

Ni-P-PTFE 镀层表面黏液形成菌的污垢特性

徐志明¹, 姚响¹, 白文玉¹, 刘坐东², 王景涛¹

(1. 东北电力大学, 吉林 132012; 2. 华北电力大学, 北京 102206)

摘要:目的 研究 Ni-P-PTFE 镀层改性换热面对微生物污垢的抑制作用。方法 调整化学镀工艺, 在换热器常用的低碳钢表面制备不同性能的复合镀层, 获取镀层厚度、镀速和表面能等参数。对低碳钢和 Ni-P-PTFE 复合镀层进行微观形貌对比, 并进行黏液形成菌污垢静置实验, 测量菌悬液中的细菌数量变化及试样质量变化。分析复合镀层表面在黏液形成菌污垢实验前后的宏观和微观形貌, 与低碳钢试样进行对比, 研究复合镀层试样表面能和镀层表面污垢沉积的关联性。结果 Ni-P-PTFE 复合镀层改变了换热面的表面性能, 接触角明显增大, 表面能由改性前的 49.16 mJ/m^2 降低到 7.54 mJ/m^2 。与低碳钢的静置结果相比, 悬挂复合镀层试样的菌悬液中黏液形成菌数量显著减少, 复合镀层试样表面平均污垢沉积量减少到 2.3 g/m^2 (低碳钢表面为 12.1 g/m^2)。结论 Ni-P-PTFE 镀层可以有效抑制黏液形成菌的生长, 低表面能有效减少了微生物污垢的沉积, 使其表现出良好的耐蚀性和抗垢性。

关键词: 黏液形成菌; 复合镀层; 表面改性; 微生物污垢; 抗腐蚀性

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0010-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.003

Microbial Fouling Characteristics of Slime-forming Bacteria on Composite Coating of Ni-P-PTFE

XU Zhi-ming¹, YAO Xiang¹, BAI Wen-yu¹, LIU Zuo-dong², WANG Jing-tao¹

(1. Northeast Dianli University, Jilin 132012, China; 2. North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to investigate the influence of the modified surface on microbial fouling, the microbial fouling experiment of slime-forming bacteria on the composite coating of Ni-P-PTFE was conducted in this study. **Methods** Several composite coatings with different properties were prepared by electroless plating on the surface of carbon steel and the parameters such as plating thickness, plating speed and surface energy were obtained. The microstructure of electroless composite plating of Ni-P-PTFE and low carbon was compared by scanning electron microscopy, and the slime-forming bacteria microbial fouling experiments of low carbon steel and the composite coatings samples were conducted. The variation of bacteria amount in the bacterial suspension and weight variation of the samples were documented; The macroscopic and microscopic morphologies of the composite coatings were obtained and analyzed before and after the slime-forming bacteria fouling experiment, with low carbon steel as a control, the rela-

收稿日期: 2015-11-26; 修订日期: 2015-12-31

Received: 2015-11-26; Revised: 2015-12-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51476025)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51476025)

作者简介: 徐志明(1959—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事节能理论、换热设备污垢机理与对策研究。

Biography: XU Zhi-ming(1959—), Male, Professor, Doctoral tutor, Research focus: energy-saving theory, heat exchange equipment fouling and the countermeasures.

relationship between surface energy of the composite coatings and fouling deposit on the coatings was discussed. **Results** The surface properties of heat exchanger were changed by Ni-P-PTFE coating, as the contact angle increased significantly, and the surface energy of the samples decreased from 49.16 mJ/m² (carbon steel) to 7.54 mJ/m² (composite coating steel). The number of slime-forming bacteria in the suspension containing the composite coatings reduced markedly, and the average volume of dirt deposited on the coatings reduced from 12.1 g/m² (carbon steel) to 2.3 g/m² (composite coating steel). **Conclusion** It is reasonable to believe that the Ni-P-PTFE coating on low carbon steel could effectively inhibit the growth of mucus-forming bacteria, and the lower surface energy brought by the coating could reduce the deposition of microbial fouling. The composite coating showed excellent corrosion resistance and anti-fouling performance.

KEY WORDS: slime-forming bacteria; composite coating; surface modification; microbial fouling; corrosion resistance

换热设备经常会遇到污垢问题^[1]。随着表面工程技术的兴起,将表面改性技术应用于换热器的换热面,赋予材料表面特殊的性能,使污垢变得疏松且易于脱落,进而提高换热器的传热性能,并减少换热面的结垢问题,是一个新的研究方向^[2-5]。化学镀 Ni-P 由于工艺和设备简单,易于控制和掌握,制备的镀层具有较高的硬度、耐磨性和耐腐蚀性,成为了表面改性工程中常用的方法之一^[6-7]。多年来,很多学者尝试不断改进工艺来使得镀层表面具有更多优良的性能,例如在化学镀镍槽液中添加减摩固体微粒 PTFE,得到的 Ni-P-PTFE 复合镀层具有减摩、不粘、抗咬合等性能特点,应用更为广泛^[8]。

一些学者对表面改性工艺关联抗垢性能进行了研究,取得了不错的研究成果。Jangho lee 等^[9]用聚四氟乙烯对换热表面进行改性,并研究了涂层对换热设备性能的影响。程延海^[10]对 Ni-W-P 化学镀液中的钨酸钠浓度进行调整,获得了不同钨含量的三元 Ni-W-P 镀层,发现镀层的抗垢性能随着镀层中钨含量的增加而降低。周志伟等^[11-13]通过外加磁场和改变表面活性剂的方式,制备了不同性能的 Ni-P-PTFE 复合镀层来抑制污垢。Zhao^[14]采用表面改性技术改善水处理设备的 CaSO₄ 结垢问题,发现 Ni-P-PTFE 复合镀层能影响 CaSO₄ 沉淀的粘附及微观结构,使水处理设备中的 CaSO₄ 污垢显著减少。王永真^[15]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,发现随着镀层中 PTFE 含量的增加,表面结垢诱导期延长,而结垢量减小,同时阻垢性能增强。Wang^[16]研究了 PTFE 含量对化学镀 Ni-P-PTFE 镀层在海水中的电化学腐蚀行为的影响,发现镀层的抗电化学腐蚀能力随着 PTFE 含量的增加而显著下降。

在能源化工行业中,生物污垢是众多换热设备中不可忽视的部分,特别是循环冷却水系统中的微生物污垢问题,黏液形成菌就是其中一种非常常见的有害微生物。黏液形成菌能产生一种吸附力强的黏泥状

沉积物附着在循环水换热管壁上,影响换热器的传热效率,并能与硫酸盐还原菌形成相互作用,诱导管壁表面发生结垢,甚至腐蚀^[17]。影响微生物污垢的因素很多,众多学者通常从改变工质工况以及使用抗生素等方向来抑制微生物污垢在换热系统中的生长^[18-21]。目前,国内外对 Ni-P-PTFE 改性表面上腐蚀和微生物污垢特性的研究还相对偏少。笔者考虑壁面材料是微生物污垢的影响因素之一,因而采用 Ni-P-PTFE 化学复合镀方式对换热器中常用的低碳钢换热表面进行改性,并测试改性表面的表面自由能,研究复合镀层表面黏液形成菌的腐蚀和污垢特性,探讨了将复合镀层应用于换热表面抑制或减轻微生物污垢的可能性。

1 实验

1.1 化学复合镀的工艺及配方

基材为 30 mm×30 mm×0.5 mm 的 Q235A 低碳钢片。所用镀液为向化学镀 Ni-P 基础镀液中添加 PTFE 粒子制备的 Ni-P-PTFE 复合镀液,其配方为: NiSO₄·6H₂O 15~35 g/L, NaH₂PO₂·H₂O 15~35 g/L, CH₃COONa 10 g/L, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 2~10 g/L, C₃H₆O₃ 1535 g/L, C₂H₅NO₂ 2~8 g/L, KI 0.01 g/L, PTFE 乳液(固含量 60%, 粒子直径 0.5 μm) 4~12 mL/L, 表面活性剂 0.8 g/L。施镀工艺参数为: 镀液温度(88±2)℃, pH=5.0±0.2, 施镀时间 2 h。每半小时调整镀液浓度及 pH 值。

1.2 复合镀层微观形貌分析和表面性能测试

采用 EDX1800BX 荧光光谱仪(江苏天瑞)测定复合镀层厚度,根据施镀时间算得平均镀速为 5.1123 μm/h。采用 JSM-6510 扫描电镜(SEM)对试样进行扫描拍摄,对比无镀层低碳钢试样与 Ni-P-PTFE 复合

镀层试样的表面微观形貌。

采用 JF99A 粉体接触角测量仪分别测量试样表面与蒸馏水、二碘甲烷的接触角,并根据接触角计算低碳钢试样与复合镀层试样的表面能。采用 Owens 二液法计算试样的表面能,计算方法为:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P \quad (1)$$

$$\gamma_L = \gamma_s^D + \gamma_s^P \quad (2)$$

式中: γ_s 为固体表面能,可以分解为色散力 γ_s^D 项和极性力 γ_s^P 项; γ_L 为液体表面能,也可以分解为色散力 γ_L^D 项和极性力 γ_L^P 项。那么:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^D \gamma_L^D)^{1/2} + 2(\gamma_s^P \gamma_L^P)^{1/2} \quad (3)$$

对于公式(3),如果已知液体的表面能 γ_L 及其分项 γ_L^D 、 γ_L^P ,并测出液体在固体表面上的接触角 θ ,则还有两个未知数 γ_s^D 和 γ_s^P 。为了求得这两个未知数,必须采用两种极性不同的测试液体,获得如下方程组:

$$\gamma_{L1}(1 + \cos \theta_1) = 2(\gamma_s^D \gamma_{L1}^D)^{1/2} + 2(\gamma_s^P \gamma_{L1}^P)^{1/2} \quad (4)$$

$$\gamma_{L2}(1 + \cos \theta_2) = 2(\gamma_s^D \gamma_{L2}^D)^{1/2} + 2(\gamma_s^P \gamma_{L2}^P)^{1/2} \quad (5)$$

由该方程组可以求出 γ_s^D 和 γ_s^P ,进而求得固体的表面能 $\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P$ 。本文所用测试液体在 20 °C 下的表面能见表 1。

表 1 探测液体的表面自由能

Tab.1 Detected values of liquid surface free energy

液体	γ_s^D	γ_L^D	γ_L^P
水	72.8	21.8	51.0
二碘甲烷	50.8	48.5	2.3

1.3 黏液形成菌污垢特性测试

测试时采用 GB/T 14643.1—93《工业循环冷却水中黏液形成菌的测定》推荐的培养基,即向 3.0 g 牛肉膏、10.0 g 蛋白胨和 5.0 g 氯化钠中加蒸馏水至 1000 mL,调节 pH 至 7.2±2,于 1.2×10⁴ Pa 蒸汽压下灭菌 20 min。将黏液形成菌接种到上述培养基中,然后放入 SPX-25B-Z 恒温培养箱中培养 3 天。所用黏液形成菌是从冷却塔塔底黏泥中分离纯化获得,根据革兰氏染色及生理生化指标,初步鉴定为革兰氏阴性纤发菌属。

将培养 3 天的黏液形成菌菌液加去离子水稀释成 OD₆₀₀ 为 0.5 的菌悬液,取 3 个 500 mL 的烧杯,每个烧杯加入 500 mL 菌悬液。将低碳钢试样和复合镀层试样分别悬挂在两个烧杯中,剩下一个烧杯不放试样,最后将 3 个烧杯放置于 30 °C 的恒温培养箱中静置 7 天。静置过程中,每隔 12 h 用精度 0.0001 g 的

电子分析天平(型号 ESJ200-4)称取试样质量,并用 721~100 分光光度计测烧杯中菌液的 OD 值。为减少实验的误差,做 3 组平行实验,取平均值。

2 结果及分析

2.1 表面能测试

根据测量的接触角计算出表面能,见表 2。复合镀层表面与液体的接触角远大于 90°,属疏水性表面,是非浸润镀层。非浸润镀层可减轻微生物及代谢产物在换热面上的附着,从而抑制微生物污垢沉积及腐蚀。这说明用化学复合镀 Ni-P-PTFE 的方法可使换热面表面能降低,能显著改变换热面性能。

低碳钢和复合镀层的表面 SEM 形貌如图 1 所示。

表 2 两种材料表面的接触角和表面能

Tab.2 The contact angles and surface energy of two kinds of materials

试样	接触角/(°)		表面能 /(mJ·m ⁻²)
	大气-蒸馏水	大气-二碘甲烷	
低碳钢	51.5	52.8	49.16
复合镀层	114.5	106.0	7.54

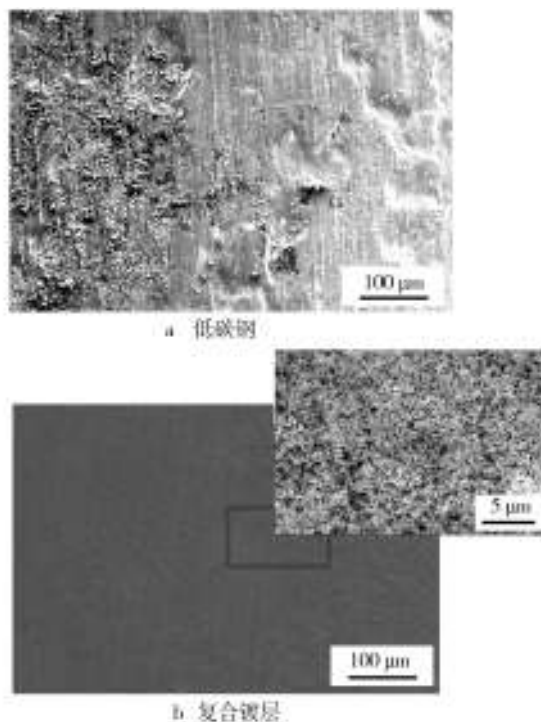


图 1 低碳钢和复合镀层表面 SEM 形貌(200×)

Fig.1 The SEM morphology of low carbon steel (a) and composite coating (b)

可以看到,低碳钢片表面有明显的缺陷,凹凸不平,有很多划痕、大面积凹陷以及锈斑;而复合镀层表面光滑平整,不粗糙,没有起皮、鼓泡与无裂纹等缺陷。施加化学复合镀的低碳钢表面有明显的镀层生长,且镀层覆盖均匀、完整、致密,外观呈亮黑色。Ni-P-PTFE 复合镀层放大 5000 倍可见表面有很多黑色小颗粒,并且分布均匀,黑色小颗粒直径在 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右,与加入的 PTFE 粒子直径相当,说明 PTFE 粒子在镀层中呈均匀分布状态,所得镀层是性能良好的复合镀层。

2.2 黏液形成菌污垢测试

为进一步考察复合镀层在实际应用中的抗蚀性和抗垢性,对低碳钢试样和复合镀层试样进行黏液形成菌污垢特性实验,实验持续 7 天。实验后,烧杯内菌液和试样的情况如图 2 所示。从图 2a 可见,没有放入试样的烧杯中菌液呈淡黄色,杯底只有极少量沉淀。从图 2b 可见,低碳钢在经过 7 天的污垢实验后,表面发生严重腐蚀,整个表面被一层红褐色污垢覆盖,烧杯中的菌液呈红褐色,底部有大量的红褐色沉淀。从图 2c 可见,复合镀层试样经过 7 天的污垢实验后,表面没有发现明显的腐蚀现象,并且基本看不到污垢的沉积,烧杯中菌液颜色与无试样烧杯中的菌液相比变化很小,杯底只有很少量的沉积物。

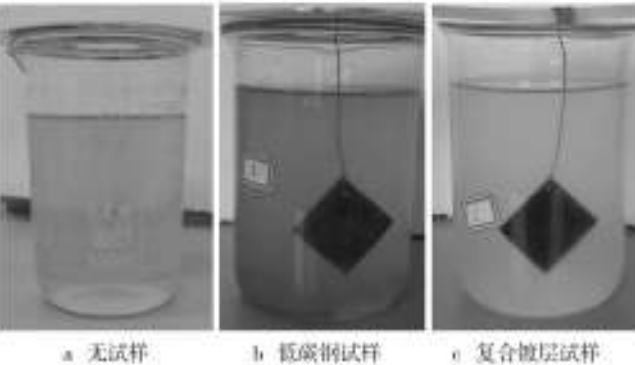


图 2 污垢实验后烧杯内菌液和试样的情况

Fig. 2 The situation of bacterial solution and samples after fouling: a) no sample, b) low carbon steel sample, c) composite coating sample

烧杯中菌液 OD 值随时间的变化如图 3 所示。从曲线 a 可见,放有碳钢试样的菌液 OD 值在前期以较快速度增长,到 72 h 达到峰值,然后开始缓慢下降。这是由于菌液是用对数期的原菌液加去离子水而成,细菌正处于生长最活跃的时候,菌液经过稀释,细菌获得足够的生长空间,直接进入生长对数期而快

速繁殖。随着培养基中营养物质消耗、毒性产物(有机酸、 H_2O_2 等)积累、pH 下降等不利因素的影响,从 60 h 开始,细菌繁殖速度渐趋下降,相对细菌死亡数开始逐渐增加,此期细菌增殖数与死亡数渐趋平衡,细菌进入生长稳定区,菌液 OD 值在 72 h 时达到最大值。随着稳定期发展,细菌繁殖越来越慢,死亡细菌数量明显增多,细菌进入生长衰亡期,因此菌液 OD 值下降。

从曲线 b 可见,放有复合镀层试样的烧杯中菌液 OD 值在前期以较慢的速度增长,到 96 h 达到峰值,然后呈下降趋势。这是由于菌液中悬挂复合镀层试样时,细菌生长环境发生变化,在前期细菌会进行调整。福崎智司的研究表明^[22],Ni-P-PTFE 复合镀层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出良好的抗菌性,会抑制细菌的生长。

对比两条 OD 值曲线,a 曲线明显高于 b 曲线,但两条曲线的变化趋势一样。b 曲线 OD 值的峰值明显小于 a 曲线,说明复合镀层在菌液中表现出抑菌性,影响了黏液形成菌的生长,使细菌总数量明显少于悬挂低碳钢的菌液,OD 值较低,能够起到减少黏液形成菌微生物污垢的作用。

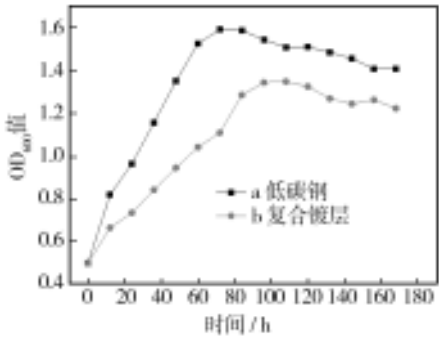


图 3 烧杯中菌液 OD 值

Fig. 3 The OD values of bacterial solutions

低碳钢试样和复合镀层试样的质量变化情况如图 4 所示。低碳钢试样的质量先小幅下降,后上升,在 48 h 到 96 h 之间趋于稳定,之后快速下降。这是由于开始时,低碳钢在菌液发生腐蚀,并且此时菌液中的细菌数量较少,粘附在试样表面的粘液形成菌很少,使试样质量出现下降。随着细菌的不断生长,越来越多的细菌以及代谢产物开始粘附在试样表面,并且与试样表面的腐蚀产物相结合,因此碳钢试样的质量增加。到 48 h 时,细菌的粘附与腐蚀速率相差不大时,试样的质量开始趋于稳定。到 96 h 的时候,烧杯内的细菌开始出现衰亡,试样表面新粘附的生物

污垢增长小于腐蚀带来的质量减少,污垢层也逐渐开始脱落,因此试样质量迅速下降。

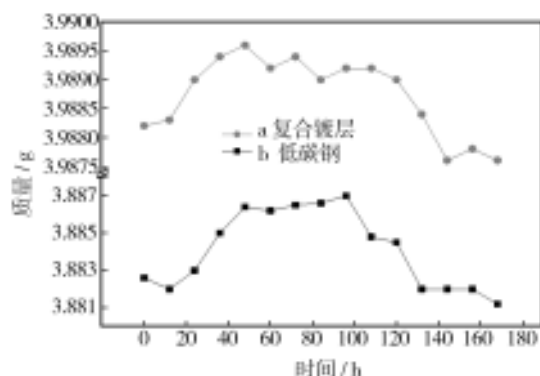


图4 低碳钢和复合镀层试样的质量变化曲线

Fig.4 Mass change curves of low carbon steel and composite coating

复合镀层试样的质量先少量增长,之后呈较大幅度增长,在48 h到120 h之间相对趋于稳定,第5天后开始下降。这是由于开始时,菌液对试样的腐蚀作用不大,并且菌液中的细菌刚开始生长,只有少量的黏液形成菌及其产物粘附在试样表面,使试样质量小幅上升。随着细菌的生长,试样上的生物污垢增多,试样质量开始上升。之后,由于试样表面能很低,黏液形成菌及其产物不易粘附在试样表面,有的即使粘附在试样表面,也很容易掉落下来,因而第48 h开始,试样的质量趋于平衡。到第120 h时,烧杯内的细菌出现衰亡现象,试样表面的细菌粘附减少,并且一部分死亡菌体脱落,试样本身发生轻微腐蚀,使试样的质量下降。

2.3 污垢沉积测试

污垢实验后的试样宏观形貌如图5所示。从图5a可见,低碳钢表面发生了非常严重的腐蚀,完全被红褐色氧化物覆盖。红褐色氧化物是低碳钢中的铁元素被氧化后形成的三氧化二铁。在红褐色腐蚀产物上还有一些黑色污垢,并且一些污垢已经从试样表面脱落,露出低碳钢基体。黑色污垢是三氧化二铁与黏液形成菌及其分泌物结合形成的腐蚀污垢。从图5b可见,复合镀层表面没有发生明显腐蚀,只有为数不多的小块粘液形成菌及其产物粘附在镀层表面。宏观形貌说明,复合镀层能够有效抑制黏液形成菌及其产物在换热表面的覆盖与沉积,可对换热设备微生物污垢起抑制作用。

污垢实验后的试样表面微观形貌如图6所示。

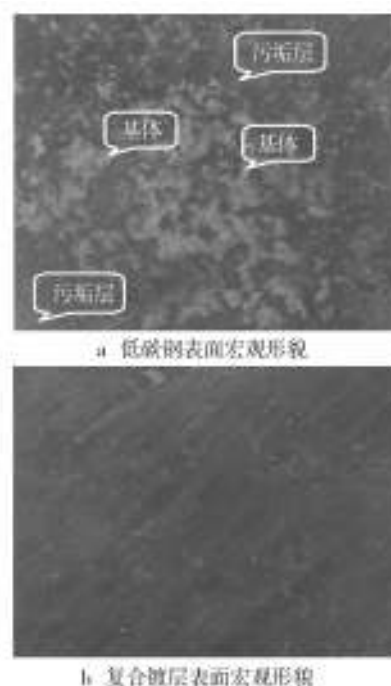


图5 试样经污垢试验后的表面宏观形貌

Fig.5 The surface macro morphology of specimen after fouling test: a) the surface macro morphology of low carbon steel, b) the surface macro morphology of composite coating

从图6a可以看到,低碳钢表面有大块白色块状污垢,并且污垢已经出现断裂,有的污垢已经从试样上脱落,有的污垢则即将脱落。白色块状物质是氧化物与黏液形成菌及其分泌物形成的污垢,扫描电镜发射的电子到污垢表面反射回来,图中就显示为白色。低碳钢表面因腐蚀生成的氧化产物疏松且多孔,会使黏液形成菌及其产物更加容易粘附在碳钢表面。越来越多的菌体及其分泌物在易附着的混合污垢上聚集,加上细菌自身的生长,也会加快试样的腐蚀,最终在试样表面形成大量污垢。

从图6b可见,复合镀层表面没有腐蚀产物,也没有大块污垢附着,仅有数量不多的小块黑色物附着。这是由于复合镀层的表面不易发生腐蚀,并且表面能很低,细菌在镀层表面不易附着,因此表面只有少量的小块生物污垢。黏液形成菌及其产物粘附在镀层表面,当扫描电镜发射的电子到达镀层表面后,在黏液形成菌及其产物的生物污垢区域,电子不能或很少被反射,图中就显示为黑色。

对比两幅SEM图可见,复合镀层表面的污垢远少于低碳钢表面,并且未见明显腐蚀,说明复合镀层能有效减少黏液形成菌给换热表面带来的腐蚀与污

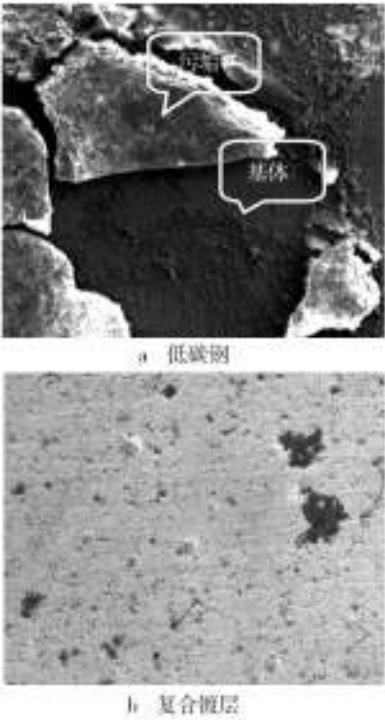


图 6 试样经污垢试验后的表面微观形貌(200×)
Fig. 6 The surface micro topography of specimen after fouling test: a) low carbon steel, b) composite coating

垢沉积。

将污垢实验后的试样用化学除膜剂(15% HCl)进行处理,去掉试样表面的生物黏膜,再用酒精擦拭,除去试样表面的污垢,清洗后的试样表面宏观形貌如图 7 所示。从图 7a 可见,低碳钢试样经过处理后,表面的红褐色腐蚀产物及微生物污垢被清洗掉,露出许多小凹痕。凹痕是低碳钢基体在菌液中发生腐蚀形成的氧化产物被清洗掉而留下的,说明整个低碳钢表面都受到了比较严重的腐蚀。从图 7b 可见,复合镀层试样经过处理后,极少数微生物污垢被清洗掉,试样表面仍然平整、光滑,未发现腐蚀迹象,说明复合镀层对低碳钢基体有很好的保护,使试样没有发生明显腐蚀。

微生物污垢实验中的试样质量数据见表 3。称取了低碳钢和复合镀层试样清洗前、清洗后的质量($m_{前}$ 、 $m_{后}$),清洗前后的质量差(Δm)即为试样上的污垢沉积质量,从而可以计算出单位面积上的污垢沉积量。从表 3 可以看到,3 组平行实验中,低碳钢试样污垢沉积量均在 0.02 g 以上,复合镀层试样污垢沉积量均在 0.005 g 以下,并且复合镀层单位面积上的污垢量远低于低碳钢。可见在微生物污垢实验中,复合镀层具有良好的抗垢性。

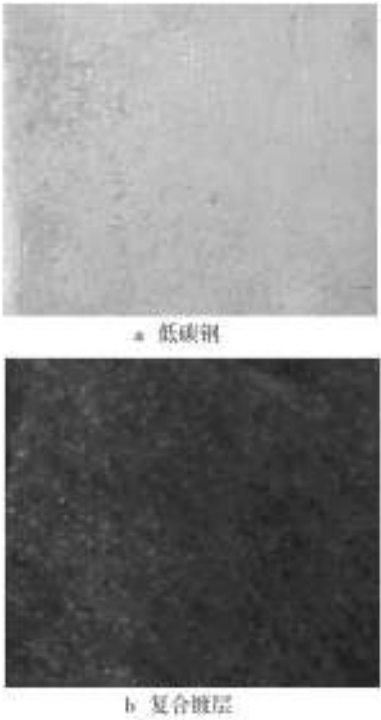


图 7 试样清洗后的表面宏观形貌
Fig. 7 The surface macro morphology of specimen after cleaning: a) low carbon steel, b) composite coating

表 3 微生物污垢实验中的质量数据
Tab.3 Microbiological fouling mass data

试样	实验 编号	$m_{前}$ /g	$m_{后}$ /g	Δm /g	平均污垢量 /($g \cdot m^{-2}$)
低碳 钢	1	3.8812	3.8608	0.0204	12.1
	2	3.9462	3.9248	0.0214	
	3	4.0468	4.0222	0.0246	
复合 镀层	1	3.9876	3.9832	0.0044	2.3
	2	4.2860	4.2830	0.0030	
	3	4.1562	4.1514	0.0048	

3 结论

- 1) 对换热器进行 Ni-P-PTFE 表面改性,换热表面变得光滑平整,接触角变大,表面能显著降低,液体难以将换热表面润湿。
- 2) 在黏液形成菌污垢实验中,复合镀层表面的污垢沉积量为 2.3 g/m²,明显低于低碳钢的 12.1 g/m²,表明复合镀层具有良好的抗垢性。复合镀层能有效抑制细菌的生长,减少环境内黏液形成菌的细菌总数,从而起到减少黏液形成菌微生物污垢的作用。
- 3) 复合镀层的表面能和抗垢性存在一定关联,但其他因素对镀层抗垢性的影响仍需进行深入研究。

参考文献

- [1] 杨善让,徐志明,孙灵芳,等. 换热设备污垢与对策[M]. 第二版. 北京:科学出版社,2004.
YANG S R, XU Z M, SUN L F, et al. Fouling and Countermeasures for Heat Transfer Equipment [M]. The Second Edition. Beijing: Science Press, 2004.
- [2] 张仲彬,徐志明,张明玉. 不同涂层材料表面 CaCO_3 污垢特性的研究[J]. 化工机械, 2011, 38(2): 160—162.
ZANG Z B, XU Z M, ZHANG M Y. Experimental Investigation into CaCO_3 Fouling on Coated Surface [J]. Chemical Machinery, 2011, 38(2): 160—162.
- [3] 周伟东. 地热水板式换热器微纳米涂层表面防腐防垢性能研究[D]. 天津:天津大学, 2012.
ZHOU W D. Fouling and Corrosion Inhibition Properties of Nano- and Micrometer Coatings on Plate Heat Exchanger in Geothermal Water [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [4] KATHERINE R, MIKE D, CON P, et al. Biofouling Control Byhydrophilic Surface Modification of Polypropylene. Feed Spacers by Plasma Polymerization [J]. Desalination, 2014, 33(5): 108—118.
- [5] ZHAO Q, LIU Y. Investigation of Graded Ni-Cu-P-PTFE Composite Coatings with Antiscaling Properties [J]. Applied Surface Science, 2004, 22(6): 91—99.
- [6] 叶朝曦. Ni-P 化学镀改性换热表面阻垢特性试验研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
YE C X. Experimental Fouling Investigation with Modified Surface of Electroless Ni-P Coating [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [7] BOUSNINA M A, SCHOENSTEIN F, SMIRI L S, et al. Facile Synthesis of Metastable Ni-P Nanostructured Materials by a Novel Bottom-up Strategy [J]. Solid State Sciences, 2015, 40(5): 13—19.
- [8] EBDON P R. Composite Coatings with Lubricating Properties [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1987, 65(5): 80—82.
- [9] LEE Jangho. Experimental Study on the Heat and Mass Transfer of Teflon-coated Tubes for the Latent Heat Recovery [J]. Heat Transfer Engineering, 2005, 26(2): 28—37.
- [10] 程延海,陈衡阳,杨金勇,等. 换热表面 Ni-W-P 镀层抗垢特性[J]. 化工学报, 2014, 65(S1): 398—402.
CHENG Y H, CHEN H Y, YANG J Y, et al. Anti-fouling Properties of Electroless Ni-W-P Deposit on Heat Transfer Surface [J]. CIESC Journal, 2014, 65(S1): 398—402.
- [11] 周志伟,侯俊英,张慧英,等. Ni-P-PTFE 化学复合镀工艺的磁场机理探讨[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2014, 35(3): 299—303.
ZHOU Z W, HOU J Y, ZHANG H Y, et al. Mechanism Exploration of Magnetic Field on Process of Ni-P-PTFE Electroless Composite Coatings [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2014, 35(3): 299—303.
- [12] MAFI R Iman, CHANGIZ D. Comparison of the Coating Properties and Corrosion Rates in Electroless Ni-P/PTFE Composites Prepared by Different Types of Surfactants [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(20): 8653—8658.
- [13] 张翠杰,刘贯军,张培彦. Ni-P-PTFE 化学复合镀工艺优化及镀层性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 102—105.
ZANG C J, LIU G J, ZHANG P Y. Process Optimization of Electroless Ni-P-PTFE Composite Plating and Research on the Coating Performance [J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 102—105.
- [14] ZHAO Q, LIU Y, WANG S, et al. Surface Modification of Water Treatment Equipment for Reducing CaSO_4 Scale Formation [J]. Desalination, 2005, 180(1): 133—138.
- [15] 王永真,陈颖,何凯龙,等. 铜基 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的阻垢和导热综合性能的研究[J]. 制冷学报, 2014, 35(1): 20—24.
WANG Y Z, CHEN Y, HE K L, et al. Investigation on Anti-fouling Capacity and Thermal Conductivity of Ni-P-PTFE Composite Coating [J]. Journal of Refrigeration, 2014, 35(1): 20—24.
- [16] WANG J F, TIAN J T, LIU X Z, et al. Effect of Polytetrafluoroethylene Content on Electrochemical Anticorrosion Behaviors of Electroless Deposited Ni-P and Ni-P-Polytetrafluoroethylene Coatings in Seawater [J]. Thin Solid Films: An International Journal on the Science and Technology of Thin and Thick Films, 2011, 519(18): 5905—5911.
- [17] 门洪,安凌菲,张平,等. 基于模拟退火算法和支持向量机的粘液形成菌识别[J]. 化工自动化及仪表, 2011, 38(3): 323—326.
MEN H, AN L F, ZHANG P, et al. Recognition of Slime-forming Bacteria Based on Simulated Annealing Algorithm and Support Vector Machine [J]. Control and Instruments in Chemical Industry, 2011, 38(3): 323—326.
- [18] 刘芳,侯衍美,赵朝成. 循环冷却水系统中生物黏泥形成的水质影响因素[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2009, 23(2): 149—154.
LIU F, HOU Y M, ZHAO C C, et al. Influences of Water Quality on Biofouling Forming in Circulating Cooling Water System [J]. Journal of China University of Petroleum (Natural Science Edition), 2009, 23(2): 149—154.

- [8] GANDHE A R, FERNANDES J B. A Simple Method to Synthesize N-doped Rutile Titania with Enhanced Photocatalytic Activity in Sunlight[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(9): 2953—2957.
- [9] ASASHI R, MORIKAWA T, OHWAKL T. Visible Light Photocatalysis in Nitrogen Doped Titanium Oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269—271.
- [10] WAN L, LI J F, FENG J Y, et al. Improved Optical Response and Photocatalysis for N-doped Titanium Oxide (TiO_2) Films Prepared by Oxidation of TiN[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(10): 4764—4767.
- [11] ZHAO L, JIANG Q, LIAN J S. Visible-light Photocatalytic Activity of Nitrogen-doped TiO_2 Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(15): 4620—4625.
- [12] IRIE H, WATANABE Y, HASHIMOTO K. Nitrogen-concentration Dependence on Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Powders[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(23): 5483—5486.
- [13] CUI X L, MA M, ZHANG W, et al. Nitrogen-doped TiO_2 from TiN and Its Visible Light Photoelectrochemical Properties[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(3): 367—371.
- [14] XU Z, FAN B H, ZHENG W N, et al. A Novel Plasma Surface Metallurgy: Xu-Tec Process[J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 43/44(2): 1065—1073.
- [15] CHEN X B, LOU Y B, SAMIA ANNA C S, et al. Formation of Oxynitride as the Photocatalytic Enhancing Site in Nitrogen-doped Titania Nanocatalysts: Comparison to a Commercial Nanopowder[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(1): 41—49.
- [16] CONG Y, ZHANG J L, CHEN F, et al. Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped TiO_2 Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(19): 6976—6982.
- [17] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [18] SHEN X C. Spectroscopy and Optical Properties of Semiconductor[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [19] FUJISHIMA A, TATA N R, DONALD A T. Titanium Dioxide Photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1—21.
- [20] 汪宇炎, 汪洋. TiO_2 薄膜在玻璃材料上的亲水性研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 52—54.
- [21] WANG Y Y, WANG Y. Study on Hydrophilic Properties of TiO_2 Thin Films Prepared on Glass[J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 52—54.
- [22] 黄东升, 曾人杰, 陈朝凤, 等. 铁、氮共掺杂二氧化钛薄膜的亲水性能[J]. 物理化学学报, 2007, 23(7): 1037—1041.
- [23] HUANG D S, ZENG R J, CHEN C F, et al. Hydrophilicity of TiO_2 Thin Films Codoped with Iron and Nitrogen[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(7): 1037—1041.
- [24] 余志勇, 张维, 马明, 等. 阳极氧化 TiN 薄膜制备 N 掺杂纳米 TiO_2 薄膜及其可见光活性[J]. 物理化学学报, 2009, 25(1): 35—40.
- [25] YU Zhi-yong, ZHANG Wei, MA Ming, et al. Visible Light Photoelectrochemical Response of Nitrogen-doped TiO_2 Thin Films Prepared by Anodic Oxidation of Titanium Nitride Films[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(1): 35—40.
- [26] 梅乐夫, 梁开明. 氮掺杂 TiO_2 - ZrO_2 复合光催化薄膜的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(5): 758—761.
- [27] MEI L F, LIANG K M. TiO_2 - ZrO_2 Photo-catalytic Co-extruded Films Doped with Nitrogen[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(5): 758—761.

(上接第 16 页)

- [19] 于大禹, 尹旭, 张静, 等. 基于模拟循环冷却装置的微生物污垢形成的影响因素[J]. 化工学报, 2011, 62(12): 3503—3510.
- [20] YU D Y, YIN X, ZHANG J, et al. Factors Affecting Microbial Fouling Formation in Simulated Recirculating Cooling-water System[J]. CIESC Journal, 2011, 62(12): 3503—3510.
- [21] 关晓辉, 崔长龙, 曹生现, 等. 不锈钢缩放管中典型致垢微生物致垢能力[J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1429—1434.
- [22] GUAN X H, CUI C L, CAO S X, et al. Study on Fouling Ability of Typical Fouling Microorganisms in the Stainless Steel Zoom Pipe[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(6): 1429—1434.
- [23] 郑胜, 邹杉杉, 钱院红. 粘液形成菌对氯锭杀菌剂的耐药性研究[J]. 化学通报, 2014, 77(10): 980—984.
- [24] ZHENG S, ZOU S S, QIAN Y H. Study on Slime-forming Bacteria Resistance to Chloride Ingot Biocide[J]. Chemistry Online, 2014, 77(10): 980—984.
- [25] SATOSHI F, MINORU H. No Electrolytic Ni-P-PTFE Composite Coating Antimicrobial Properties and Compatibility of Biomass[J]. Surface Technology, 2006, 57(3): 46—51.