

文章编号: 0253-4339(2013)01-0084-05
doi: 10.3969/j.issn.0253-4339.2013.01.084

Ni-P-PTFE化学复合镀层导热性能的研究

何凯龙¹ 陈颖² 钟天明³ 莫松平⁴

(广东工业大学材料与能源学院 广州 510006)

摘要 采用Ni-P-PTFE化学复合镀对铜管进行表面处理能有效减少污垢在换热表面上形成。然而,在实际应用上,复合镀层对铜管导热性能的影响是必须考虑的问题。实验利用热阻法对铜基Ni-P-PTFE复合镀层的导热系数进行测量,并利用Wilson plot方法处理数据最终得到Ni-P-PTFE复合镀层的导热系数。分析了镀层各组份镍(Ni),聚四氟乙烯(PTFE),碳(C),磷(P)的质量分数对其导热性能的影响规律。结果表明, Ni-P-PTFE复合镀层的导热系数随PTFE和P的质量分数增大而降低,随C的质量分数增加而增大。当PTFE, C以及P的质量分数 $w(\text{PTFE})=1.76\%$, $w(\text{C})=3.82\%$ 和 $w(\text{P})=10.81\%$ 时,最大值为 $23.12 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。尽管复合镀层的导热系数不高,但由于其厚度很小,镀层产生的热阻仅为 $9.91 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-4} (\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$,所以复合镀层铜管仍保持很高的导热系数值 $314.88 \sim 357.55 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

关键词 导热性能;热阻测量法;Ni-P-PTFE化学复合镀层

中图分类号: TB333; TB61^{†1}

文献标识码: A

Investigation on Thermal Conductivity of Ni-P-PTFE Composite Coating on Copper Tubes

He Kailong¹ Chen Ying² Zhong Tianming³ Mo Songping⁴

(Faculty of Material and Energy Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract Copper tubes covered by Ni-P-PTFE composite coating can mitigate fouling adhesion on the heat exchange surface. However, the impact of composite coating on the thermal conduction of copper tubes should be considered. A thermal resistance method was utilized to measure the heat transfer coefficient of copper tubes with Ni-P-PTFE composite coatings. The thermal conductivities of these Ni-P-PTFE composite coatings were gained by means of Wilson plot in the end. The effects of Ni, PTFE, C and P contents were discussed on the thermal conductivity of Ni-P-PTFE composite coating. The results showed the thermal conductivity of these Ni-P-PTFE composite coatings were weakened by the increases of PTFE and P contents, but enhanced when the C content increased. It reached a peak value $23.12 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ when $w(\text{PTFE})=1.76\%$, $w(\text{C})=3.82\%$ and $w(\text{P})=10.81\%$, respectively. Although the thermal conductivities of the composite coatings were lower, their thermal resistances in the total heat transfer process were from 9.91×10^{-5} to $1.6 \times 10^{-4} (\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ due to their small thickness. Therefore, the tubes with Ni-P-PTFE composite coatings still kept high thermal conductivities $314.88 \sim 357.55 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

Keywords thermal conductivity; thermal resistance method; Ni-P-PTFE composite coating

热泵热水器的能效比高、放热速率快,传热性能优良。但易因水中钙离子受热释出,形成水垢积聚在冷凝盘管表面。水垢的导热系数很小(小于 $0.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$),远远小于铜的导热系数 $398 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,两者相差400倍以上。水垢的存在不但增大了传热热阻,降低了换热效率,还会降低换热器的寿命^[1-2]。换热器表面结垢问题已成为制约热泵热水器发展的一个技术性难题,现已有相关工作对污垢问题进行研究。周邦宁^[3]总结制冷设备中污垢系数对制冷能力影响的定量关系及新机器实验时应如何预测实际污垢系数对应用工况条件的修正,以获得最佳的制冷能力;卿德藩^[4]采用实验研究方法对扭

曲扁管与普通直管的传热、流动阻力和污垢特性进行了研究,得出了污垢状态下实验扭曲扁管的最佳工作区,以减低污垢对换热的影响。然而,换热器结垢问题还没得很好的解决。

采用低表面、高疏水性的材料聚四氟乙烯(PTFE)混合Ni-P合金粒子以共沉积的方式在铜管表面形成Ni-P-PTFE化学复合镀层,将该复合镀层铜管用于制作热泵冷凝器,则既能获得Ni-P合金的耐磨,耐腐蚀,高导热性,又能得到PTFE粒子的低表面能等性能^[5-7],可望减缓和阻止水垢的生成,维持高效的换热能力,保证系统稳定地运行。

对于Ni-P-PTFE化学复合镀在基体表面上的

沉积反应已有相关人员对其进行研究。Ming-Der Ger^[8]等人研究了表面活性剂全氟辛基磺酰季碘化物(FC-4)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对沉积过程以及镀层表面形貌的影响。Q.Zhao^[9-10]等人研究了温度、表面活性剂、pH值以及PTFE乳液浓度等工艺参数对化学复合镀的影响。在已完成的工作里^[11]，对化学复合镀的各个工艺对Ni-P-PTFE复合镀层的影响进行了研究；在阻垢实验中对比了铜和Ni-P-PTFE复合镀层表面的结垢量，证明Ni-P-PTFE镀层能有效地减少表面上污垢的形成。但在换热管应用上还必须考虑Ni-P-PTFE镀层的导热性能。Duncan M. Price^[12]等用差分扫描量热法测量PTFE材料及其玻璃纤维复合材料在恒定温度下的导热系数，其值为0.198~0.271W/(m·K)。故Ni-P-PTFE复合镀层会降低铜管的导热能力。在实验里以铜管作为基体进行Ni-P-PTFE化学复合镀实验导热性能的实验研究，分析不同镀层成分含量的镀层导热系数的变化规律。

1 实验方法

1.1 测试件的制备

将铜管(Φ8×1mm, 长度0.5m)作为Ni-P-PTFE化学复合镀的基体。化学复合镀的基础镀液配方为：硫酸镍25g/L, 次亚磷酸钠30g/L, 柠檬酸钠8g/L, 乳酸15mL/L, 醋酸钠15g/L。由于PTFE含量会影响到镀层的阻垢性能，在实验中以PTFE乳液浓度作为变量，制备8组不同的实验测试件，研究镀层成分变化时对导热系数的影响。工艺参数见表1。

表1 施镀工艺参数

Tab.1 Technological parameter on the Ni-P-PTFE coating

工艺参数	数值
CTAB/(g/L)	0.3
pH值	4.8
温度/℃	85
PTFE乳液/(mL/L)	5~19

1.2 镀层参数的测量

Ni-P-PTFE化学复合镀层的厚度用数显螺旋测微计(精度：±0.001mm)来测量。在施镀之前，用数显螺旋测微计测量铜管直径 d_2 ；施镀之后，测量镀层铜管的直径 d_3 ，镀层的厚度 H 由下式计算得出：

$$H = \frac{d_3 - d_2}{2} \quad (1)$$

而铜管的内径 d_1 则由游标卡尺(精度：±0.02mm)测量得出。

用附带能谱仪的ESEM: Quanta200环境扫描电子显微镜(加速电压2~30kV, 放大倍率20~200000, 分辨率60Å)测量Ni, P, C, PTFE等主要成分的含量。

1.3 Ni-P-PTFE化学复合镀层导热系数的测量

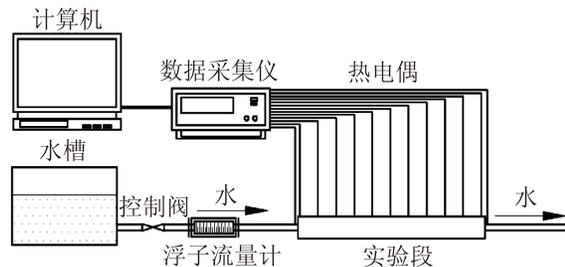


图1 导热系数测量装置

Fig.1 Measuring equipments of thermal conductivity

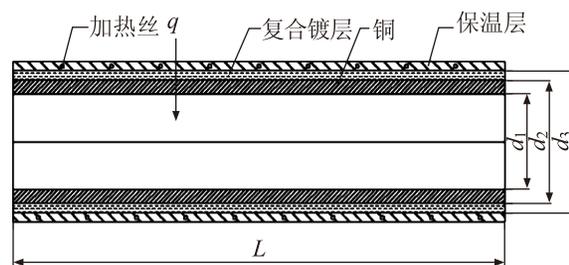


图2 测量试件截面图

Fig.2 Cutaway view of the test sample

实验中的Ni-P-PTFE化学复合镀层沉积在铜管曲面上，可采用类似于圆筒管壁一维稳态导热原理测量镀层的导热系数。在Ni-P-PTFE化学复合镀层铜管外壁提供一维稳定热流，管内以恒定流速的水流通过，计算系统的总热阻，分离铜管和复合镀层各自在总热阻的组成部分，最终得出Ni-P-PTFE化学复合镀层的导热系数。

图1所示为导热系数测量的实验装置。水通过控制阀后在Φ16mm的PVC管中流动，由浮子流量计(量程：2.5L/h~25L/h, 精度等级：2.5)测量水流量 G ，然后进入实验段。在实验中，每个镀层铜管将用7个不同的水流量(10, 12, 14, ..., 22L/h)进行测量。实验段见图2，镀层铜管表面由电加热丝(电阻：33Ω/m, 总长为3.3m)缠绕并在两端输入稳定电压(125V)提供一稳定的热流通过管壁加热在管内流动的水。在管壁上设置十个温度测量点，用T型热电偶(精度：±0.1℃)测量管壁温度 t_w ，同时

在水的进出口段设置两个热电偶，测量水的进出口水温 t_{f1} , t_{f2} 。镀层铜管缠上电加热丝后用保温棉包裹，并在保温层表面设置温度测量点以计算系统的热量损失。

2 实验数据处理

2.1 导热系数计算

流入管内的热量 Q 通过下式计算：

$$Q = \frac{U^2}{R} - Q_{\text{air}} - Q_b \quad (2)$$

式中： Q 为输入镀层铜管的热量，W； Q_{air} 为空气自然对流热损失，W； Q_b 为保温层蓄热量，W； U 为输入电压，V； R 为加热丝电阻， Ω 。

测得水的进出口温度 t_{f1} , t_{f2} 以及平均壁温 t_w 后，计算换热管的换热面积，由式(3)计算可得系统的总换热系数 K ：

$$K = \frac{Q}{A \cdot \Delta t_m} \quad (3)$$

$$\Delta t_m = (t_{f2} - t_{f1}) / \left(\ln \frac{t_w - t_{f1}}{t_w - t_{f2}} \right) \quad (4)$$

管内对流换热传热系数 h ：

$$h = \frac{\lambda_f}{d_1} Nu_f \quad (5)$$

经过测算管内水流量，保证各流量下水在层流状态(雷诺数 Re_f 约为600~1400)，在这样情况下，采用J.D. Taylor公式^[13]计算层流下的平均努塞尔数 Nu_f 则由式(6)来计算得出：

$$Nu_f = 1.86 \cdot \left(\frac{Re_f Pr_f}{l/d} \right)^{1/3} \left(\frac{\eta_f}{\eta_w} \right)^{0.14} \quad (6)$$

式中： η_f 为按平均水温计算的水动力粘度， $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ ； η_w 为按铜管壁温计算的水动力粘度， $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ 。

由热阻的计算公式可以得到，系统的总热阻可以由式子(7)来计算：

$$\frac{1}{K \cdot A} = \frac{1}{h \cdot A_i} + \frac{\ln(d_2/d_1)}{2\pi\lambda_{\text{copper}}l} + \frac{\ln(d_2/d_1)}{2\pi\lambda_{\text{coating}}l} \quad (7)$$

则Ni-P-PTFE化学复合镀层的导热系数为：

$$\lambda_{\text{coating}} = \frac{\ln(d_3/d_2)}{2 \cdot \pi \cdot l \left[\frac{1}{K \cdot A} - \frac{1}{h \cdot A_i} - \frac{\ln(d_2/d_1)}{2\pi\lambda_{\text{copper}}l} \right]} \quad (8)$$

2.2 实验误差分析

根据间接测量的误差传递原理，令 Δd_1 , Δd_2 , Δd_3 , Δh , ΔK 分别表示直接测量值 d_1 , d_2 , d_3 , h ,

K 的绝对误差，经计算，Ni-P-PTFE化学复合镀层导热系数 λ 镀层的最大相对误差为：

$$\left| \frac{\Delta \lambda_{\text{coating}}}{\lambda_{\text{coating}}} \right| = 5.37\% \quad \frac{\Delta \lambda_{\text{coating}}}{\lambda_{\text{coating}}} = 5.37\% \quad (9)$$

3 结果与讨论

3.1 PTFE浓度对化学复合镀层组分的影响

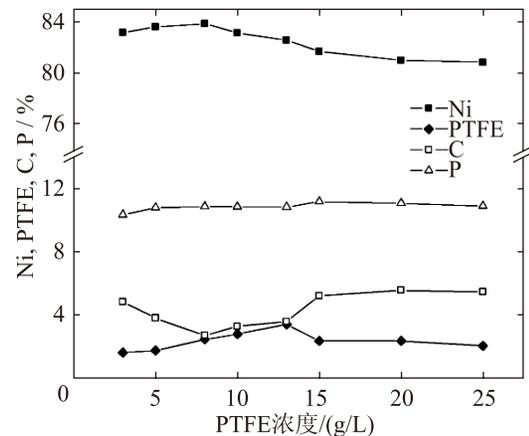


图3 镀液中PTFE含量对镀层成分的影响
Fig.3 Effect of PTFE concentration on Ni-P-PTFE composite coating

图3所示为化学复合镀层中Ni, PTFE, C, P四种元素含量随镀液中PTFE含量的变化曲线。镀液中PTFE乳液浓度开始增加时，更多的PTFE粒子被吸附到基体上，镀层中的PTFE含量逐渐增大。当镀液中PTFE乳液浓度为13mL/L时，镀层中的PTFE含量达到峰值 $w(\text{PTFE})=3.42\%$ 。然而，PTFE粒子的增多会减缓 Ni^{2+} 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 离子的扩散速度，阻碍Ni-P合金的共沉积，PTFE被Ni-P合金俘获的时间则被延长。所以PTFE乳液的浓度继续增大时，镀层中PTFE含量呈下降的趋势；由于Ni-P的共沉积受阻，镀层中Ni元素的含量随PTFE乳液浓度的增大而减小；P元素的含量在较小的范围里变化；镀层中C元素的含量则随PTFE乳液浓度的增大呈现先减小而后增大的趋势。

3.2 壁温对Ni-P-PTFE导热系数测量的影响

传入管内的热流量和镀层铜管换热面积一定，水流过试件时，管壁各点上的温度不同。在有限温度测量点的情况下，传热系数 K 的计算难免会发生偏差，进而影响导热系数的计算结果。

图4为Ni-P-PTFE化学复合镀层导热系数测量值在不同水流量下随平均壁温的变化曲线。在实验范围内，各试件导热系数的变化都不大，试件1的导热系数在23.16~27.66 W/(m·K)范围内变

化, 具有较好的导热性能; 试件3、试件6和试件7的导热系数较小, 分别在6.57~7.22W/(m·K), 8.08~9.23W/(m·K)和9.29~12.29W/(m·K)范围内变化。但要避免壁温测量的问题对镀层导热系数的计算造成影响, 还须对数据作进一步处理。

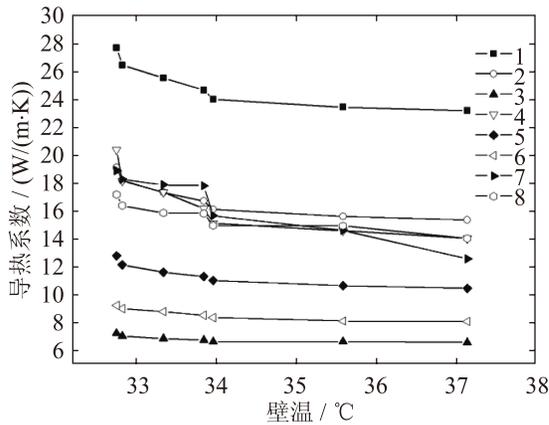


图4 Ni-P-PTFE镀层导热系数随壁温的变化

Fig.4 Effect of wall temperature on the thermal conductivity of Ni-P-PTFE composite coating

3.3 Wilson plot数据处理及镀层导热性能分析

利用Wilson plot^[14]方法处理实验数据。每个试件均在7个水流量下进行测量, 把总热阻 $1/(K \cdot A)$ 与对应水流速 $(1/v^3)$ 的关系进行线性拟合, 所得拟合直线的截距即为镀层和铜管管壁的总热阻, 由此计算得到镀层的导热系数。表2是经Wilson plot数据处理后得出的Ni-P-PTFE化学复合镀层的导热系数。由表中可知, 化学复合镀层中Ni质量分数在一个较小的范围内变化($w(\text{Ni})=80.8\% \sim 83.87\%$), 最大变化不超过 $\pm 1.5\%$, 所以把镀层中Ni的质量分数视为一个常数, 考察PTFE, C以及P质量分数对镀层导热系数的影响。

从表2中看到, 试件1的导热系数出现最大值23.12W/(m·K), 其镀层中PTFE和P这两种成分的质量分数在所有试件中最小, 而C元素占的百分比比较大。试件3的PTFE质量分数为 $w(\text{PTFE})=2.52\%$, 导热系数出现最小值6.11W/(m·K)。试件3, 4, 5三者P的质量分数相当, 试件4和5的PTFE和C含量都比试件3要高, 但在C元素的作用下, 试件5和4复合镀层的导热系数高于试件3。比较试件6和7, 二者PTFE, Ni和P含量相当, 试件7中 $w(\text{C})=5.58\%$, 高于试件6的 $w(\text{C})=4.98\%$, 试件7的导热系数较大。由上面的数据分析可以看到, Ni-P-PTFE化学复合镀层的导热系数整体上随PTFE和P含量的增加而下降, 随C质量分数的增加而增加。分析其原因, PTFE, C以及P的导热系数分

别是0.256 W/(m·K), 129W/(m·K)和0.236W/(m·K), 由此可见, 镀层中C元素对镀层的导热有促进作用, 而P元素和PTFE这两种成分则会削减镀层的导热系数。复合镀层中PTFE、P和C元素三者的质量分数会随镀液配方而改变, 其含量大小决定了镀层的导热系数数值。

表2 Ni-P-PTFE复合镀层导热系数
Tab.2 Thermal conductivity of Ni-P-PTFE composite coating

Ni-P-PTFE镀层	Ni / %	PTFE / %	C / %	P / %	$\lambda_{\text{镀层}} / (W/(m \cdot K))$
1	83.15	1.63	4.85	10.37	23.12
2	83.61	1.76	3.82	10.81	15.36
3	83.87	2.52	2.72	10.89	6.11
4	83.05	2.71	3.3	10.86	14.01
5	82.55	3.42	3.6	10.85	10.48
6	81.66	2.38	4.98	11.19	8.06
7	80.96	2.37	5.58	11.09	9.26
8	80.8	2.05	5.48	10.91	13.85

3.4 Ni-P-PTFE化学复合镀层铜管的导热系数

表3 Ni-P-PTFE复合镀层铜管的导热系数
Tab.3 Thermal conductivity of Ni-P-PTFE composite coating tubes

Ni-P-PTFE镀层	厚度/ μm	镀层热阻/ $((\text{m}^2 \cdot \text{K}) / \text{W})$	镀层铜管导热系数/ $(W/(m \cdot K))$
1	23	1.24×10^{-4}	342.80
2	17.9	1.45×10^{-4}	344.50
3	9.9	2.03×10^{-4}	314.88
4	11.1	9.91×10^{-5}	357.55
5	11.7	1.40×10^{-4}	343.02
6	9.9	1.53×10^{-4}	331.04
7	9.2	1.24×10^{-4}	351.16
8	9.7	1.60×10^{-4}	343.63

尽管镀层的导热系数很小, 相对铜管的导热系数398 W/(m·K)而言, Ni-P-PTFE化学复合镀层的导热能力相差较大。但因为镀层的厚度很小, 9.2~23 μm , 各镀层产生的热阻也很小, 其数值只有 $9.91 \times 10^{-5} \sim 2.03 \times 10^{-4} (\text{m}^2 \cdot \text{K}) / \text{W}$ 。表3列出了施镀后镀层铜管的导热系数值, 其变化范围为314.88~357.55W/(m·K), 相比纯铜管的导热系数仅减少了10.16%~20.88%。因此镀层铜管整体导热性能并不会有很大的削弱, 依然保持着良好的导热性能。

4 结论

通过测量Ni-P-PTFE化学复合镀层的导热系

数, 考察镀层成分对镀层导热系数的影响, 得到以下结论:

1) Ni-P-PTFE化学复合镀层的导热系数由镀层成分含量决定, 随PTFE和P的质量分数增大而减小, 随C质量分数的增加而增大。

2) 实验条件下, 施镀后的铜管的总体导热系数为314.88~357.55 W/(m·K), 仍具有良好的导热性能。

本文受广东省部产学研结合项目(2009B090200016)和广东省部产学研结合项目(2011B090400374)资助。(The project was supported by Industry-Academia-Research project of Guangdong province (No.2009B090200016) and Industry-Academia-Research project of Foshan in Guangdong Province (No.2011B090400374).)

参考文献

- [1] JS Hadley, L E Harland. Electroless Nickel/PTFE composite coatings[J]. Metal Finishing, 1987, 85 (12): 51-53.
- [2] Zhao Q, Liu Y, Muller Steinhagen H, et al. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155 (2/3): 279-284.
- [3] 周邦宁. 污垢系数对制冷能力的影响[J]. 制冷学报, 1990, 46 (4): 25-30. (Zhou Bangning. Effect of fouling factor on refrigerating capacity[J]. Journal of Refrigeration, 1990, 46 (4): 25-30.)
- [4] 卿德藩, 段小林, 刘尹红. 扭曲扁管冷凝器强化传热及污垢特性实验研究[J]. 制冷学报, 2007, 28 (6): 47-50. (Qing Defan, Duan Xiaolin, Liu Yinhong. Experiment Study on Enhanced Heat Transfer and Fouling Characteristics of Twisted Tube in Condenser[J]. Journal of Refrigeration, 2007, 28 (6): 47-50.)
- [5] Yating Wu, Hezhou Liu, Bin Shen, et al. The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite[J]. Tribology International, 2006, 39 (6): 553-559.
- [6] Ming Der Ger, K H Hou, L M Wang, et al. The friction and wear of Ni-P-PTFE composite deposits under water lubrication[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77 (3): 755-764.
- [7] 张秋道, 张丽娟, 宋来洲, 等. 化学复合镀Ni-P-PTFE镀层耐蚀性研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2000, 32 (4): 111-113. (Zhang Qiudao, Zhang Lijuan, Song Laizhou, et al. Study on corrosion resistance of Ni-P-PTFE plating[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2000, 32 (4): 111-113.)
- [8] Ming Der Ger, Kung Hsu Hou, Bing Joe Hwang. Transient phenomena of the co-deposition of PTFE with electroless Ni-P coating at the early stage[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87 (1): 102-108.
- [9] Q Zhao. Effect of surface free energy of graded Ni-P-PTFE coatings on bacterial adhesion[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 185 (2/3): 199-204.
- [10] Q Zhao, Y Liu. Modification of stainless steel surfaces by electroless Ni-P and small amount of PTFE to minimize bacterial adhesion[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 72 (3): 266-272.
- [11] 冯婧. 高温热泵换热器表面化学复合镀Ni-P-PTFE的防垢研究[D]. 广东: 广东工业大学, 2010.
- [12] Duncan M Pricea, Mark Jarratt. Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites[J]. Thermochimica Acta, 2002, 392-393 (15): 231-236.
- [13] 杨世铭, 陶文铨. 传热学[M]. 高等教育出版社, 2005: 168.
- [14] K Wojs, T Tietze. Effects of the temperature interference on the results obtained using the Wilson plot technique[J]. Heat and mass transfer, 1997, 33 (3): 47-70.

通信作者简介

陈颖, 女(1969-), 教授, 广东工业大学材料与能源学院, (020) 39322581, E-mail: chenying@gdut.edu.cn. 研究方向: 制冷空调强化传热技术的研究。

About the corresponding author

Chen Ying (1969-), female, professor, Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, (020) 39322581, E-mail: chenying@gdut.edu.cn. Research fields: heat transfer enhancement in cooling and refrigeration applications.