

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 144 724 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.11.2002 Patentblatt 2002/45

(51) Int Cl.7: **C23C 18/16**, F28F 19/06,
C23C 18/36

(21) Anmeldenummer: **99964672.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/10368

(22) Anmeldetag: **24.12.1999**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/040773 (13.07.2000 Gazette 2000/28)

(54) **WÄRMEÜBERTRÄGER MIT VERRINGERTER NEIGUNG, ABLAGERUNGEN ZU BILDEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

HEAT EXCHANGER WITH A REDUCED TENDENCY TO PRODUCE DEPOSITS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

ECHANGEUR DE CHALEUR PRESENTANT UNE TENDANCE REDUITE A FORMER DES DEPOTS, ET SON PROCEDE DE PRODUCTION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(74) Vertreter: **Bardehle, Heinz, Dipl.-Ing. et al**
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle . Pagenberg . Dost . Altenburg .
Geissler . Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(30) Priorität: **30.12.1998 DE 19860526**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.10.2001 Patentblatt 2001/42

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 737 759

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **HÜFFER, Stephan**
D-67063 Ludwigshafen (DE)
- **FRANKE, Axel**
D-67316 Carlsberg (DE)
- **SCHOLL, Stephan**
D-67098 Bad Dürkheim (DE)
- **MUELLER-STEINHAGEN, Hans**
Hindhead Surrey, GU26 6SN (GB)
- **ZHAO, Qi**
Guildford, Surrey GU1 4OG (GB)
- **DIEBOLD, Bernd**
D-67136 Fu gönheim (DE)
- **DILLMANN, Peter**
D-76865 Insheim (DE)

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 018, no. 239 (M-1601), 9. Mai 1994 (1994-05-09) & **JP 06 026786 A (NIPPON HANETSUKU:KK)**, 4. Februar 1994 (1994-02-04) & **DATABASE WPI Week 199410 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-077387 "Heat-exchange plate - has nickel-based fluoro resin film formed on metal plate" & JP 00 626786 A (NIPPON HANECK KK)**, 4. Februar 1994 (1994-02-04)
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199420 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J08, AN 1994-164447 XP002142286 "Scale resistant heat exchanger - has water repellent coating on surface contacting aq. medium, which is composed of fluorinated graphite" & JP 06 108287 A (NIPPON ZEON KK)**, 19. April 1994 (1994-04-19)
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199242 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1992-346995 XP002142685 & SU 1 671 740 A (KAZA CHEM TECHN INST)**, 23. August 1991 (1991-08-23)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 144 724 B1

- TULSI S S: "ELECTROLESS NICKEL-PTFE COMPOSITE COATINGS" TRANS INST MET FINISH WINTER 1983, Bd. 61, Nr. part 4, Januar 1983 (1983-01), Seiten 142-149, XP002142271

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Wärmeübertragern, das das stromlose chemische Abscheiden einer Metall-Polymer-Dispersionschicht umfaßt. Die Erfindung bezieht sich ferner auf erfindungsgemäße Wärmeüberträger. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung einer Metall-Polymer-Dispersionschicht als Permanent-Inkrustierungsinhibitor.

[0002] Während der letzten Jahrzehnte litten faßt alle Industriezweige unter Ablagerung in Wärmetauschern (Steinhagen et al. (1982), Problems and Costs Due to Heat Exchanger Fouling in New Zealand Industries, Heat Transfer Eng., 14(1), Seiten 19-30). Bei der Berechnung von Wärmetauschern muß ein aufgrund von Ablagerungen (Fouling) ansteigender Reibungsdruckverlust und Wärmeübertragungswiderstand mit einbezogen werden. Dies führt zur Überdimensionierung von Wärmeüberträgern um 10 bis 200 %.

[0003] Die Entwicklung von Anti-Fouling-Verfahren hat deswegen einen hohen Stellenwert eingenommen. Mechanische Lösungen haben den Nachteil, daß sie auf relativ große Wärmetauscher beschränkt sind und zudem erhebliche Mehrkosten verursachen. Chemische Additive können zu einer unerwünschten Kontamination des Produktes führen und belasten zum Teil die Umwelt.

Aus diesen Gründen wird in letzter Zeit nach Möglichkeiten gesucht, die Fouling-Neigung durch Modifizierung der Wärmeübertragungsflächen zu reduzieren. Oberflächenbeschichtungen mit organischen Polymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE) reduzieren zwar die Neigung, Ablagerung zu bilden, jedoch führen die bekannten Beschichtungen selbst zu einem bemerkenswerten zusätzlichen Wärmedurchgangswiderstand. Zugleich ist aus Gründen der Haltbarkeit der Schichtdicke eine untere Grenze gesetzt. Ähnliche Probleme werden auch bei Verfahren beobachtet, die die Aufbringung von Monolayer-Silanschichten auf die zu schützende Oberfläche umfassen (Polym. Mater. Sci. and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering (1990), Band 62, Seiten 259 bis 263).

[0004] Die mit der Verwendung von Polymerbeschichtungen einhergehenden Probleme treten bei einem in WO 97/16692 beschriebenen Verfahren nicht auf. Bei diesem Verfahren wird durch Ionenimplantation oder durch Sputter-Techniken die Hydrophobizität der Oberfläche erhöht. Dies führt zwar zu einer Verringerung der Fouling-Neigung, jedoch ist die Anwendung dieser stets Vakuumtechniken erfordernden Verfahren sehr teuer. Zudem sind die beschriebenen Verfahren nicht geeignet, um schwer zugängliche oder komplex geformte Flächen oder Bauteile mit einer gleichmäßigen Schicht zu vergüten.

[0005] Bei den Ablagerungen, deren Bildung verhindert werden soll, handelt es sich um anorganische Salze wie Calcium- und Bariumsulfat, Calcium- und Magnesiumcarbonat, anorganische Phosphate, Kieselsäuren und Silicate, Korrosionsprodukte, partikelförmige Ablagerungen, zum Beispiel Schwemmsand (Fluß- und Meerwasser), sowie organische Ablagerungen wie Bakterien, Algen, Proteine, Muscheln bzw. Muschellarven, Polymere, Öle und Harze sowie die biomineralisierten Composite, die aus den vorgenannten Substanzen bestehen.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Wärmeüberträgers anzugeben, das einerseits die Neigung der wärmeübertragenden Flächen herabsetzt, Feststoffe unter Bildung von Ablagerungen anzulagern und das andererseits bei hoher Beständigkeit (z.B. gegenüber Wärme, Korrosion und Unterspülung) zu einem vernachlässigbaren Wärmedurchgangswiderstand führt. Dabei sollen die verfahrensgemäß behandelten Flächen eine befriedigende Haltbarkeit aufweisen. Das Verfahren soll auch auf schwer zugängliche Flächen kostengünstig anwendbar sein.

[0007] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Wärmeüberträgers, gekennzeichnet durch das stromlose chemische Abscheiden einer Metall-Polymer-Dispersionsschicht, bei der das Polymer halogeniert ist, auf einer Wärmeübertragungsoberfläche.

Ein Wärmeüberträger ist im Rahmen der Erfindung eine Vorrichtung, die für den Wärmeaustausch ausgestaltete Flächen (Wärmeübertragungsoberflächen) aufweist. Bevorzugt sind Wärmeüberträger, die Wärme mit Fluiden, insbesondere mit Flüssigkeiten, austauschen.

Heizelemente und Wärmetauscher, insbesondere Plattenwärmetauscher und Spiralwärmetauscher, sind bevorzugte Ausführungen von Wärmeüberträgern.

Ein halogeniertes Polymer ist ein fluoriertes oder ein chloriertes Polymer; bevorzugt sind fluorierte Polymere, insbesondere perfluorierte. Beispiele für perfluorierte Polymere sind Polytetrafluorethylen (PTFE) und Perfluor-Alkoxy-Polymere (PFA, nach DIN 7728, Tl. 1, Jan. 1988).

[0008] Dieser erfindungsgemäßen Lösung der Aufgabe liegt ein Verfahren zur stromlosen chemischen Abscheidung von Metall-Polymer-Dispersionsphasen zugrunde, das an sich bekannt ist (W. Riedel: Funktionelle Vernickelung, Verlag Eugen Leize, Saulgau, 1989 Seite 231 bis 236, ISBN 3-750480-044-x). Eine Metall-Polymer-Dispersionsphase umfaßt ein Polymer, im Rahmen der Erfindung ein halogeniertes Polymer, das in einer Metall-Legierung dispergiert ist. Bei der Metall-Legierung handelt es sich bevorzugt um eine Metall-Phosphor-Legierung.

[0009] Die bisher zur Verminderung der Inkrustierungsneigung eingesetzten Verfahren führten zu Oberflächen, die größere Rauigkeit aufwiesen als elektropolierter Stahl (siehe Tabelle 1). Es wurde nun gefunden, daß eine mit einer

Verminderung der Rauigkeit einhergehende Beschichtung den gleichen Zweck erfüllt.

[0010] Außerdem wurde gefunden, daß der Einfluß des Polymeranteils bei der Verminderung der Inkrustierungsneigung entscheidend ist, obwohl der Polymeranteil in der Dispersionsschicht mit 5 bis 30 Vol.% eher gering ist.

[0011] Außerdem wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen einen guten Wärmedurchgang ermöglichen, obwohl die Beschichtungen eine nicht unerhebliche Dicke von 1 bis 100 µm aufweisen können. Die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen weisen ferner eine befriedigende Haltbarkeit auf, die auch Schichtdicken von 1 bis 100 µm sinnvoll erscheinen läßt; bevorzugt sind 3 bis 20 µm, insbesondere 5 bis 16 µm. Der Polymeranteil der Dispersionsbeschichtung beträgt 5 bis 30 Vol.%, bevorzugt 15 bis 25 Vol.%, vor allem 19 bis 21 Vol.%. Ferner sind die erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungen verfahrensbedingt relativ preiswert und lassen sich auch auf schwer zugängliche Flächen aufbringen. Bei diesen Flächen kann es sich um beliebige Wärmeübertragungsflächen wie Rohrrinnenflächen, Oberflächen von elektrischen Heizelementen und Oberflächen von Plattenwärmetauschern etc. handeln, die zur Beheizung oder Kühlung von Fluiden in industriellen Anlagen, in Privathaushalten, bei der Lebensmittelverarbeitung oder in Anlagen zur Stromherstellung bzw. Wasseraufbereitung verwendet werden.

[0012] "Wärmedurchgang" bezeichnet den Wärmeübergang von dem Inneren des Wärmeüberträgers auf eine ggf. vorhandene, dem Fluid zugewandte Beschichtung, die Wärmeleitung innerhalb der Beschichtungsschicht und den Wärmeübergang von Beschichtungsschicht auf ein Fluid (z.B. eine Salzlösung).

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei der Metall-Phosphor-Legierung der Metall-Polymer-Dispersionsschicht um Kupfer-Phosphor oder Nickel-Phosphor; bevorzugt ist Nickel-Phosphor.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei der Nickel-Polymer-Dispersionsschicht um eine Dispersionsschicht aus Nickel-Phosphor-Polytetrafluorethylen. Es sind aber auch andere fluorierte Polymere geeignet wie Perfluor-Alkoxy-Polymere (PFA, Copolymerisate von Tetrafluorethylen und Perfluoralkoxyvinylether z.B. Perfluorvinylpropylether). Soll der Wärmeüberträger bei vergleichsweise geringer Temperatur betrieben werden, dann ist der Einsatz von chlorierten Polymeren ebenfalls denkbar.

[0015] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Metall-Polymer-Dispersionsschicht sphärische Polymerpartikel mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) von 0,1 µm bis 1,0 µm, insbesondere von 0,1 µm bis 0,3 µm, auf.

[0016] Im Gegensatz zur galvanischen Abscheidung werden bei der chemischen oder autokatalytischen Abscheidung des Nickel-Phosphors die dazu nötigen Elektronen nicht durch eine äußere Stromquelle zur Verfügung gestellt, sondern durch chemische Umsetzung im Elektrolyten selbst erzeugt (Oxidation eines Reduktionsmittels). Die Beschichtung erfolgt durch Eintauchen des Werkstückes in eine Metall-Elektrolytlösung, die mit einer stabilisierten Polymerdispersion zuvor gemischt wurde. Vorzugsweise wird im Anschluß an den Tauchvorgang eine Temperung bei 200 bis 400°, vor allem bei 315 bis 325 °C, durchgeführt. Die Temperierungsdauer beträgt im allgemeinen 5 Minuten bis 3 Stunden, bevorzugt 35 bis 45 Minuten. Als Metallösungen können z.B. handelsübliche Nickelelektrolytlösungen eingesetzt werden, die Ni^{II}, Hypophosphit, Carbonsäuren und Fluorid und ggf. Abscheidungsmoderatoren wie Pb²⁺ enthalten. Solche Lösungen werden zum Beispiel von der Riedel, Galvano- und Filtertechnik GmbH, Halle, Westfalen und der Atotech Deutschland GmbH, Berlin vertrieben. Als Polymer können z.B. handelsübliche Polytetrafluorethylen-Dispersionen (PTFE-Dispersionen) verwandt werden. Bevorzugt werden PTFE-Dispersionen mit einem Feststoffanteil von 35 bis 60 Gew.% und einem mittleren Partikeldurchmesser (Zahlenmittel) von 0,1 µm bis 1 µm, insbesondere von 0,1 µm bis 0,3 µm, eingesetzt, deren Partikel eine sphärische Morphologie aufweisen und die ein neutrales Detergens (zum Beispiel Polyglykole, Alkylphenoethoxylat oder ggf. Gemische aus den genannten Stoffen, 80 bis 120 g neutrales Detergens pro Liter) und ein ionischen Detergens (zum Beispiel Alkyl- und Haloalkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenoethersulfate, Tetraalkylammoniumsalze oder ggf. Gemische aus den genannten Stoffen, 15 bis 60 g ionisches Detergens pro Liter) enthalten. Typisch sind Tauch-Bäder die einen pH-Wert um 5 aufweisen und etwa 27 g/l NiSO₄ x 6 H₂O und etwa 21 g/l NaH₂PO₂ x H₂O bei einem PTFE-Gehalt von 1 bis 25 g/l enthalten.

Der Polymeranteil der Dispersionsbeschichtung wird hauptsächlich durch die Menge der zugesetzten Polymerdispersion und die Wahl der Detergentien beeinflusst.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Wärmeüberträgers, der eine besonders haftfeste, haltbare und wärmebeständige Beschichtung aufweist und deshalb die erfindungsgemäße Aufgabe in besonderer Weise löst.

Dieses Verfahren geht aus von einem Verfahren zur Herstellung eines Wärmeüberträgers, gekennzeichnet durch das stromlose chemische Abscheiden einer Metall-Polymer-Dispersions-Beschichtung, bei der das Polymer halogeniert ist, auf eine Wärmeübertragungsfläche.

Dieses Verfahren ist zusätzlich dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen der Metall-Polymer-Dispersionschicht eine 1 bis 15 µm dicke Metall-Phosphor-Schicht durch stromloses chemisches Abscheiden aufgebracht wird

[0018] Das stromlose chemische Aufbringen einer 1 bis 15 µm dicken Metall-Phosphor-Schicht zur Haftverbesserung erfolgt durch die schon beschriebenen Metall-Elektrolytbäder, denen jedoch in diesem Fall keine stabilisierte Polymerdispersion zugesetzt wird. Auf eine Temperung wird zu diesem Zeitpunkt vorzugsweise verzichtet, da diese die Haft-

fähigkeit der nachfolgenden Metall-Polymer-Dispersionsschicht im allgemeinen negativ beeinflusst. Nach Abscheidung der Metall-Phosphor-Schicht wird das Werkstück in das oben beschriebene Tauchbad gebracht, das neben dem Metall-Elektrolyt auch eine stabilisierte Polymer-Dispersion umfaßt. Hierbei bildet sich die Metall-Polymer-Dispersionsschicht. Vorzugsweise wird anschließend eine Temperung bei 200 bis 400°, insbesondere bei 315 bis 325 °C, durchgeführt.

Die Temperierungsdauer beträgt im allgemeinen 5 Minuten bis 3 Stunden, bevorzugt 35 bis 45 Minuten.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Metall-Phosphor-Schicht eine Dicke von 1 bis 5 µm auf.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich bei der Metall-Phosphor-Legierung der Metall-Polymer-Dispersionsschicht und der Metall-Phosphor-Schicht um Nickel-Phosphor oder Kupfer-Phosphor.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei der Metall-Polymer-Dispersionsschicht um eine Dispersionsschicht aus Nickel-Phosphor-Polytetrafluorethylen.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein durch ein erfindungsgemäßes Verfahren herstellbarer Wärmeüberträger. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung des erfindungsgemäßen Wärmeüberträgers durch Anwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform ist der vorgenannte erfindungsgemäße Wärmeüberträger zur Übertragung von Wärme auf Fluide, insbesondere auf Flüssigkeiten, ausgestaltet. Hierbei kommen alle Heizelemente in Frage, die Wärme auf Fluide übertragen. Ferner sind Wärmetauscher, insbesondere Plattenwärmetauscher und Spiralwärmetauscher, bevorzugte Beispiele solcher Wärmeüberträger.

[0024] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Beschichtung, hergestellt durch das stromlose chemische Abscheiden einer Metall-Polymer-Dispersionsschicht, bei der das Polymer halogeniert ist, zur Verringerung der Neigung der beschichteten Flächen, Feststoffe aus Fluiden unter Bildung von Ablagerungen anzulagern. Bei den Fluiden handelt es sich bevorzugt um Flüssigkeiten. Die Ablagerungen, deren Bildung erfindungsgemäß verhindert wird, sind bereits beschrieben worden.

[0025] Einige Vorteile der erfindungsgemäßen Wärmeüberträger bzw. deren Beschichtungen werden durch die anliegende Zeichnung aufgezeigt. Es zeigt

Fig. 1 die zeitliche Veränderung des Wärmedurchgangskoeffizienten durch die Grenzschicht unter Einbeziehung einer ggf. vorhandenen Beschichtungsschicht bei Kontakt von verschiedenen Wärmetauscherflächen mit einer siedenden Salzlösung.

Fig. 2 die zeitliche Veränderung des Wärmedurchgangskoeffizienten durch die Grenzschicht unter Einbeziehung einer ggf. vorhandenen Beschichtungsschicht bei Kontakt von verschiedenen Wärmetauscherflächen mit einer vorbeiströmenden warmen Salzlösung.

[0026] Fig. 1 zeigt die Abnahme des Wärmedurchgangskoeffizienten (α [W/m²K]) infolge von CaSO₄-Ablagerungen als Funktion der Zeit (t [min], Abszisse) für verschiedene Wärmeüberträger, die sich in der Beschaffenheit ihrer Oberflächen unterscheiden. Die Bezugsziffer 1 verweist auf die Meßwerte der erfindungsgemäßen Beschichtung des Beispiels (*7), Die Bezugsziffer 2 bezeichnet die Meßwerte für eine elektropolierte Stahloberfläche. Die flächenbezogene Leistung beträgt 200 kW/m², die Konzentration der CaSO₄-Lösung beträgt 1,6 g/l und weist eine Temperatur auf, die dem Siedepunkt entspricht.

[0027] Fig. 2 zeigt die gemessene Abnahme des Wärmedurchgangskoeffizienten (α [W/m²K]) infolge von CaSO₄-Ablagerungen als Funktion der Zeit (t [min], Abszisse) für verschiedene Wärmeüberträger, die sich in der Beschaffenheit ihrer Oberflächen unterscheiden. Bei der Bezugsziffer 1 handelt es sich um die erfindungsgemäße Beschichtung des Beispiels (*7). Die Bezugsziffer 3 verweist auf eine unbehandelte Stahloberfläche. Die auf die Fläche des Wärmeüberträgers bezogene Leistung beträgt 100 kW/m². Eine CaSO₄-Lösung einer Konzentration von 2,5 g/l strömt mit einer Geschwindigkeit von 80 cm/s und einer Temperatur von 80°C an dem Wärmeüberträger vorbei.

Beispiel

[0028] In Laboruntersuchungen wurden die Vorteile der erfindungsgemäß beschichteten Heizflächen gegenüber entsprechend unbeschichteten Heizflächen, elektropolierten Flächen und ionen-implantierten bzw. gesputterten Flächen ermittelt. Tabelle 1 enthält einen Vergleich der Meßwerte von Oberflächenrauigkeit, Oberflächenenergie und Benetzungswinkel der untersuchten Heizflächen, sowie die relative Abnahme der gemessenen Wärmedurchgangskoeffizienten innerhalb der ersten 100 Stunden Versuchsdauer. Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen Wärmeüberträger eine sehr geringen Oberflächenenergie, einen sehr großen Randwinkel und ein sehr gutes Wärmeübertragungsverhalten liefert.

EP 1 144 724 B1

Tabelle 1:

	Oberflächenenergie [mJ/ m ²] *	Randwinkel [°] **	Rauhigkeit, µm ****	α_{100}/α_0 ***
unbehandelt (Stahl)	84	65	0,14	0,4
Stahl elektropoliert	86	62	0,08	0,65
Stahl Si-Ionenimplantiert *5	39	80	0,14	0,75
Stahl F-Ionenimplantiert *5	37	82	0,14	0,9
Stahl DLC—gesputtert *6	36	85	0,13	0,85
Stahl TiNF—gesputtert *6	34	87	0,14	0,9
Stahl / Ni-PTFE *7	25	100	0,1	0,9

[0029] In Tabelle 2 werden Oberflächenenergie, Randwinkel und pro Fläche abgelagerte Bakterien (Streptococcus Thermophilus) der erfindungsgemäßen Wärmeüberträger mit den Wärmeüberträgern des Standes der Technik verglichen.

Tabelle 2:

	Oberflächenenergie [mJ/ m ²] *	Randwinkel [°]**	Log10 Zellen/cm ² *9
unbehandelt (Stahl)	84	65	5,7
Stahl elektropoliert	86	62	5,5
Stahl Si-Ionenimplantiert *5	39	80	4,9
Stahl F-Ionen-implantiert *5	37	82	5,5
Stahl DLC -gesputtert *6	36	85	5,0
Stahl CrC-gesputtert *6	34	87	4,1
Stahl / Ni-PTFE *7	25	100	3,9

* Bestimmung nach A. J. Kinloch, Adhesion and Adhesives, Chapman & Hall, University Press, Cambridge 1994

** Bestimmung nach D. K. Owens, J. of Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1741-1747

*** relativer Wärmedurchgangskoeffizient nach 100 Stunden Betriebsdauer (nach Müller-Steinhagen et al., Heat Transfer Engineering 17 (1998), 46-63)

**** Oberflächenrauhigkeit, Ra nach DIN ISO 1302

*5 Verfahren nach J. W. Mayer, "Ion Implantation in Semiconductors, Silicon and Germanium", Academic Press 1970 (ISSN 75107563)

*6 Verfahren zum Aufbringen von Diamond-Like-Carbon DLC nach GB-A 90 06073

*7 Zunächst wurde eine chemisch stromlos Nickelschicht von 5 µm, die 8 % Phosphor enthält, zur Haftverbesserung durch Eintauchen in eine einer chemisch stromlos Nickel-Elektrolytlösung aufgetragen. Anschließend erfolgte die Herstellung der Ni-Phosphor-PTFE-Dispersionsbeschichtung in einem Tauchbad, bestehend aus einem Gemisch einer chemisch stromlos Nickel-Elektrolytlösung und einer Detergens-stabilisierten PTFE-Dispersion. Die Abscheidung von Nickel-Phosphor-Polytetrafluorethylen erfolgte bei 87 bis 89 °C, also unterhalb von 90°C und bei einem pH-Wert der Elektrolytlösung von 4,6 bis 5,0. Die Abscheiderate betrug 10 µm/h, die Schichtdicke 15 µm. Die Zusammensetzung der chemisch stromlos Nickel-Elektrolyt-PTFE-Lösung ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3:

	Konzentration [g/l]	pH
NiSO ₄ x6H ₂ O	27	4,8
NaH ₂ PO ₄ xH ₂ O	21	
CH ₃ CHOHCOOH	20	
C ₂ H ₅ COOH	3	

Tabelle 3: (fortgesetzt)

	Konzentration [g/l]	pH
NaCitrat;	5	
NaF	1	
PTFE (50%) 8*	2-50	

Chemisch stromlos Nickel-Elektrolytlösungen sind kommerziell erhältlich (Riedel, Galvano- und Filtertechnik GmbH, Halle, Westfalen und der Atotech Deutschland GmbH, Berlin). Nach dem Aufbringen der Nickel-Phosphor-PTFE-Schicht wurde das Werkstück 20 Minuten bei 300°C getempert. Der Anteil von Polymer und Phosphor in der Dispersionsschicht betrug 20 Vol.% PTFE entsprechend 6 Gew.% PTFE und 7% Phosphor.

*8 Die PTFE-Dispersionen sind kommerziell erhältlich. Feststoffanteil und mittlere Partikelgröße betrugen 50 Gew.% bzw. 0,2 µm. Die Dispersion wurde durch ein neutrales Detergens (50 g/l Alkylphenoethoxylat der Marke Lutensol®, 50 g/l Alkylphenoethoxylat der Marke Emulan®, Hersteller beider Detergentien ist die BASF AG, Ludwigshafen) und ein ionisches Detergens (15 g/l Alkylsulfonat der Marke Lutensit®, BASF AG, Ludwigshafen, 8 g/l Perfluor-C₃-C₈-alkylsulfonat der Marke Zonyl®, DuPont, Wilmington, U.S.A) stabilisiert. Die Konzentrationsangabe 2-50 g/l bezieht sich auf die Menge zugesetzter Dispersionslösung.

*9 Die Bestimmung erfolgte nach H. Müller-Steinhagen, Q. Zao und M. Reiß "A novel low fouling metal heat transfer surface", 5th UK National Conference on Heat Transfer, London 17-18. Sept. 1997. Bei der Zellkultur handelt es sich um Streptococcus Thermophilus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Wärmeübertragers zum Austausch von Wärme mit Fluiden, **dadurch gekennzeichnet, dass**

a) eine 1 bis 5 µm dicke Metall-Phosphor-Schicht durch stromlos chemisches Abscheiden auf eine Wärmeübertragungsoberfläche aufgebracht wird und

b) anschließend durch chemisch stromloses Abscheiden eine Metall-Polymer-Dispersionsschicht, bei der das Polymer halogeniert ist, auf die unter a) erzeugte Metall-Phosphor-Schicht aufgebracht wird, wobei der Polymeranteil in der Metall-Polymer-Dispersionsschicht 5 bis 30 Vol. % beträgt

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Metall-Phosphor-Legierung der Metall-Polymer-Dispersionsschicht und der Metall-Phosphor-Schicht um Nickel-Phosphor oder Kupfer-Phosphor, bevorzugt um Nickel-Phosphor, handelt

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Metall-Polymer-Dispersionsschicht um eine Dispersionsschicht aus Nickel-Phosphor-Polytetrafluorethylen handelt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polymeranteil in der Metall-Polymer-Dispersionsschicht 15 bis 25 Vol. %, insbesondere 19 bis 21 Vol. % beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metall-Polymer-Dispersionsschicht sphärische Polymerpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 µm bis 0,3 µm aufweist.

6. Wärmeüberträger, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Verwendung einer Beschichtung, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, zur Verringerung der Neigung der beschichteten Flächen, Feststoffe aus Fluiden unter Bildung von Ablagerungen anzulagern.

Claims

1. A process for the production of a heat transfer device for exchange of heat with fluids, **characterized in that**

a) a metal/phosphorus layer with a thickness of from 1 to 5 µm is applied to a heat transfer surface by electroless chemical deposition, and

b) a metal/polymer dispersion layer in which the polymer is halogenated is subsequently applied by electroless chemical deposition atop the metal/phosphorus layer produced under a), the polymer content in the metal/

polymer dispersion layer being from 5 to 30% by volume.

2. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** the metal/phosphorus alloy of the metal/polymer dispersion layer and of the metal/phosphorus layer is nickel/phosphorus or copper/phosphorus, preferably nickel/phosphorus.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** the metal/polymer dispersion layer is a dispersion layer of nickel/phosphorus/polytetrafluoroethylene.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** the polymer content in the metal/polymer dispersion layer is from 15 to 25% by volume and especially from 19 to 21% by volume.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** the metal/polymer dispersion layer comprises spherical polymer particles having a mean diameter of from 0.1 μm to 0.3 μm .
6. A heat transfer device which is produced by the process of any of claims 1 to 5.
7. The use of a coating produced by the process of any of claims 1 to 5, for reducing the tendency of the coated surfaces to accumulate solids from fluids, causing fouling.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un échangeur de chaleur pour échanger de la chaleur avec des fluides, **caractérisé en ce que**
 - a) on applique une couche de métal-phosphore de 1 à 5 μm d'épaisseur, par dépôt chimique autocatalytique, sur une surface d'échange de chaleur, et
 - b) puis, par dépôt chimique autocatalytique, on applique une couche de dispersion métal-polymère, dans laquelle le polymère est halogéné, sur la couche de métal-phosphore produite en a), la proportion du polymère dans la couche de dispersion métal-polymère étant de 5 à 30 % en volume.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, pour ce qui concerne l'alliage métal-phosphore de la couche de dispersion métal-polymère et de la couche métal-phosphore, il s'agit de nickel-phosphore ou de cuivre-phosphore, de préférence de nickel-phosphore.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, pour ce qui concerne la couche de dispersion métal-polymère, il s'agit d'une couche de dispersion en nickel-phosphore-polytétrafluoréthylène.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la proportion du polymère dans la couche de dispersion métal-polymère est de 15 à 25 % en volume et en particulier de 19 à 21 % en volume.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la couche de dispersion métal-polymère comporte des particules polymères sphériques ayant un diamètre moyen de 0,1 à 0,3 μm .
6. Echangeur de chaleur fabriqué par le procédé selon l'une des revendications 1 à 5.
7. Utilisation d'un revêtement fabriqué par le procédé selon l'une des revendications 1 à 5 pour diminuer la tendance des surfaces revêtues à subir la fixation de solides provenant de fluides, avec formation de dépôts.

FIG.1

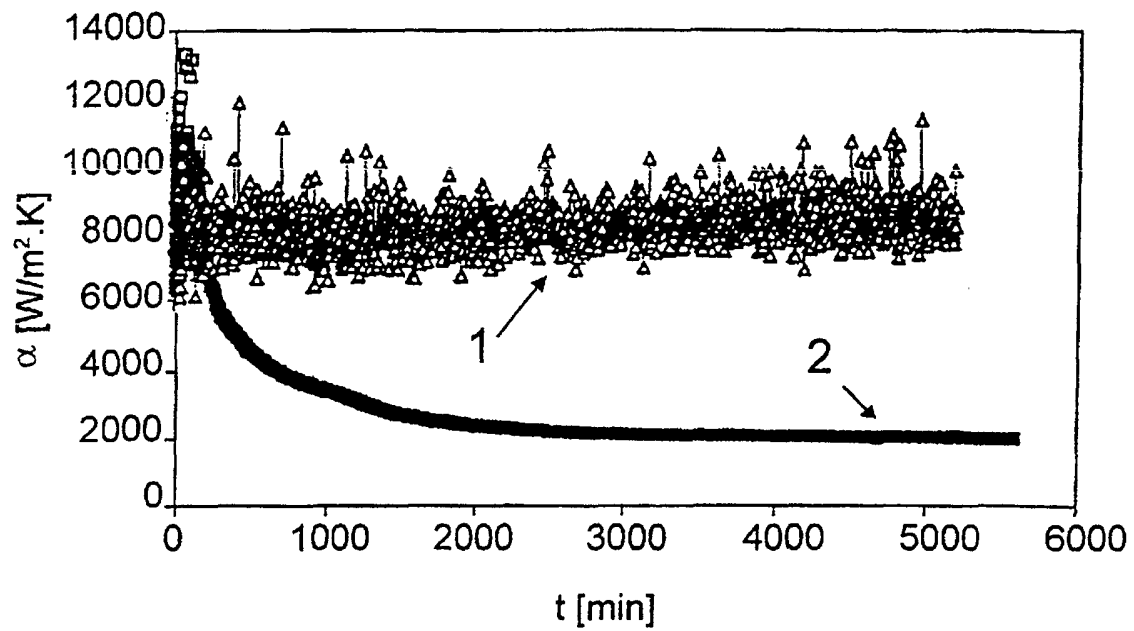


FIG.2

