间为2h,通过高温除氢。得到电镀后钻杆,镀层均匀。

[0061] 实施例3

[0062] 取30~50nm氧化锆颗粒用清水冲洗干净,并放入盐酸与水1:1的盐酸溶液中浸泡3h,水洗后放入120g/L的过磷酸钠溶液中浸泡2min,之后水洗得到表面活性化处理的氧化锆。

[0063] 称取硫酸镍、柠檬酸、柠檬酸钠、亚磷酸、钨酸钠、同上述经表面活性化处理的氧化锆,加入到去离子水中,制得电镀液。电镀液组成为:硫酸镍200g/L、柠檬酸30g/L、柠檬酸钠60g/L、亚磷酸25g/L、钨酸钠40g/L、氧化锆8g/L,余量为水。

[0064] 取钻杆,对其内壁进行电镀防腐处理,电镀过程包括如下步骤:

[0065] 高温除油→上工装→内壁除锈→更换工装→流动除油→流动水洗→流动酸洗→流动水洗→流动中和→装阳极→流动水洗→流动活化→流动水洗→复合电镀→流动水洗→下挂→除氢处理→包装。

[0066] 各步骤的具体操作如下:

[0067] 1、高温除油:钻杆丝扣和内壁粘有大量的丝扣油、防锈油等大量的油污,经过 400°C 高温处理使油污炭化,提高镀层结合能力。

[0068] 2、内壁除锈:采用内喷砂除锈,确保除锈等级达到GB/T 8923.1规定的Sa 21/2~3级的要求。

[0069] 3、流动除油:将内除锈处理的钻杆置于浓度为40g/L的氢氧化钠、50g/L的碳酸钠溶液中内循环流动,温度 65°C ,时间15min。

[0070] 4、流动水洗:将除油过的钻杆置于自来水中内循环流动。

[0071] 5、流动酸洗:将水洗过的钻杆置于质量分数为12%的硫酸溶液与18%的盐酸溶液中内循环流动,时间20min。

[0072] 6、流动中和:将酸洗过的钻杆置于浓度为30g/L的磷酸三钠,10g/L酒石酸钾钠溶液中内循环流动,时间4min。

[0073] 7、装阳极:根据钻杆内径尺寸设计使用导电均匀的12长不溶性圆柱形阳极。穿入钻杆内部。

[0074] 8、流动活化:将装好阳极的钻杆置于质量分数为20%的硫酸溶液中内循环流动,时间80s。

[0075] 9、复合电镀:电镀过程包括两个阶段,分别镀得第一镀层以及第二镀层:第一层镀层为半光亮镍镀层,其镀液包含400g/L硫酸镍,25g/L硼酸。以直流整流器开通 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电镀,电镀温度为 70°C ,电镀时间为60min,镀层厚度为 $25\mu\text{m}$ 。第二层镀层为镍钨磷镀层,镀液为前述合成的电镀液。以 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行电镀,电镀温度为 80°C ,pH值2,电镀时间为20min,镀层厚度为 $18\mu\text{m}$ 。电镀过程中开启超声波分散,超声波分散频率为

25HZ,分散时间为15min。

[0076] 10、除氢处理:经过温度为300℃除氢处理,时间为3h,通过高温除氢。得到电镀后钴杆,镀层均匀。

[0077] 实施例4

[0078] 取30~50nm氧化锆颗粒用清水冲洗干净,并放入盐酸与水体积比为1:1的盐酸溶液中浸泡1.5h,水洗后放入120g/L的磷酸三钠溶液中浸泡3min,之后水洗得到表面活性化处理的氧化锆。

[0079] 称取硫酸镍、柠檬酸、柠檬酸钠、亚磷酸、钨酸钠、同上述经表面活性化处理的氧化锆,加入到去离子水中,制得电镀液。电镀液组成为:硫酸镍400g/L、柠檬酸20g/L、柠檬酸钠80g/L、亚磷酸40g/L、钨酸钠65g/L、氧化锆10g/L,余量为水。

[0080] 取钴杆,对其内壁进行电镀防腐处理,电镀过程包括如下步骤:

[0081] 高温除油→上工装→内壁除锈→更换工装→流动除油→流动水洗→流动酸洗→流动水洗→流动中和→装阳极→流动水洗→流动活化→流动水洗→复合电镀→流动水洗→下挂→除氢处理→包装。

[0082] 各步骤的具体操作如下:

[0083] 1、高温除油:钴杆丝扣和内壁粘有大量的丝扣油、防锈油等大量的油污,经过360℃高温处理使油污炭化,提高镀层结合能力。

[0084] 2、内壁除锈:采用内喷砂除锈,确保除锈等级达到GB/T 8923.1规定的Sa 21/2~3级的要求。

[0085] 3、流动除油:将内除锈处理的钴杆置于浓度为60g/L的氢氧化钠、35g/L的碳酸钠溶液中内循环流动,温度70℃,时间12min。

[0086] 4、流动水洗:将除油过的钴杆置于自来水中内循环流动。

[0087] 5、流动酸洗:将水洗过的钴杆置于质量分数为15%的硫酸溶液与10%的盐酸溶液中内循环流动,时间18min。

[0088] 6、流动中和:将酸洗过的钴杆置于浓度为40g/L的磷酸三钠,20g/L酒石酸钾钠溶液中内循环流动,时间2min。

[0089] 7、装阳极:根据钴杆内径尺寸设计使用导电均匀的12长不溶性圆柱形阳极。穿入钴杆内部。

[0090] 8、流动活化:将装好阳极的钴杆置于质量分数为15%的硫酸溶液中内循环流动,时间150s。

[0091] 9、复合电镀:电镀过程包括两个阶段,分别镀得第一镀层以及第二镀层:第一层镀层为半光亮镍镀层,其镀液包含300g/L硫酸镍,60g/L硼酸。以直流整流器开通6A/dm²的电流密度进行电镀,电镀温度为45℃,电镀时间为50min,镀层厚度为20μm。第二层镀层为镍钨磷镀层,镀液为前述合成的电镀液。以8A/dm²的电流密度进行电镀,电镀温度为75℃,pH值2,电镀时间为50min,镀层厚度为22μm。电镀过程中开启超声波分散,超声波分散频率为20HZ,分散时间为10min。

[0092] 10、除氢处理:经过温度为260℃除氢处理,时间为2h,通过高温除氢。得到电镀后钴杆,镀层均匀。

[0093] 对比例1

[0094] 同实施例1,区别在于氧化锆未经表面活性化处理。

[0095] 对比例2

[0096] 同实施例1,区别在于在复合电镀的第二阶段电镀液中未添加氧化锆。

[0097] 测试例1

[0098] 测试实施例1-4和对比例1、2制备的钻杆,采用标准GB5270-85进行附着强度测试;碱性环境下饱和浓盐水(NaCl)中120℃、4MPa空气下测试腐蚀速率;采用ASTM B117进行240h的连续中性盐雾腐蚀试验。

[0099] 表1实施例1-4和对比例1、2的电镀层的性质及形态

[0100]		外观情况	附着力	腐蚀速率 (mm/a)	中性盐雾箱240h
	实施例1	无漏点	A	0.0112	无腐蚀
[0101]	实施例2	无漏点	A	0.0097	无腐蚀
	实施例3	无漏点	A	0.0120	无腐蚀
	实施例4	无漏点	A	0.0096	无腐蚀
	对比例1	有少量漏点,有开裂、脱落现象	B	0.1985	局部腐蚀
	对比例2	有大量漏点	B	0.3764	腐蚀严重

[0102] 由表1的数据可知:本发明钻杆的电镀层,具有优良的耐酸碱腐蚀性能,对酸、碱呈惰性,尤其是在碱性环境下饱和浓盐水中。电镀层附着力强,不容易被剥落、开裂或碎裂,且无漏点。