

Developments in Surface Contamination
and Cleaning

Vol.6

Method of Cleaning and Cleanliness Verification

表面清洗新技术

[美] 雷吉维·科里 (R. Kohli) 主编
卡什米里·拉尔·米塔尔 (K. L. Mittal)
崔正刚 宋冰蕾 裴晓梅 译



化学工业出版社

Developments in Surface Contamination
and Cleaning

Vol.6

Method of Cleaning and Cleanliness Verification

表面清洗新技术

[美] 雷吉维·科里 (R. Kohli) 主编
卡什米里·拉尔·米塔尔 (K. L. Mittal)
崔正刚 宋冰蕾 裴晓梅 译



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细阐述了一系列新的清洗技术,按专题分为离子液体清洗、微乳液清洗、双流体喷雾清洗和微生物清洗等,每个专题都对表面污染物的影响、表征与清除进行了详细的论述。另外,随着科技的发展,对表面清洁度的要求越来越高,书中专门列有一章介绍大表面的清洁度检验方法。这些新型清洗技术有别于传统的清洗剂清洗技术,除了应用于传统的工业清洗和家用清洗外,还能应用于高精密仪器设备的清洗、半导体晶片和集成电路的清洗、艺术品及建筑物的清洗、微生物的去除以及土壤修复等。

本书对从事清洗研究和应用的科技人员和相关工程技术人员有很好的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

表面清洗新技术/[美]雷吉维·科里(R. Kohli),卡什米里·拉尔·米塔尔(K. L. Mittal)主编;崔正刚,宋冰蕾,裴晓梅译. —北京:化学工业出版社,2017.10

书名原文: Developments in Surface Contamination and Cleaning. Vol.6: Method of Cleaning and Cleanliness Verification
ISBN 978-7-122-30430-8

I. ①表… II. ①雷… ②卡… ③崔… ④宋… ⑤裴… III. ①表面-清洗-技术 IV. ①TB4

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第195747号

Developments in Surface Contamination and Cleaning. Vol.6: Method of Cleaning and Cleanliness Verification, 1st edition/by R. Kohli and K. L. Mittal
ISBN: 978-1-4377-7879-3

Copyright © 2013 by Elsevier Inc. All rights reserved. With the exception of chapter 3, copyright owned by James T. Snow, Masanobu Sato, and Takayoshi Tanaka
Authorized translation from the English language edition published by Elsevier Inc.

本书中文简体字版由 Elsevier Inc. 授权化学工业出版社独家出版发行。

本版本仅限在中国内地(不包括中国台湾地区和香港、澳门特别行政区)销售,不得销往中国以外的其他地区。未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2017-1565

责任编辑: 李晓红
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 向 东
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装: 三河市航远印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张12 彩插1 字数192千字
2018年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

译 序

2016 年初, 化学工业出版社的李晓红编辑打算出版 “Developments in Surface Contamination and Cleaning. Vol 6: Method of Cleaning and Cleanliness Verification” 的中译本, 征求本人的意见并希望本人推荐合适的译者。本人在浏览了这本著作之后, 顿觉豁然开朗, 爱不释手, 因为它打开了一扇门, 展示了常规洗涤剂/清洗技术之外的更为广阔而新颖的清洗技术和相关科学。由于本人及团队成员多年来一直从事表面活性剂/洗涤剂方面的教学和研究工作, 为此本人决定和团队成员一起完成这本书的翻译, 书名定为《表面清洗新技术》。

此书是基于大量原始文献编辑而成的专著, 虽然是一个系列丛书中的一卷, 但有其独立性。依次介绍了离子液体清洗技术、微乳液清洗技术、双流体喷雾技术和微生物清洗技术, 最后介绍了清洁度检验方法。本书英文版的主编和编写者都是相关领域的国际知名科学家。他们紧跟时代的发展, 向我们展示了清洗领域最新的发展成就。其中一些清洗技术因高新技术如航空航天、半导体和芯片技术、纳米技术的发展应运而生, 另一些技术则基于当前蓬勃发展的新技术如离子液体和生物技术。因此本书是一本创新成果的汇编, 对从事清洗研究和应用的科技人员和相关工程技术人员有重要的参考价值。

本书由江南大学化学与材料工程学院崔正刚及其团队成员宋冰蕾、裴晓梅共同翻译完成, 其中第 1 章宋冰蕾译, 第 2 章和第 3 章崔正刚译, 第 4 章和第 5 章裴晓梅译, 全书由崔正刚统稿审校后定稿。部分研究生和本科生参加了本书的初译, 他们是郑绕君、刘凯鸿、林琪、胡昕、张群、李文凯、陈景晶、席哲、覃小雨等, 在此对他们表示衷心的感谢。

限于译者的水平, 书中不足之处在所难免, 欢迎读者批评指正。

崔正刚

2017 年 8 月 30 日

前 言

《表面污染与清洗进展》“Developments in Surface Contamination and Cleaning”丛书设定了如下目标，即为人们了解膜状和颗粒状表面污染物的行为连续提供最前沿的关键视角。前五卷分别在 2008 年、2010 年、2011 年、2012 年和 2013 年出版，专门论述了污染物的基本性质、污染物的测试与表征方法以及去除污染物的技术等。本书是该丛书的第六卷。

在本书的各个章节中，相关主题方面的专家提供了有关清洗和清洗表征方面的最新综述。

离子液体 (IL) 和低共熔溶剂 (DES) 是一类新型的低熔点材料，因具有独特的性能使它们在清洗领域很有吸引力。Rajiv Kohli 在其撰写的第 1 章中讨论了这些溶剂的特性，包括这些溶剂对很多污染物的高溶解度、热稳定性、化学稳定性、低熔点（甚至低于 273 K）、非常低的挥发性以及高电导率等。离子液体溶剂确实也存在不少缺点，例如成本高、合成复杂、重复利用时需要纯化以及许多配方具有高毒性和难以生物降解等。目前已经开发出一些能够克服其中部分缺陷的 DES 配方。最近，离子液体和 DES 已被建议应用于清洗领域，并且已经被证明有效，尽管许多结果仍属于实验室阶段。应用范围包括刷洗去除微小污染物，清洗半导体晶片和集成电路，精密清洗航空航天部件，清除金属表面氧化垢，金属的电抛光，去除微生物，清洁艺术品，清洗油气开采过程中的井筒，土壤清污以及清洗各种消费品等。

Lirio Quintero 和 Norman F. Carnahan 概述了微乳液在清洗领域的应用。微乳液的独特性质（对油的高增溶性、低界面张力和自发形成）使它们在各种各样的清洗应用中表现出吸引力。微乳液已在工业清洗和家用清洗中获得应用。这些应用包括家庭和工业洗衣废水处理，受到污染的土壤、纤维和纺织品、壁画、绘画、纪念碑和建筑物等的清洗，以及在石油和天然气工业中的各种应用。

随着设备结构的减小、新材料和具有三维结构特征设备的出现，清洗工艺正在受到不断的挑战。在清除“杀手”颗粒瑕疵时，必须保证不破坏脆弱的材料结构、清洗所致的材料损失基本为零以及不使表面粗糙化。由 James T.

Snow, Masanobu Sato 和 Takayoshi Tanaka 共同撰写的第3章讨论了双流体喷雾清洗技术,这一技术在清除不同表面上的颗粒污染物方面极具应用价值。利用双流体喷雾中液滴的冲击力清除颗粒污染物,被证明是一种高效而无损害的半导体晶片清洗技术。喷嘴分别可以控制液滴的直径和速度,以提供最佳的液滴能量。这一方式不仅提高了清洗效率,而且降低了由于液滴尺寸和速度的变化而导致被清洗部件损坏的可能性。

由 Rajiv Kohli 撰写的另一章(第4章)是有关微生物清洗的综述,即利用自然生成的微生物从不同类型的表面去除各种各样的污染物。与传统的溶剂清洗法相比,微生物清洗已经被证明是一种有效的替代方法。这种方法是基于微生物对烃类化合物具有亲和性,能够消解这类化合物,并将其分解成无害的二氧化碳、水和可溶性脂肪酸。这些微生物是非致病性的,处理和处置时是安全的。这一工艺是环境友好的,比溶剂清洗更经济,但不适用于高精密度的清洗。典型的应用包括:零部件清洗,从混凝土和地板表面清除油和油脂,从生产设备、医院、餐厅、食品加工厂以及一些类似场所的排水沟和隔油池中清除油脂,文物和建筑物的清洗,卫生设施的清洗和杀菌,伤口清创,油田控制硫酸盐还原菌,汞的生物回收,以及家庭和公共机构的清洗等。

清洁度检验在航空航天、生物医学和半导体制造等很多工业过程中正变得越来越重要。Darren L. Williams 和 Trisha M. O'Bryon 考察了躺滴法测定接触角在表面能测定和清洁度检验方面的实用性。他们总结了能够选用的方法、商品化仪器、相关专利以及最前沿的与接触角测量有关的文献。在此基础上他们又叙述了改进的接触角测量技术在大型表面测量中的应用,包括这些变化给测量准确度和测量精密度带来的影响,并提出了相应的校正方法,包括使用可以模拟躺滴大小和形状的标准参照物。这些验证工具与改进的接触角测量技术的结合满足了不断增长的能够自动化进行的清洁度检验方法的需求。

关于表面污染物的影响、表征及去除技术领域的现状和最新进展,本书的内容提供了有价值的信息。本书对于在政府、学术和工业领域从事研究开发、制造、工艺及质量控制的行业人员有重要价值,对于制定微电子学、航空航天、光学、静电印刷、接缝(黏合)剂和其它工业领域的采购规范有借鉴作用。

在此我们由衷地感谢本书的所有作者对本书的贡献以及他们的热情和合作精神。真诚地感谢出版商 F. Hellwig 和 M. Deans 对这一系列特别是本卷一

如既往的支持。感谢 Elsevier 的 R. Corbani 和相关编辑人员对本书的出版提供的巨大帮助。我们还要感谢约翰逊航天中心 STI 图书馆的工作人员，他们在快速查找和确定模糊参考资料方面作出了努力。

Rajiv Kohli

Houston, Texas, USA

Kash Mittal

Hopewell Junction, New York, USA

主编简介



Rajiv Kohli 教授是美国航空航天公司在污染物颗粒行为、表面清洁和污染物控制方面的首席专家。在美国国家航空航天局休斯顿约翰逊航天中心（得克萨斯州），他为地面、载人航天飞船及无人驾驶飞船的硬件设备提供有关污染物控制方面的技术支持。他的研究方向包括颗粒的行为、精密清洗、溶液和表面化学、先进材料和化学热力学等。Kohli 博士参与开发了用于核工业的溶剂型清洗技术，并且他还研发了一种新型的微摩擦系统，广泛用于很多工业过程中的精密清洗和微处理过程。他是《表面污染和清洗技术进展》丛书的主编。在此之前，他还是《宇宙空间的商业化利用：框架条件的国际对比》（Commercial Utilization of Space: An international Comparison of Framework Conditions）一书的合作作者。Kohli 博士已经发表了二百多篇技术论文、文章和报告，内容涉及精密清洗、先进材料、化学热力学、材料的环境降解和新兴技术的技术经济评估等。由于在美国国家航空航天局航天飞机重返飞行计划中的贡献，Kohli 博士最近被授予该机构的最高奖项之一的公共服务勋章。



Kashmiri Lal Mittal (又称 Kash Mittal) 博士于 1972—1994 年期间在 IBM 工作。近年来他在表面污染与清洗及黏附科学与技术领域从事教学和咨询工作。他是 2013 年出版的《黏附和黏合剂评述》(Review of Adhension and adhensive)杂志的创始编辑。1987 年他与人合作创刊了《黏附科学与技术杂志》(Journal of Adhension Science and Technology), 并且担任该期刊的主编直到 2012 年 4 月。Mittal 博士组织编辑出版了 110 多本书籍, 其中许多书籍涉及表面的污染和清洗。1995 年, 在他五十岁生日时, 世界黏附剂委员会在其组织的阿姆斯特丹第一届国际黏附力科技会议上表彰了他的贡献和成就。为了表彰他在胶体与界面化学领域的广泛工作和突出贡献, 2002 年设立了以他的名字命名的“Kash Mittal 奖”。在他众多的奖项中, 包括 2003 年在波兰卢布林被 Maria Curie-Sklodowska 大学授予荣誉博士称号。2010 年, 在其编辑的第 100 本书出版之际, Mittal 博士同时受到了黏附剂和表面活性剂两个委员会的表彰。

撰稿人

Norman F. Carnahan, Carnahan Corporation, PO Box 42281, Houston, TX 77242, USA

Rajiv Kohli, The Aerospace Corporation, 2525 Bay Area Boulevard, Suite 600, Houston, TX 77058-1556, USA

Trisha M. O'Bryon, Sam Houston State University, Department of Chemistry, Huntsville, TX 77340-2117, USA

Lirio Quintero, Baker Hughes, 2001 Rankin Road, Houston, TX 77073, USA

Masanobu Sato, Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd., Takamiya-cho 480-1, Hikone, Shiga 522-0292, Japan

James T. Snow, DNS Electronics, 2315 Luna Road, Suite 120, Carrollton, TX 75006, USA

Takayoshi Tanaka, Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd., Takamiya-cho 480-1, Hikone, Shiga 522-0292, Japan

Darren L. Williams, Sam Houston State University, Department of Chemistry, Huntsville, TX 77340-2117, USA

目录

CONTENTS

第 1 章 用离子液体去除表面污染物	001
1.1 引言	002
1.2 表面清洁度等级	003
1.3 离子液体	004
1.3.1 背景	004
1.3.2 缩写和术语	006
1.3.3 基本特性	008
1.3.4 热力学性质	012
1.3.5 挥发性	015
1.3.6 影响溶解性的因素	015
1.3.7 热力学性质的建模和预测	016
1.3.8 黏度	017
1.3.9 电导率和高真空分析应用	020
1.3.10 毒性问题	021
1.3.11 数据汇编	023
1.3.12 深共熔溶剂	024
1.4 用离子液体进行清洗的原理	026
1.4.1 基本原理	026
1.4.2 成本因素	027
1.5 离子液体清洗的优缺点	028
1.5.1 优点	029
1.5.2 缺点	029
1.6 应用	030
1.6.1 半导体的清洗	030
1.6.2 刷洗	031
1.6.3 机器零件的清洗	032
1.6.4 电抛光	034

1.6.5	使用离子液体和超临界气体的清洗	034
1.6.6	含油沙粒和颗粒类物质的清洗	035
1.6.7	有害物质的净化	035
1.6.8	微生物污染	035
1.6.9	原位清洗	036
1.6.10	艺术品的清洗	036
1.6.11	工业应用	037
1.6.12	消费品方面的应用	039
1.7	小结	040
	参考文献	040

第 2 章	微乳液清洁法	063
2.1	引言	064
2.2	微乳液的类型、配方和性质	064
2.2.1	配方	064
2.2.2	微乳液的性能	071
2.2.2.1	增溶	071
2.2.2.2	界面张力	072
2.2.2.3	接触角和润湿性	073
2.3	表面清洁的基本过程及原理	074
2.4	用微乳液清洁表面和去除污染物	077
2.5	微乳液清洁剂的设计和评价方法	078
2.6	微乳液清洁的应用	079
2.6.1	清洗油污染的钻屑	080
2.6.2	油基钻井液转换成水基钻井液时钻井孔的清洁	082
2.6.3	油气井井筒附近的清洗	084
2.6.3.1	裸眼完井中去除油基流体滤饼	085
2.6.3.2	套管井完井中消除地层损害	088
2.6.4	其它清洗方面的应用	089
2.6.4.1	废水的清洁和微乳液泡沫浮选	089
2.6.4.2	微乳液清洗受污染的土壤和地下水	090
2.6.4.3	微乳液清洁纺织用品	091
2.6.4.4	使用非水溶剂的微乳液清洗	092

2.6.4.5	微乳液清洗建筑物外部	092
2.6.4.6	微乳液清洗壁画和艺术作品	092
2.6.4.7	微乳液清洗原油油藏	093
2.6.4.8	微乳液清洗页岩和其它岩层中的压裂凝胶	094
2.7	总结与展望	094
	参考文献	095
第3章	双流体喷雾技术清除固体微粒	101
3.1	引言	102
3.2	颗粒与黏附力	103
3.3	清洗工艺窗口	103
3.3.1	理论预测	104
3.3.2	实验研究	107
3.4	颗粒去除技术概况	109
3.5	双流体喷雾清洗	110
3.5.1	系统描述	110
3.5.2	液滴冲击能量	111
3.5.2.1	冲击固体表面	111
3.5.2.2	皇冠的形成	112
3.5.2.3	冲击液体膜	113
3.6	双流体喷雾进展	115
3.7	先进喷雾技术开发	120
3.7.1	喷头的开发	120
3.7.2	液滴能量密度	121
3.7.3	致损阈值	122
3.8	总结和展望	126
	参考文献	127
第4章	利用微生物清除表面污染物	133
4.1	引言	134
4.2	表面污染和清洁度等级	134
4.3	背景	134
4.4	微生物清洗原理	136

4.5	清洗系统	137
4.5.1	零件清洗机	137
4.5.2	清洗溶液和微生物成分	138
4.5.3	微生物的应用	139
4.5.4	污染物的种类	139
4.5.5	基质的种类	140
4.5.6	零件清洗	140
4.5.7	成本	142
4.6	微生物清洗的优点和缺点	143
4.6.1	优点	143
4.6.2	缺点	144
4.7	应用	144
4.7.1	零件清洗	145
4.7.2	去除油脂	145
4.7.3	油田硫酸盐还原菌	146
4.7.4	细菌的表征和表面清洁度的监测	146
4.7.5	汞的生物去除	147
4.7.6	伤口清创	147
4.7.7	消毒和清洗	147
4.7.8	历史艺术品与建筑物的清洗	148
4.7.9	家庭和机构应用	149
4.8	小结	150
	参考文献	150
第 5 章	大型表面清洁度检验——确立对接触角技术的信心	157
5.1	背景	158
5.1.1	范围	158
5.1.2	表面清洁度和表面能	158
5.2	方法介绍	161
5.2.1	传统和新型数字化接触角技术	161
5.2.1.1	侧面方法（半角、液滴形状分析和蛇形法）	162
5.2.1.2	一种新型的数字化自上而下法	164
5.2.1.3	反射角法	165

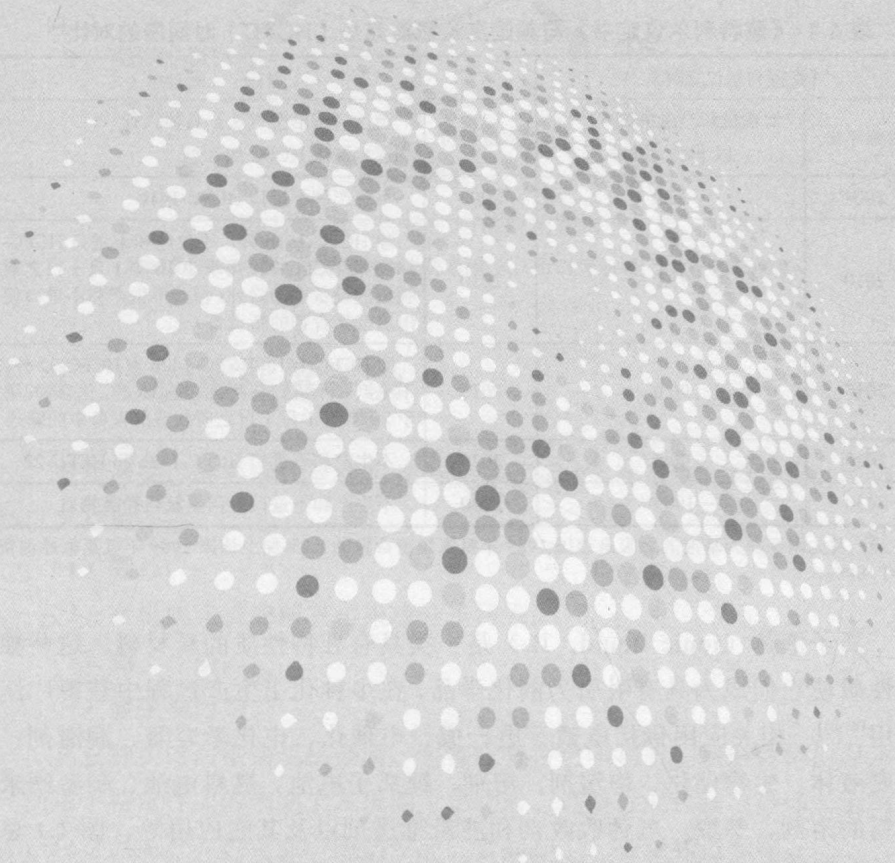
5.2.2	文献或工业领域建议的标准参照物	166
5.2.3	标准参照物材料	167
5.3	优点和缺点	168
5.3.1	人员培训	168
5.3.2	方法比较	169
5.4	结果	169
5.4.1	成像选择举例	169
5.4.2	性能比较举例	170
5.4.3	人员培训举例	170
5.4.4	方法比较举例	170
5.5	应用	172
5.6	未来发展	172
	参考文献	173
	索引	177

001

第1章

用离子液体去除表面污染物

Rajiv Kohli



1.1 引言

传统的溶剂，如氯化化合物、氢氯氟烃（HCFC）、三氯乙烷以及其它消耗臭氧层的溶剂（ODC），通常应用于各类工业和精密清洗过程中。这些溶剂中，许多被认为是对环境有害的^[1,2]。出于对臭氧层破坏、全球变暖和空气污染等环境问题的关注，目前已经出台了新的法规和强制要求来减少这些溶剂的使用。事实上，依照如表 1.1 所示^[3]的《蒙特利尔议定书》的相关条款，在美国有一个具体的时间表来逐步淘汰氢氯氟烃的生产和消费。通过寻找可以取代这些溶剂的清洁方法，人们研发了各种替代清洁所用的物质和技术。

表 1.1 《蒙特利尔议定书》与美国淘汰氢氯氟烃（HCFC）时间表的对比^[3]

《蒙特利尔议定书》		美国	
实施年份	消费量和产量的减小 ^① /％ 以上限为基准	实施年份	通过《清洁空气法》具体执行 逐步淘汰 HCFC 的计划
2004	35.0	2003	不生产和不进口 HCFC-141b
2010	75.0	2010	除 HCFC-141b 外，不生产和不进口 HCFC-142b 和 HCFC-22，用于 2010 年 1 月 1 日之前制造的设备中的除外（因此不生产和不进口使用这些化合物的新设备）
2015	90.0	2015	除 HCFC-141b, HCFC-142b 和 HCFC-22 外，不生产和不进口任何其它的 HCFC 化合物，用于 2020 年 1 月 1 日之前制造的设备中的除外
2020	99.5	2020	不生产和不进口 HCFC-142b 和 HCFC-22
2030	100.0	2030	不生产和不进口任何氯氟代烃类物质

① 发达国家作为基准的上限是该国 1989 年氯氟烃消费量的 2.8%加上该国 1989 年氢氯氟烃消费量的 100%。

离子液体（ionic liquid, IL）是一类具有独特性质的新材料，这些独特性质使它们成为具有吸引力的化学品，在多种化工生产过程中获得广泛应用^[4-49]。相关应用包括电镀、电合成、电催化、电化学容器、润滑剂、防腐液体、生物催化、增塑剂、溶剂、锂离子电池、燃料电池、制备纳米材料的溶剂、萃取、气体吸收剂和能量推进剂以及其它应用等。图 1.1 总结了离子液体的重要性质和当前及潜在的应用领域。近来，离子液体已经被提议和证明能用于清洁领域。本章将重点关注离子液体在清除表面污染物方面的进展。