

DOI: 10.16078/j.tribology.2016.06.012

空蚀诱发铁基纳米结构的发生机制

刘峰斌*, 曾箐雨, 蒋涵, 崔岩, 曹雷刚, 杨越

(北方工业大学 机械与材料工程学院, 北京 100144)

摘要: 利用超声空化设备, 分别在自来水和去离子水介质中针对Q235钢进行表面振动空蚀处理. 利用扫描电子显微镜、激光共聚焦显微镜、拉曼光谱仪和透射电子显微镜对自来水介质中产生的空蚀坑及坑缘形貌、结构进行了分析. 结果表明: Q235钢空蚀呈现典型的彩虹环结构, 该结构是由 δ -FeOOH组成的具有不同叠加厚度的纳米薄片. 纳米结构生成机制为空化作用引起的空蚀产物喷发堆积. 其中, 较之去离子水介质, 自来水介质中产生的纳米薄片厚度和数量要大得多, 表明离子对羟基氧化铁纳米结构的形成有促进作用.

关键词: 超声空蚀; 纳米结构; 羟基氧化铁

中图分类号: TV131.3+2

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2016)06-0749-06

Generation Mechanism of Fe-base Nanostructures Induced by Cavitation Erosion

LIU Fengbin*, ZENG Qingyu, JIANG Han, CUI Yan, CAO Leigang, YANG Yue

(College of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

Abstract: Cavitation erosion of Q235 steel in tap water and in deionized water was carried out by using an ultrasonic cavitation equipment. Then, surface morphology and phase structures of cavitated surface were investigated by using scanning electron microscopy, laser scanning confocal microscopy, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. The results show that the cavitated surface of Q235 steel exhibited a rainbow circle structure, which was composed of nano-sheet δ -FeOOH with different thickness. It deduced that the iron oxide nano-sheets were produced by cavitation induced eruption and pilling up. Compared to those in deionized water, the erupted nano-sheets produced in tap water were larger in quantity and thickness. Ions in tap water had influence on promoting the formation of iron oxide nanostructures.

Key words: nanostructures; cavitation erosion; FeOOH

空蚀, 又名气蚀, 是由于近壁面空泡溃灭产生微射流, 造成表面材料流失的现象^[1]. 这种破坏形式在水力机械中广泛存在. 由于其严重的破坏性, 空蚀的发生机制受到研究人员的高度重视^[2-3]. 探明空蚀破坏的发生机制, 进而抑制空蚀破坏对保障水力机械的长期

可靠运行具有重要的实际意义.

因为空蚀坑是空泡溃灭产生的微射流直接作用的产物, 因此在空蚀发生机制的研究中, 空蚀坑形貌的研究一直是一个研究热点^[3-11]. 研究发现由于不同材料具有的不同的组织结构及力学性能, 在空蚀破坏

Received 15 June 2016, revised 23 July 2016, accepted 22 August 2016, available online 28 November 2016.

*Corresponding author. E-mail: fbliu@ncut.edu.cn, Tel: +86-10-88802022.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51575004) and Beijing Natural Science Foundation (3162010), and some experimental results obtained from the help of Dr. Yan Dayun of University of Washington.

国家自然科学基金项目(51575004)和北京市自然科学基金项目(3162010)资助; 部分试验结果分析获得了华盛顿大学颜大运博士的帮助.

过程中产生迥然不同的空蚀形貌^[3, 5-6, 9-10]。其中, 碳钢材料在光学显微镜下空蚀坑周围呈现不同颜色的彩虹环形貌^[10-11, 13]。Chen等^[5, 8]研究发现彩虹环的形成与空泡在材料表面溃灭产生高温使得坑缘被不同程度的氧化有关。Yan等^[7]对彩虹环进行了高分辨扫描电子显微镜观察, 发现彩虹环实质是大量片状纳米结构构成的, 并认为之所以呈现不同颜色与这些片状纳米结构的叠加厚度以及存在状态有关。空蚀破坏诱发片状铁基纳米结构给铁基纳米材料的制备提供了一个新颖的思路, 有望发展成为一种低成本、高效率的铁基纳米材料制备方法。但是, 空蚀诱发铁基纳米结构的生成机制尚不清楚, 该纳米结构形态的影响规律也未见报道。这不可避免限制了基于空蚀制备可控形貌金属基纳米结构工作的开展。

基于此, 本文作者利用超声振动空蚀试验台, 通过改变振动头与试样的间距控制超声振动能量, 探究不同条件下彩虹环的发生、发展机制, 分析铁基纳米物质的微观形貌和相结构。研究结果对深入研究基于空蚀的金属基纳米结构制备具有指导意义。

1 试验部分

空蚀试验在磁致伸缩超声振动空蚀设备上进行。设备的工作原理示意图如图1所示。其中, 钛合金振动端头直径15 mm, 振动频率为20 kHz, 功率168 W, 温度不高于30 °C, 单次试验时间为25 min, 其中每振动9 s, 间歇5 s。空蚀试样为Q235钢材料。该材料化学成分为 $w(\text{C}) < 0.22\%$, $w(\text{Mn}) < 0.65\%$, $w(\text{Si}) < 0.35\%$, $w(\text{S}) < 0.05\%$, $w(\text{P}) < 0.045\%$, 剩余元素为Fe。为了便于试验和测试, 试样切割成10 mm×10 mm×6 mm的方片, 然后利用600#、800#和1 200#砂纸依次进行打磨处理, 并用丙酮超声清洗10 min, 氮气干燥后存放。

试验中超声振动的能量大小通过调节振动头与

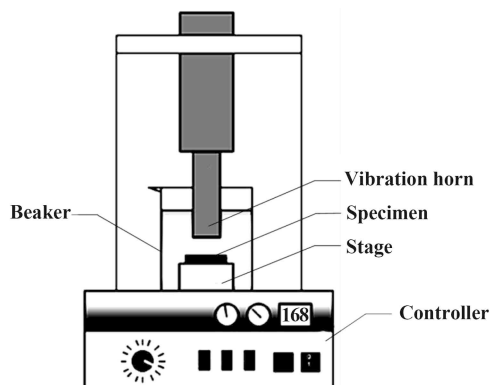


Fig. 1 Schematic of ultrasonic cavitation device

图1 空蚀装置示意图

试样表面的间距来控制。试验中, 调节振动头与试样间距 H 为5、10、15和35 mm。试验介质为普通市政自来水和去离子水。利用等离子体原子发射光谱仪(VISTA-MPX)对自来水中离子浓度进行了测试, 测试发现自来水pH值为7.6, 水中离子浓度结果如表1所示。针对空蚀坑及坑缘, 利用扫描电子显微镜(Quanta 200)和激光共聚焦扫描显微镜(OLS 4100)观察其表面形貌; 利用拉曼光谱仪(RM2000)和透射电子显微镜(JEM 2010F)对空蚀坑坑缘组织进行结构分析。

表1 试验中自来水离子浓度(单位: mg/L)

Table 1 Chemical composition of tap water (Unit: mg/L)

Ion	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Tap water	3.12	79.34	109.53	41.25	169.64	87.03

2 结果与讨论

2.1 空蚀纳米结构的发生机制

图2为空蚀试验后试样表面的扫描电子显微镜照片。其中, 图2(a~d)分别对应振动端头与试样表面距离 H 为35、15、10和5 mm的试验条件。由图2(a)可知, 空蚀坑的坑缘呈现毛绒状结构堆积突起, 甚至大量空蚀坑被毛绒状结构完全覆盖。与图2(a)相比, 图2(b)所示的空蚀坑坑缘周围的毛绒状结构堆积数量减少, 但仍可以看到较为明显的坑缘突起。图2(c)中, 空蚀坑坑缘及周围的结构堆积数量进一步减少, 坑缘突起不明显。而图2(d)中所示的空蚀坑坑缘以及空蚀坑周围区域毛绒状结构分布均匀, 几乎看不到堆积现象。通过对比图2(a~d)可以看到, 随着振动头与试样间距变化, 空蚀坑缘呈现毛绒状结构呈现“喷发”的形式产生并堆积, 这就是光镜下观察到的彩虹环结构^[8]。之所以呈现喷发式的结构堆积与不同间距导致空泡分布及其溃灭产生的微射流传递至试样表面时的能量大小有关^[14]。当 $H=35$ mm时, 振动头产生的空泡较为分散, 单个空泡尺寸较小, 微射流传递至试样表面能量较低, 空蚀坑形成时基体材料无法“喷发”至较远的距离, 导致空蚀产物堆积于坑缘, 甚至覆盖在空蚀坑上。而当随着间距的减小, 一定数量空泡聚集形成大空泡, 其溃灭形成的微射流能量随之变大, 传递到试样表面使得空蚀坑形成后, 空蚀产物有足够的能量在试样表面扩散, 因此, 堆积现象减弱, 呈现均匀分布现象。

激光共聚焦显微镜结果如图3(a)所示。当 $H=35$ mm时, 空蚀坑坑缘周围高度明显高于试样表面。而随着 H 的减小, 试样空蚀受到的能量增加, $H=15$ mm时,

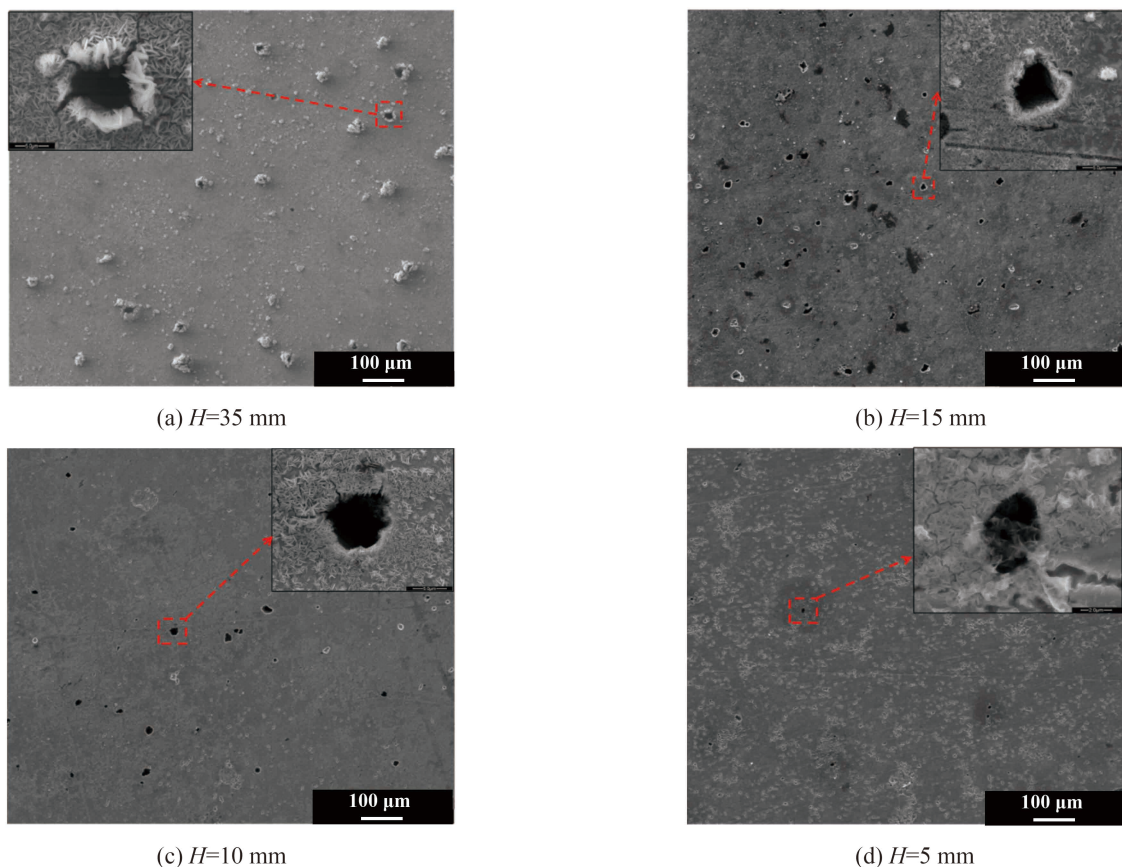


Fig. 2 SEM micrographs of cavitated surfaces with different distance between the vibration horn to the sample surface
图 2 不同振动头距试样表面间距条件下空蚀坑SEM照片

图3(b)所示的空蚀坑坑缘高度也随之下降. 当 $H=5$ mm时, 图3(c)的空蚀坑坑缘高度基本与试样表面相同. 激光共聚焦显微镜结果与扫描电镜观察的结果一致. Chen等^[8]发现彩虹环沿坑缘向外呈现由厚变薄的分布规律, 这与本文中在较大振动头与试样间距获得的坑缘形貌结果一致. 本文作者提出的空蚀产物喷发扩散

机制很好地解释了该结果.

空蚀坑沿坑缘由内到外不同位置的拉曼光谱结果如图4所示. 可以看到, 所有光谱曲线都存在三个明显特征峰, 分别对应 312.5 、 410.4 和 729.4 cm^{-1} . 这些特征峰对应 FeOOH 结构^[15]. 不同试样以及同一试样空蚀坑不同区域拉曼光谱结果基本一致. 由此可以推断,

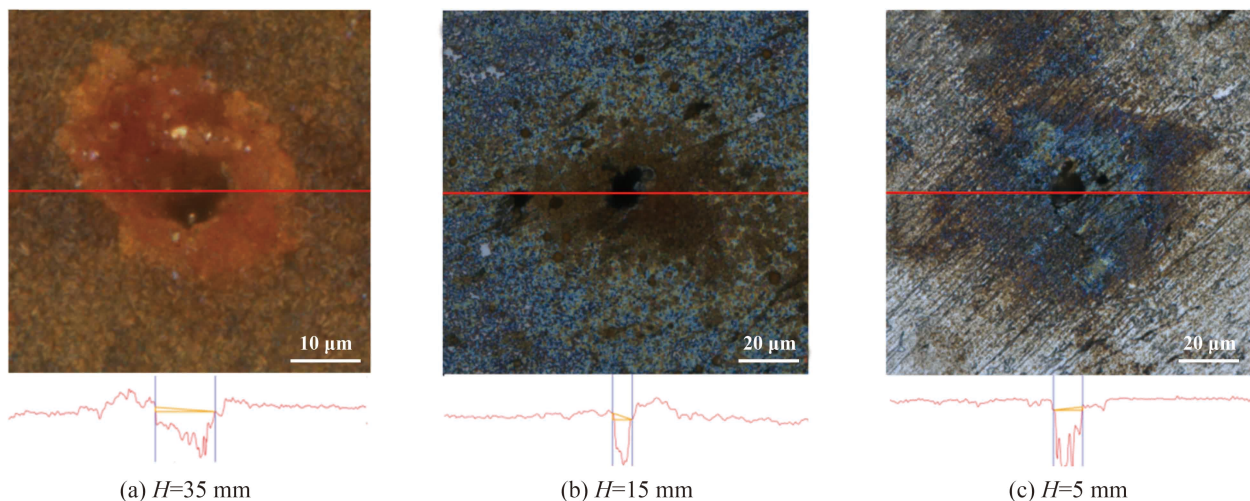
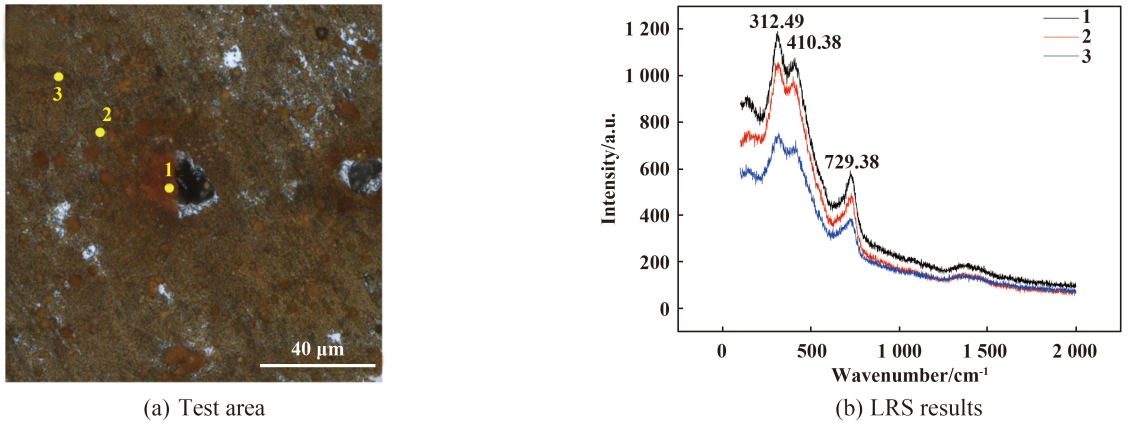


Fig. 3 LCSM images of cavitation pits with different distance between the vibration horn to the sample surface
图 3 不同振动头距试样表面间距条件下空蚀坑LCSM图样

Fig. 4 LRS images of cavitation pit ($H=35$ mm)图4 空蚀区域LRS图样($H=35$ mm)

空蚀坑缘处堆积物的主要结构为 FeOOH 。但是, 由于各种 FeOOH 拉曼光谱特征峰位置难以区分, 因此具体 FeOOH 类型随后利用透射电子显微镜进行详解。由于堆积物中含有大量氧, 因此空蚀坑坑缘堆积的毛绒状物质并不是直接“喷发”出来的基体材料, 而是在喷发过程中经过了高温氧化形成的。这也印证了已有研究文献的观点^[12]。这一氧化过程与空泡溃灭形成的瞬时化学环境有关, 一方面, 空泡的溃灭会产生大量的热, 使得局部温度升高^[16]; 另一方面, 空泡溃灭的局部高温高压会有利于诸如 OH^- 的生成^[17]。这给 FeOOH 的生

成提供了有利的化学环境。实际上, 基于超声化学的金属氧化物纳米结构的生成已有大量报道^[17-20], 而利用超声化学生成金属氧化物纳米结构的机制就是超声中产生的高温高压给化学合成金属氧化物提供了良好的化学环境^[21]。

2.2 空蚀纳米结构的微观形貌

为了明确空蚀产物的微观形貌, 对在自来水和去离子水介质中产生的空蚀产物进行了高分辨扫描电子显微镜观察, 如图5所示。图5(a~d)结果显示, 在自来水介质中, 空蚀产物呈现纳米片状结构, 厚度大约200 nm,



Fig. 5 SEM micrographs of nano-sheets with the different distance from the vibration horn to the sample surface

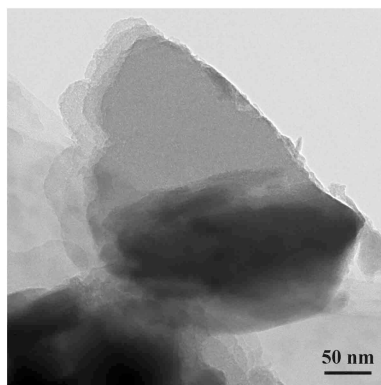
图5 不同振动头距试样表面距离下空蚀纳米结构SEM照片

并且该结构与振动头与试样的间距关系不大.放大更大倍数观察[图5(e)]还可以发现,这些200 nm厚度左右的纳米片实际上又由更细的纳米片组装而成.这一结果验证了空蚀纳米结构是具有“三明治”式结构的复合片的观点^[13].

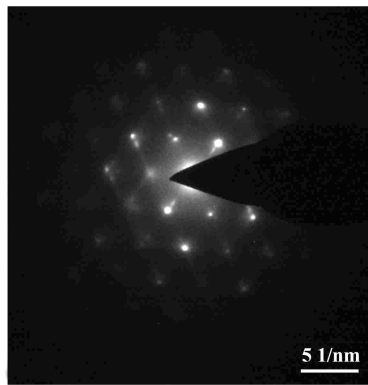
对比自来水介质,去离子水中得到的空蚀产物则是一种非常薄的纳米片结构[见图5(f)],厚度大约20 nm.这与自来水和去离子水的成分有关.由于自来水中含有大量电解质离子,而电解质离子对氧化铁纳米颗粒有很大程度的聚集作用,对空蚀纳米结构的形成有一定的促进作用,其中,SO₄²⁻, Cl⁻以及Ca²⁺等离子对氧化

铁纳米颗粒聚集作用较为明显^[22].显然,在去离子水中,这些电解质离子浓度要比自来水低得多,氧化铁纳米颗粒无法长成一定厚度的纳米片结构.具体影响纳米结构形成的因素尚有待深入研究.

对这种结构分离并进行透射电子显微镜分析,结果如图6所示.可以看到,单层纳米片原位电子衍射结构显示其为单晶,呈六方结构.在各类型FeOOH中,只有 δ -FeOOH呈六方结构^[23].且有报道 δ -FeOOH为六方片状结构^[24],与本试验观察结果一致.因此, Q235钢空蚀坑坑缘区域的彩虹环实际上是空蚀过程中生成的 δ -FeOOH纳米结构堆积形成的.



(a) Nano-sheets



(b) In-situ electron diffraction

Fig. 6 TEM micrographs of nano-sheets and its in-situ electron diffraction

图6 空蚀纳米结构TEM图像

3 结论

a. 在自来水中,空泡溃灭所产生的彩虹环为由 δ -FeOOH组成的具有不同叠加厚度的纳米薄片.该纳米薄片是一种由更薄的纳米片组装成的结构.其形成与自来水中的电解质离子存在密切关系.

b. 空蚀纳米结构的产生机制:首先在空泡溃灭时以“喷发”的形式在空蚀坑中产生,然后迅速氧化组装成一定厚度的纳米片后扩散堆积在空蚀坑坑缘.

参考文献

- [1] Polyphase F C, Furuya O. Cavitation and multiphase flow forum[M]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 1990.
- [2] Abouel-Kasem A, El-Deen A E, Emara K M, et al. Investigation into cavitation erosion pits[J]. Journal of Tribology, 2009, 131(3): 782-789.
- [3] Jiang Nana, Xu Zhen, Chen Darong. Research of material damage under corrosion and cavitation erosion test[C]. National tribology Conference, 2007(in Chinese)[蒋娜娜,徐臻,陈大融.腐蚀和空蚀过程的材料破坏形式研究[C].全国摩擦学大会,2007].
- [4] Karrab S A, Doheim M A, Mohammed M S, et al. Investigation of

the ring area formed around cavitation erosion pits on the surface of carbon steel[J]. Tribology Letters, 2012, 45(3): 437-444.

- [5] Ge Han, Du Chuan, Chen Haosheng. Investigation on the formation of iridescent rings around cavitation erosion pit[J]. Tribology, 2010, 30(4): 328-332(in Chinese)[葛晗,杜川,陈皓生.空蚀坑周围彩虹区的形成机理[J].摩擦学学报,2010,30(4):328-332].
- [6] Mitelea I, Bordașu I, Pelle M, et al. Ultrasonic cavitation erosion of nodular cast iron with ferrite-pearlite microstructure[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 23C: 385-390.
- [7] Yan D, Wang J. The effect of acoustic streaming on the ring area around the cavitation erosion pit[J]. Journal of Tribology, 2014, 136(2): 99-118.
- [8] Chen H. Iridescent rings around cavitation erosion pits on surface of mild carbon steel[J]. Wear, 2010, 269(7): 602-606.
- [9] Chen H, Li J. A ring area formed around the erosion pit on 1Cr18Ni9Ti stainless steel surface in incipient cavitation erosion[J]. Wear, 2009, 266(7-8): 884-887.
- [10] Wang L, Qiu N, Hellmann D H, et al. An experimental study on cavitation erosion-corrosion performance of ANSI 1020 and ANSI 4135 steel[J]. Journal of Mechanical Science & Technology, 2016, 30(2): 533-539.
- [11] Li J, Wu B, Chen H. Formation and development of iridescent rings

- around cavitation erosion pits[J]. Tribology Letters, 2013, 52(3): 495–500.
- [12] Chen Zhaoyun, The role of oxidization in cavitation damage[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2007, 28(9): 1056–1059(in Chinese)[陈昭运. 空蚀破坏的微观氧化研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2007, 28(9): 1056–1059].
- [13] Yan D, Wang J, Liu F, et al. The generation of nano sandwich sheets in ring area around cavitation erosion pit on the surface of carbon steel[J]. Wear, 2013, 303(1–2): 419–425.
- [14] Jiang L, Ge H, Liu F, et al. Investigations on dynamics of interacting cavitation bubbles in strong acoustic fields[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 34: 90–97.
- [15] Faria D L A D, Silva S V, Oliveira M T D. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1997, 28(11): 873–878.
- [16] Wu C C, Roberts P H. Shock-wave propagation in a sonoluminescing gas bubble[J]. Physical Review Letters, 1993, 70(22): 3424–3427.
- [17] Bang J H, Suslick K S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials[J]. Advanced Materials, 2010, 22(10): 1039–59.
- [18] Suslick K S, Price G J. Application of ultrasound to materials chemistry[J]. Annual Review of Materials Research, 1999, 29(1): 295–326.
- [19] Xiao T D, Strutt P R, Kear B H, et al. Methods of synthesis for nanostructured oxides and hydroxides: US, US6517802[P]. 2003.
- [20] Parast M S Y, Morsali A. Sonochemical-assisted synthesis of nanostructured indium(III) hydroxide and oxide[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18(1): 375–381.
- [21] Doktycz S J, Suslick K S. Interparticle collisions driven by ultrasound[J]. Science, 1990, 247(4946): 1067–1069.
- [22] Jiang Danlie, Hu Xialin, Wang Rui, et al. Influence of ions on the aggregation behavior of hematite nanoparticle in aqueous system[J]. China Environmental Science, 2014, 10: 2545–2550(in Chinese)[蒋丹烈, 胡霞林, 王锐, 等. 离子对氧化铁纳米颗粒水中聚集作用的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 10: 2545–2550].
- [23] Du Youwei, Zhang Yuchang, JIAO Hongzhen, et al. Investigation of the structure and the process of phase transformation about δ -FeOOH[J]. Acta Physica Sinica, 1979, 28: 773–782(in Chinese)[都有为, 张毓昌, 焦洪震, 等. δ -FeOOH的结构与相变过程的研究[J]. 物理学报, 1979, 28: 773–782].
- [24] M Gotić, S Popović, S Musić. Formation and characterization of δ -FeOOH[J]. Materials Letters, 1994, 21(3–4): 289–295.