文章编号:0253 - 4339(2014) 01 - 0020 - 05
doi:10.3969/j.issn.0253 - 4339.2014.01.020

铜基 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的阻垢和导热综合性能的研究

王永真[1] 陈 颖[1] 何凯龙[1] 罗向龙[1] 龚宇烈[2]

(1 广东工业大学材料与能源学院 广州 510006;2 中国科学院广州能源研究所 广州 510640)

摘 要 本文采用硬水加热法测试了不同 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的阻垢性能,通过实验发现随着镀层中 PTFE 含量的增大,表面结垢诱导期增长而结垢量减小,同时阻垢性能增强;另外采用热阻法测试其导热性能,发现 Ni-P-PTFE 复合镀层的导热性能随 PTFE 含量的增大而下降。而镀层中 PTFE 含量又与施镀乳液中 PTFE 的浓度有关系。因此定义阻垢率和导热系数下降率来综合评价镀层的性能,得出当 PTFE 乳液浓度为 11mL/L 时的镀层表现出最佳的阻垢导热综合性能的结论。

关键词 Ni-P-PTFE 化学复合镀层;阻垢性能;导热性能;PTFE 乳液浓度

中图分类号:TG174.4;TK124 **文献标识码**:A

Investigation on Anti-fouling Capacity and Thermal Conductivity of Ni-P-PTFE Composite Coating

Wang Yongzhen[1] Chen Ying[1] He Kailong[1] Luo Xianglong[1] Gong Yulie[2]

(1. Faculty of Material and Energy Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou, 510640, China)

Abstract Effect of anti-fouling capacity of Ni-P-PTFE composite coating was tested in the hard water. It is found that anti-fouling capacity of the Ni-P-PTFE coatings is determined by the PTFE concentration in the coating. The induction period is lengthened and fouling deposition is dropped with the increase of PTFE content in the coating. In addition, the thermal conductivities of the Ni-P-PTFE coatings were measured by thermal resistance method in the paper. It is shown that the thermal conductivity is declined with the increase of PTFE content, and the PTFE content of the Ni-P-PTFE coatings is influenced by the PTFE concentration of the solution. The anti-fouling efficiency and thermal conductivity reduction rate are then defined to evaluate the performance of coating. It is found that the sample formed at the PTFE concentration 11mL/L in the solution behaved the best integrated performance of anti-fouling capacity and thermal conductivity under the conditions in the paper.

Keywords Ni-P-PTFE composite coating; anti-fouling capacity; thermal conductivity; PTFE concentration

污垢是热的不良导体,附着在换热器表面时会大大增加换热器的传热热阻,降低换热效率[1],而且会使系统运行不稳定,减少换热器的寿命。目前对结垢机理和阻垢方法已有大量的研究。李蔚等[2]对冷却塔里的螺纹管进行了污垢实验研究,证明了螺纹管内参数对污垢形成具有很大影响。程林等[3]提出利用振动变形清除换热表面污垢;同时,可通过改变材料表面性能(如表面粗糙度、表面能等)减少污垢形成,但降低材料表面粗糙度并不能明显地提高表面的防垢能力[4];任晓光[5]在硫酸钙污垢结垢速率的数学模型计算与结垢实验结果中发现当降低材料表面能时能有效地减少污垢形成。另外,有学者对聚四氟乙烯(PTFE)材料在换热器结垢性能的影响方面做了研究,马学虎等[6]对铜基 PTFE 管进行蒸发降膜实验,发现传热系数略有降低,但由于其优良的抗垢耐腐蚀性能,具有很好的研究价值;Q. Zhao 等[7]发现把 Ni-P 合金和 PTFE 粒子以共沉积的方式在金属表面上形成 Ni-P-PTFE 化学复合镀层,能降低材料表面的表面能,有效地减少水垢形成。在 Ni-P-PTFE 化学复合镀反应的影响因素上,Ming-Der Ger[8]对比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形成的作用;Q. Zhao 等[9]分析了温度、表面活性剂、pH 值以及 PTFE 乳液浓度等对化学复合镀的影响。

基金项目:国家科技支撑计划(2012BAB12B01)资助项目。(The project was supported by The Key Technologies R&D Program of China (No. 2012BAB12B01).)

收稿日期:2012 年 10 月 24 日

Ni-P-PTFE 化学复合镀层的防腐蚀、防摩擦、阻垢等性能已有相关工作[10-11]进行了研究,但在换热管应用上还必须考虑 Ni-P-PTFE 化学复合镀层对阻垢和导热性能的综合影响。基于前期对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的研究工作[12],以铜管作为基体进行 Ni-P-PTFE 化学复合镀实验,考察不同镀液中 PTFE 乳液浓度下 Ni-P-PTFE 复合镀层中各成分的含量变化。通过模拟硬水加热法测试了该镀层的阻垢性能,采用热阻法测量了该镀层的导热系数,分析了镀层中 PTFE 含量对镀层阻垢和导热性能的影响。通过比较各个镀层的阻垢和导热综合性能,筛选出综合性能较好镀层对应的 PTFE 乳液浓度值。

1 实验方法

1.1 Ni-P-PTFE 化学复合镀

1.1.1 实验工艺

实验选用直径 8mm,长 50mm 和 500mm 的铜管作为 Ni-P-PTFE 化学复合镀的基体,其基础镀液成分配方见下表 1。考虑到镀层中 PTFE 的含量会影响到 Ni-P-PTFE 复合镀层的阻垢性能,在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的浓度、pH 值以及施镀温度均为定值的情况下,以 PTFE 乳液浓度作为工艺变化参数(5 ~19mL/L)制备 8 组铜管镀件。施镀工艺参数见文献[12],施镀时间 1h。

表 1 基础镀液配方

Tab. 1 Bath composition for electroless Ni-P alloy

配方	浓度
CTAB/(g/L)	25
pH 值	30
温度/℃	8
PTFE 乳液/(mL/L)	15
CTAB/(g/L)	15

1.1.2 镀层参数测量

测量施镀前后试件的直径 d_1,d_2,计算出镀层的厚度 H。实验采用附带能谱仪的 ESEM:Quanta 200 环境扫描电子显微镜观察镀层表面的微观组织形貌和成分分布,确定 Ni、P、C 和 PTFE 等主要成分的含量。

1.2 阻垢测试实验

为研究镀层铜管的阻垢性能并与铜管作比较,配制模拟硬水并将 8 组 Φ8 ×50mm 的镀件和与其结构尺寸相同的铜管放进恒温加热器里面进行恒温加热使其表面结垢。图 1 给出了阻垢实验的实验装置图。硬水的主要成分是 $NaHCO_3$ 和 $CaCl_2$,其浓度分别为 0.75g/L 和 0.49g/L,测量结垢前后试件的质量 M' 和 M'',试件表面单位面积结垢量由下式计算得出:

$$M_f = \frac{M'' - M'}{A_w} \tag{1}$$

式中:A_w 为试件的表面积。

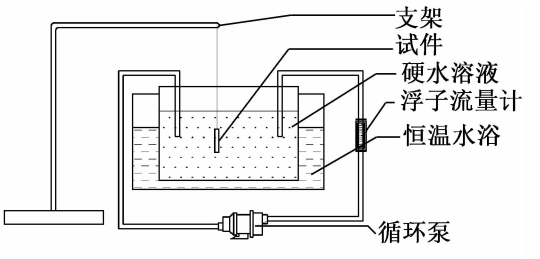

图 1 阻垢性能测试实验台

Fig. 1 Equipment of anti-fouling test

1.3 镀层导热系数测量与计算

图 2 是导热系数测量的实验装置,采用热阻法来测量计算 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的导热系数。实验中,水通过控制阀在 PVC 管中流动,用浮子流量计测量水流量,然后进入实验段。每个直径 5mm,长 500mm 的镀层铜管用 7 个不同的水流量(10,12,14,…,22 L/h)进行测量。镀层铜管表面由电加热丝缠绕并在两端输入稳定电压,提供一个稳定的热流通过管壁加热管内水。在管壁及进出口位置均匀设置温度测量点,用 T 型热电偶测量相应点温度。镀层铜管缠上电加热丝后用保温棉包裹。参考文献[12]得到 Ni-P-PTFE 复合镀层导热系数 λ_c 的计算式为:

$$\lambda_c = \frac{\ln(d_2/d_1)}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot \left[\frac{1}{K \cdot A} - \frac{1}{h \cdot A_i} - \frac{\ln(d_1/d_i)}{2\pi\lambda_{copper} l}\right]} \tag{2}$$

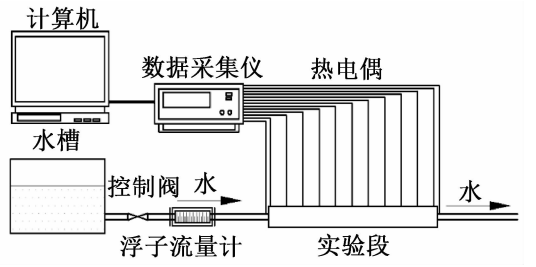

图 2 导热系数测量装置

Fig. 2 Measuring equipments of thermal conductivity

2 实验结果与讨论

2.1 PTFE 乳液浓度对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层 PTFE 元素含量的影响

表 2 是在不同 PTFE 乳液浓度(5mL/L ~ 19 mL/

L)下制备的 Ni-P-PTFE 化学复合镀层中 Ni、PTFE、C、P 的含量。可以看到,镀层中的 PTFE 含量是随着镀液中 PTFE 乳液的浓度的增大呈现先增大后减小的关系。其最大值出现在试件 5 中,此时 PTFE 乳液的浓度 13mL/L。这是因为,在转折点 13 mL/L 之前,也就是越来越多的 PTFE 粒子分散在镀液中的时候,PTFE 粒子与基体之间的碰撞就会更加激烈,从而增强了化学复合镀层的形成。但是,当 PTFE 乳液的浓度大于 13 mL/L 以后,PTFE 粒子的继续增多减慢了 Ni^{2+} 和 H_2PO^{2-} 离子的扩散能力,进而阻碍 Ni-P 发生共沉积,从而 PTFE 被 Ni-P 合金俘获的几率被扩大,故而镀层中 PTFE 的含量将会有所下降。

表 2 Ni-P-PTFE 复合镀层成分含量

Tab. 2 Elements of Ni-P-PTFE composite coating

试件	PTFE 浓度/(mL/L)	Ni/%	PTFE/%	C/%	P/%
1	5	83.15	1.63	4.85	10.37
2	7	83.61	1.76	3.82	10.81
3	9	83.87	2.52	2.72	10.89
4	11	83.05	2.71	3.3	10.86
5	13	82.55	3.42	3.6	10.85
6	15	81.66	2.38	4.98	11.19
7	17	80.96	2.37	5.58	11.09
8	19	80.8	2.05	5.48	10.91

2.2 PTFE 元素含量对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层阻垢性能的影响

图 3 所示为 8 组试件和铜管在 75℃ 模拟硬水中加热时表面结垢量随时间的变化曲线。由图可知,所有试件都比铜管表面有明显的阻垢效果。铜管的结垢量远大于复合镀件,且没有出现结垢诱导期。从曲线看到,大部分试件(试件 1 ~ 5)的结垢曲线出现了诱导期、垢层增长区和稳定区三段变化的特征:在 60 ~ 100min 时间里,镀层表面几乎没有污垢形成,结垢诱导期较长。诱导期之后,镀层表面的污垢晶核形成,污垢粒子间吸引力增大并在试件表面沉积生长。由于污垢的增厚,难溶盐粒子和试件表面的距离增大,两者的吸引力减少,污垢又会脱离试件表面。而随着加热过程的进行,试件表面污垢的沉积和脱离渐趋于平衡。在加热过程的 100 ~ 180min 间,试件 1,2,3,4,5 表面的结垢量迅速增长,之后污垢脱离表面呈减少的趋势,在 300min 后结垢量出现振荡,而后结垢量几乎保持不变;当镀液中 PTFE 乳液浓度大于 13 mL/L 后,镀层中 PTFE 质量分数减少,阻垢性能显得较弱。试件 6、7 表面有明显的污垢生长和脱离过程,但加热后期污垢量仍呈上升趋势;试件 8 和铜管一样,表面均没有出现明显的诱导期,污垢量随加热时间增加振荡增厚,但后期结垢量的增长幅度逐渐下降,结垢量较之铜管下降了 75.52%。

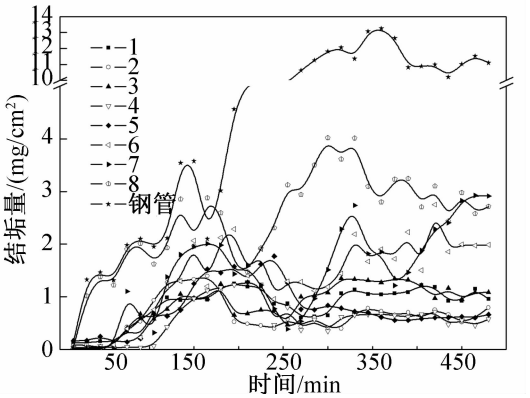

图 3 镀层铜管表面结垢量曲线

Fig. 3 Growth curves of fouling on the surface of test tubes

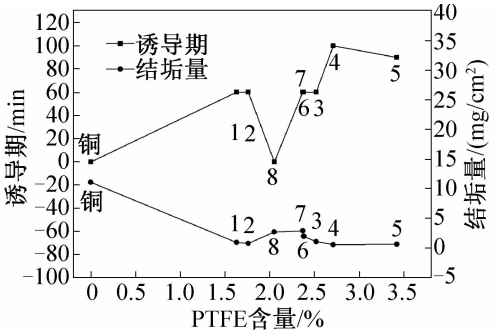

图 4 试件表面结垢诱导期和单位表面积结垢量

Fig. 4 Induction period and fouling deposition of the tested tubes

为了更清楚了解阻垢性能与镀层成分之间的关系,绘制试件表面结垢诱导时间与平衡时单位表面积结垢量随镀层 PTFE 含量变化的曲线,见图 4。图中铜管试件用 PTFE 含量为 0 来表示。从图 4 可以清楚看到,随着试件表面 PTFE 含量的增加,除试件 8 外,试件的结垢诱导期的时间逐渐延长。铜管试件的结垢诱导期几乎为 0,而 PTFE 含量较大的试件 4 和 5 诱导期也较长。试件单位表面积结垢量大致随着镀层中 PTFE 含量的增加而减小,铜管的单位表面积结垢量最大,为 11.1mg/cm^2,试件 5 的单位表面积结垢量只有 0.5 mg/cm^2。这是由于随着镀层中 PTFE 含量的增加,镀层的表面能降低,难溶盐难以从其表面上获得足够的能量形成结晶体,污垢形成的时间被延长,诱导期时间整体呈上升趋势。然而,试件 6、7、8

的结垢量出现略微增大,这是由于这三组试件在镀液中 PTFE 乳液浓度较大的情况下制备,镀层共沉积受阻,镀层 PTFE 含量减少而 C 含量增加,含量高于其他试件。由相关文献[12]得出,C 的表面能为 48.68mN/m,比 PTFE 的表面能 18.6 mN/m 高出 1.62 倍,在 C 元素的作用下,镀层整体的表面能上升,亲水性增强,因而出现阻垢性能略为下降的情况。

2.3 PTFE 元素含量对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的导热性能的影响

图 5 给出了 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的导热系数随镀层中 PTFE 含量变化的关系曲线。明显看到,镀层导热系数基本是随 PTFE 的含量增大而减小。镀层中 PTFE 含量出现最小值(w(PTFE) = 1.63%)的试件 1 中,导热系数却是 8 组试件中最大值,为 23.12 W/(m·K)。同时,随着 PTFE 含量增大至 2.52%时,镀层导热系数的最小值出现在试件 3 中,为 6.11 W/(m·K)。试件 6 和 7 中,发现试件 7 的导热系数比较大。而二者的 PTFE、Ni 和 P 含量相当,但试件 7 的 C 含量为 5.58%,比试件 6 的 C 含量(4.98%)大。另外,比试件 3 PTFE 含量更大的试件 4 和 5 的导热系数也出现了不规则的上升。分析得试件 4 和 5 的镀层中 C 含量为 3.3% 和 3.6%,比试件 3 中 C 含量(2.72%)大。综上,总的来说,镀层中 PTFE 的含量增大,镀层的导热系数则会变小。

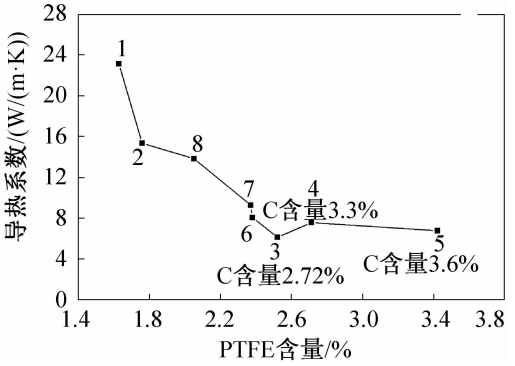

图 5 Ni-P-PTFE 镀层导热系数随 PTFE 含量变化

Fig. 5 Effect of PTFE content on the thermal conductivity of Ni-P-PTFE composite coating

3 Ni-P-PTFE 化学复合镀层性能综合评价

从前面的讨论中可知,Ni-P-PTFE 化学复合镀层的良好阻垢性能是由镀层中 PTFE 的含量决定的,但镀层中 PTFE 含量的增多必然会导致导热性能的下降。因此,合理地选择工艺条件,才能得到我们期待的良好阻垢导热性能。本文定义评价复合镀层的综合性能的指标如下:

1) 铜管导热系数下降率:

$$\eta = \frac{\lambda_{copper} - \lambda_{tube}}{\lambda_{copper}} \times 100\% \tag{3}$$

式中:λ_{copper}为铜的导热系数,W/(m·K);λ_{tube}为铜管镀上镀层后,铜管和镀层的总导热系数,W/(m·K)。

2) Ni-P-PTFE 化学复合镀层阻垢率:

$$\varphi = \frac{M_{f_{copper}} - M_{f_c}}{M_{f_{copper}}} \tag{4}$$

式中:$M_{f_{copper}}$为铜表面的结垢量,mg/cm^2;M_{f_c}为镀层表面的结垢量,mg/cm^2。

图 6 为铜管镀件的导热系数下降率以及阻垢率随 PTFE 乳液浓度的变化图。可以通过约束阻垢率和导热系数下降率的范围来选定所需的合格试件,如以阻垢率大于 90% 和导热系数降低率小于 15% 作为划分区域选取试件,如图阴影部分所示,落在所选范围的试件有试件 1、2 和 4,而试件 4 的阻垢率为 94.79%,导热系数下降率为 13.43%,相比之下具有更好的阻垢导热性能,其对应的镀液中 PTFE 乳液浓度为 11mL/L。可以认为:在实验条件下,当表面活性剂、pH 值和施镀温度均为定值的情况下,PTFE 乳液浓度取 11 mL/L 时,所得到的 Ni-P-PTFE 化学复合镀层铜管镀件具有最佳好的阻垢导热综合性能。

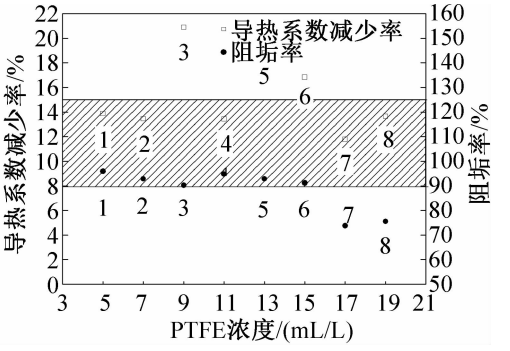

图 6 Ni-P-PTFE 镀层的阻垢性能和导热性能

Fig. 6 Anti-fouling and thermal conductivity of Ni-P-PTFE composite coating

4 结论

本文通过实验对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的阻垢及导热性能进行了测试分析,得出以下结论:

1) Ni-P-PTFE 化学复合镀层的阻垢性能主要受制于镀层中 PTFE 的含量,随着 PTFE 含量增加,镀层的阻垢性能增强,但其导热性能降低。

2) 综合考察镀层的阻垢性能及其导热系数下降

率,确定合适的 PTFE 乳液浓度。在研究的实验条件下,镀液中 PTFE 乳液浓度为 11mL/L 下,Ni-P-PTFE 化学复合镀层具有较好的阻垢导热综合性能。

本文受广东省教育部产学研结合项目(2009B090200016)和广州经济技术开发区科技计划项目(2011Q-P046)资助。(The project was supported by Industry-Academia-Research project of Guangdong province(No. 2009B090200016) and Science and Technology Planing Project of Guangzhou Technical Economic Development Area(No. 2011Q-P046).)

参考文献

[1] H Muller-Steinhagen, Q Zhao. Investigation of low fouling surface alloys made by ion implantation technology[J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(19): 3321-3332.

[2] 李蔚,张巍,李冠球,等. 螺纹管内污垢热阻的对比实验研究[J]. 工程热物理学报,2009,30(9):1578-1580. (Li Wei, Zhang Wei, Li Guanqiu, et al. Experimental Research on the Fouling Resistent of Internal Helical-Rib Tubes[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(9):1578-1580.)

[3] 程林,冷学礼,杜文静. 基于降低污垢热阻的复合强化传热研究[J]. 工程热物理学报,2003,24(3):502-504. (Cheng Lin, Leng Xueli, Du Wenjing. Heat Transfer Enhancement with the Technology of Reducing Fouling[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(3):502-504).

[4] Yida Liu, Yong Zou, Liang Zhao, et al. Investigation of adhesion of $CaCO_3$ crystalline fouling on stainless steel surfaces with different roughness[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2011, 38(6):730-733.

[5] 任晓光,刘长厚,赵起. $CaSO_4$ 污垢在加热器表面上结垢速率的数学模型[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(10): 41-44. (Ren Xiaoguang, Liu Changhou, Zhao Qi. Mathematical model for calculating calcium sulfate fouling deposit rate on heater surface[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2002, 33(10): 41-44.)

[6] 马学虎,高大志,安家明,等. 功能表面降膜蒸发传热特性的实验研究[J]. 热科学与技术, 2003, 2(2):119-123. (Ma Xuehu, Gao Dazhi, An Jiaming, et al. Preliminary Investigation of Seawater Falling Film Evaporation on Treated Functional Surfaces[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2003, 2(2): 119-123.)

[7] 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.

[8] Ming-Der Ger, Kung-Hsu Hou, Bing-Joe Hwang. Transient phenomena of the codeposition of PTFE with electroless Ni-P coating at the early stage[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87(1): 102-108.

[9] 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.

[10] Iman R Mafi, Changiz Dehghanian. Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(20) 8653-8658.

[11] Q Zhao, Y Liu, H Muller-Steinhagen, et al. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155(2): 279-284.

[12] 何凯龙,陈颖,钟天明,等. Ni-P-PTFE 化学复合镀层导热性能的研究[J]. 制冷学报,2013, 34(1):84-88. (He Kailong, Chen Ying, Zhong Tianming, et al. Investigation on Thermal Conductivity of Ni-P-PTFE Composite Coating on Copper Tubes[J]. Journal of Refrigeration, 2013, 34(1): 84-88.)

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.