

光纤表面 Fe-C 敏感膜的制备及腐蚀行为研究

高 洋^{1,2},程文华²,郭为民²,付玉彬¹

(1. 中国海洋大学材料科学与工程研究院,山东 青岛 266100;

2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所海洋腐蚀与防护重点实验室,青岛 266101)

摘要:金属敏感膜的制备是金属敏感膜光纤传感器的研究重点。本文介绍了这类传感器的原理,并以磁控溅射制备 Cr 膜作为中间导电层、然后电镀的方法在光纤上制备了 Fe-C 敏感膜,对其结构和表面形貌进行了分析。通过 1% HCl 溶液的腐蚀实验发现,在腐蚀过程中输出光功率出现增大现象,而且不同厚度 Fe-C 敏感膜的光信号响应时间不同。通过微观的腐蚀过程连续观察发现,当敏感膜腐蚀到一定程度后,出现从光纤上脱落的现象。

关键词:Fe-C 敏感膜;光纤传感;腐蚀监测

中图分类号: TG 174.3 文献标识码: A

Preparation and Corrosion Behavior of Fe-C Sensitive Film on Optical Fiber

GAO Yang^{1,2}, CHENG Wen-hua², GUO Wei-min², FU Yu-bin¹

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

Abstract: The preparation of metal sensitive film is the focus of research in optical fiber sensor with metal sensitive film. In this paper, the principle of this kind of sensors was introduced and the Fe-C sensitive film was prepared by the method of electroplating on optical fiber with Cr film as middle conductive layer made by magnetron sputtering. The structure of Fe-C sensitive film was analyzed by means of SEM and XRD. Corrosion behavior of Fe-C sensitive film in 1% HCl solution shows that output power was increased sharply in corrosion process and the signal response time of Fe-C sensitive film in different thickness was different. Microscopic observation in corrosion process found that the sensitive film would be peeled piece by piece when it was corroded to some extent.

Keywords: Fe-C sensitive film; optical fiber sensing; corrosion monitoring

在当今社会现代化建设进程中,混凝土结构应用越来越广泛,发挥着重要作用。但同时如何确保基础设施安全运行、延长使用寿命,已成为一个关系重大的问题。虽然钢筋在保证混凝土结构的高强度、耐久性等方面发挥着重要作用,但钢筋的腐蚀会导致混凝土结构的早期衰变,诱发各种结构损伤降低力学性能,甚至会因坍塌而造成生命及财产的重大损失。因此及早发现腐蚀并采取预防修补措施,避免腐蚀造成的重大灾

难损失是非常有必要的。相对于传统的监测方法如:目测法、取样法、一些基于电化学技术的监测方法等,光纤腐蚀监测传感器作为一种新型传感器,是光纤传感技术与腐蚀监测相结合的产物,具有径细、质轻、抗电磁干扰、且易集成至难以接近的区域进行测量^[1]的优点。

早在 1989 年 Mendez^[2] 等人就提出把光纤传感技术应用到土木工程中。Paul Rutherford^[3] 等人提出用气相物理沉积法(PVD) 在光纤纤芯表

收稿日期: 2013-03-03

基金项目: 实验室基金(9140C250102110C2503)

作者简介: 高洋,男,硕士研究生,主要从事金属敏感膜光纤传感器的研究。Email: gaoyang7388@163.com。

通讯作者: 付玉彬 Email: ffyybb@ouc.edu.cn。

面上沉积一层 Al 膜以形成金属敏感膜,用来监测飞机 Al 材的腐蚀。同样通过在光纤表面制备 Fe-C 金属敏感膜的方法,可以用于混凝土中钢筋腐蚀的监测。对于该类光纤传感器,敏感膜的质量对光纤传感器的性能影响较大,因此如何在光纤纤芯上制备出理想的 Fe-C 敏感膜是该类光纤传感器研究的重点。对此国内外学者进行了大量研究。制备方法可大致分为两类,一类是直接在纤芯上蒸镀 Fe 膜,但制备时间较长厚度较小,可行性不高;另一类是先在纤芯表面制备很薄的中间导电层再电镀沉积一定厚度的 Fe-C 敏感膜。黎学明^[4-5]等通过先化学镀 Ag 再电镀的方法在光纤上制备了 Fe-C 敏感膜。在中间导电层的制备上,董飒英^[6-7]、李威^[8]等尝试了不同的制备方法,如磁控溅射镀镍、真空喷金、直接 PVD 溅射 Fe-C 膜等,在中间导电层的选择上也不尽相同。本文采用磁控溅射的方法,以 Cr 膜作为中间导电层,然后再通过电镀的方法制备了不同厚度的 Fe-C 敏感膜,并研究了该敏感膜在 1% HCl 溶液中的腐蚀行为。

1 原理

根据光纤传播理论^[9],当纤芯的折射率大于包层的折射率时,当光的入射角大于某一临界值时,进入光纤的光波将不产生散射,光波将在纤芯与包层界面处发生全反射沿光纤传输。由麦克斯韦方程可知,在低折射率的包层中仍有一部分能量存在,它是一种沿 Z 轴方向迅速衰减的电磁波,这部分电磁波称之为消逝波。它在沿反射界面向折射率低的介质延伸时呈指数关系衰减

$$E = E_0 \exp(-Z/d_p)$$

式中:E 为电场场强,Z 为到介质界面的距离,d_p 为穿透深度。d_p 可表示为

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{(n_1 \sin\theta)^2 - n_2^2}}$$

式中:λ 表示波长,θ 是纤芯与包层界面的入射角,n₁ 表示纤芯的折射率,n₂ 表示包层的折射率。

由上式可知消逝波只存在于纤芯表面极薄的包层范围内,若去掉某一局部区域的包层,用金属层 Fe-C 敏感膜取代如图 1 所示。当光通过该区域时,消逝波被金属层吸收,导致能量损失,

输出光功率明显下降。当金属膜层厚度较大超过穿透深度时,消逝波能量会被吸收。随着金属层的腐蚀,当厚度小于穿透深度时,周围会形成以空气和腐蚀液为主的包层,满足全发射条件,输出光功率明显增加,通过监测输出光功率的变化就可以得到金属的腐蚀情况。

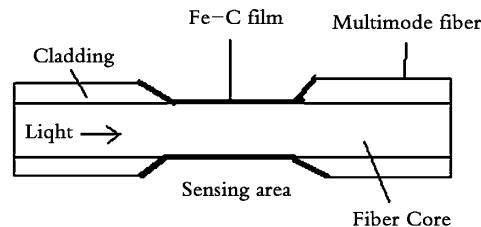


图 1 Fe-C 敏感膜光纤腐蚀传感器结构示意图

Fig. 1 Schematic drawing of optical fiber corrosion monitoring sensor with Fe-C sensitive film

2 实验材料与方法

2.1 Fe-C 敏感膜的制备

实验材料为 62.5/125 标准多模通讯光纤。首先截取长约 30 cm 的一段光纤,去掉中间约 2 cm 的保护层,浸入 20% HF 溶液中腐蚀掉光纤包层,然后用蒸馏水洗净、吹干备用。

Cr 金属导电层采用 CTP-2000 型等离子体表面处理系统制备。靶材为纯铬,工作气压为 0.3 Pa,电压 750 V,电流 160 mA。

Fe-C 敏感膜采用美国 EG&G M283 恒电位/恒电流仪通过恒电流方式电镀制备。阳极为铱钝化电极,电流密度 3 mA/cm²。电镀时将光纤用导电胶带固定在自制金属夹具上,然后用绝缘材料进行封涂,只露出光纤导电层用于敏感膜的制备。不同厚度的 Fe-C 敏感膜通过控制电镀时间长短进行制备。

2.2 Fe-C 敏感膜的微观分析

采用 PHILIPS 公司的 XL30 型环境扫描电镜和 HIROX 公司的 KH-3000 显微图像分析仪对 Cr 金属导电层及 Fe-C 敏感膜的微观形貌进行观察。采用德国 BRUKER 公司的 S8 TIGER 型 X 荧光光谱仪对 Cr 金属导电层及 Fe-C 敏感膜的厚度进行测定,采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对 Fe-C 敏感膜的结构进行分析。

2.3 Fe-C 敏感膜的腐蚀测试

Fe-C 敏感膜的腐蚀测试装置如图 2 所示。采用日本 Sumtomo Electric 公司的光纤切割机及 TYPE-36 型光纤熔接机将已制备 Fe-C 敏感膜的传感光纤连接到日本 Yokogawa 公司的 AQ2212 光源和光功率计。连接完成后，打开光源和光功率计记录光纤输出光功率的变化，测试波长为 1 308 nm，测试所用腐蚀溶液为 1% HCl 溶液，腐蚀测试过程中敏感膜的微观形貌变化通过 Hirox 公司的 KH-3000 显微图像分析仪进行连续观察。

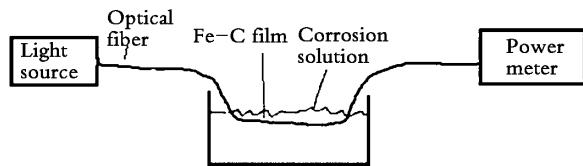


图 2 Fe-C 敏感膜腐蚀测试装置

Fig. 2 Corrosion setting of Fe-C sensitive film

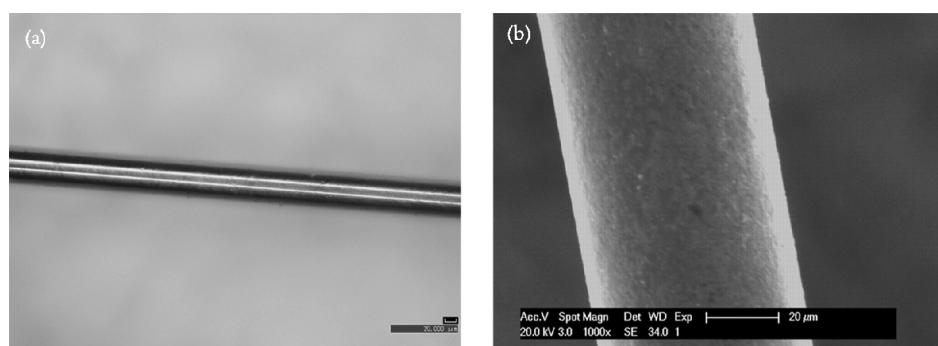


图 3 Cr 膜光纤的微观形貌

Fig. 3 Surface morphology of Cr film: (a) microscopic analysis of Cr film; (b) SEM image of Cr film

3.2 Fe-C 敏感膜的微观分析

Fe-C 敏感膜的微观照片图 4 所示，从图 4(a) 中可以看出，电镀制备的 Fe-C 敏感膜均匀完整，从图 4(b) 中可以看出，制备的 Fe-C 敏感膜分布连续厚度均一，表面较平整。在光纤上制备 Fe-C 敏感膜的同时也在石英玻璃上制备以便进行 X 射线衍射分析。Fe-C 敏感膜的 X 射线衍射图谱如图 5 所示，从图中可以看出制备的 Fe-C 敏感膜的衍射峰与标准 Fe 衍射峰位置相近，且与文献报道的情况一致^[10]，表明在光纤上制备了晶体结构的 Fe-C 敏感膜。

3.3 Fe-C 敏感膜的腐蚀测试

3.3.1 腐蚀过程的光输出信号变化

3 结果与讨论

3.1 Cr 金属导电层的微观分析

中间导电层是进行 Fe-C 敏感膜电镀制备的前提，导电层的厚度和均匀性对后续 Fe-C 敏感膜的制备具有很大影响。通过 X 荧光光谱仪测定制备的 Cr 金属导电层的厚度约为 100 nm。根据光波导理论，两个介质之间膜层厚度远小于光波波长时光将从一个介质耦合到另一个介质中。由于导电 Cr 层厚度远小于试验用光源的波（1 308 nm），因此不会对 Fe-C 敏感膜的光信号实验产生不利影响。Cr 金属导电层光纤的微观照片如图 3 所示，从图 3(a) 可以看出制备的 Cr 膜光滑均匀，从图 3(b) 可以看出制备的 Cr 膜致密均匀连续，厚度一致，膜层质量较好，通过后续的电镀实验表明，Cr 膜导电层的导电性能良好，完全满足后续进行电镀的要求。

不同厚度 Fe-C 敏感膜光纤传感器输出光功率随时间的变化情况如图 6 所示。从图中可以看出，在腐蚀过程中输出光功率出现急剧增加现象，这与理论分析一致。即刚开始时由于金属对光的吸收，光在纤芯与金属界面处无法全反射，使输出光功率降低，随着金属膜被腐蚀，在界面处满足全反射条件，输出光功率增大。当膜层厚度较小时，在腐蚀初期光纤的输出光功率就逐步增大，随着膜层厚度增加，出现光功率增大的时间也相应滞后。膜层较厚时，腐蚀初期光功率基本不变，当 Fe-C 敏感膜腐蚀到一定程度后，光纤的输出光功率开始逐步增加。

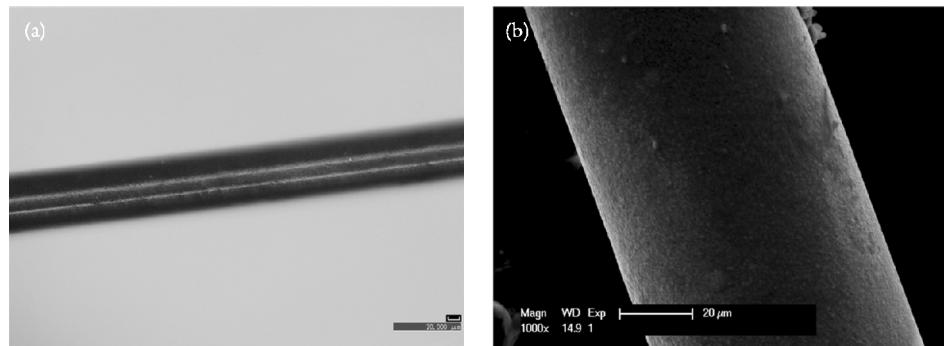


图4 Fe-C 敏感膜光纤微观形貌

Fig. 4 Surface morphology of Fe-C sensitive film: (a) microscopic analysis of Fe-C film ; (b) SEM image of Fe-C film

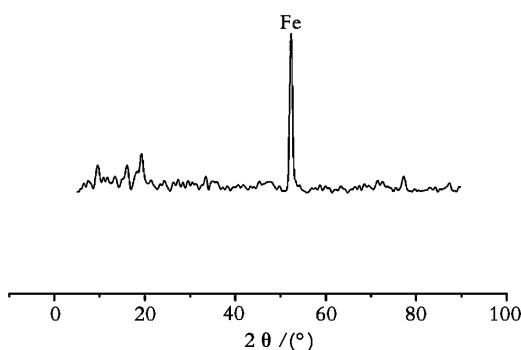


图5 Fe-C 敏感膜的X射线衍射图

Fig. 5 XRD pattern of Fe-C semsitive film

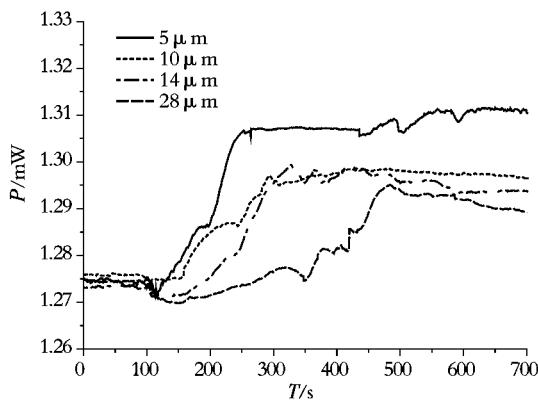


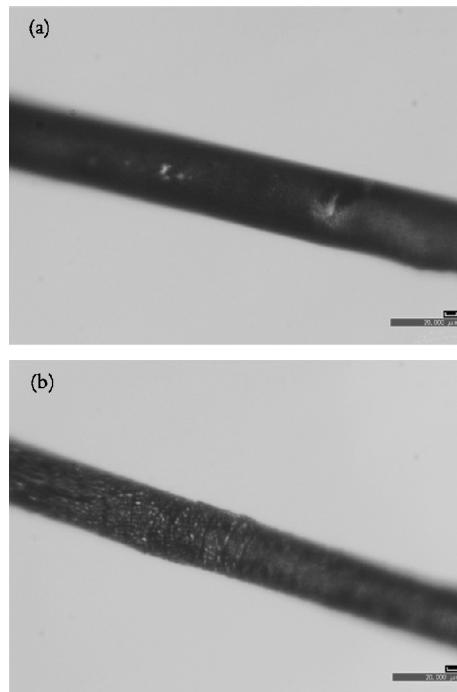
图6 不同厚度 Fe-C 敏感膜光纤传感器的光输出功率随时间的变化曲线

Fig. 6 Change of output power with corrosion of Fe-C film in different thickness

3.3.2 腐蚀过程的敏感膜微观形貌变化

在腐蚀过程中输出光功率出现了略有下降再增加的现象,为了进一步研究Fe-C敏感膜在腐蚀液中腐蚀行为与光功率变化的关系,我们用显微分析仪观察了在腐蚀过程中Fe-C敏感膜表

面形貌变化,如图7所示。腐蚀刚开始时表面变粗糙,导致金属反光能力减弱吸光能力增强,输出光功率略有下降。随着腐蚀进程Fe-C敏感膜被腐蚀厚度逐渐减小,纤芯周围形成低折射率界面,满足全反射输出光功率迅速增加。在腐蚀后期,当敏感膜厚度变得较小时,Fe-C敏感膜的局部会产生裂纹,并随着腐蚀的加剧而不断扩展,最终使局部的Fe-C敏感膜甚至Cr膜从纤芯上脱落下来,其主要原因是由于Fe-C和Cr膜与纤芯的结合不牢固造成的,该现象主要出现在腐蚀试验的后期,而且此时输出光功率不再发生较大的变化,也未发现因局部敏感膜脱落造成的输出光功率急剧变化的现象。



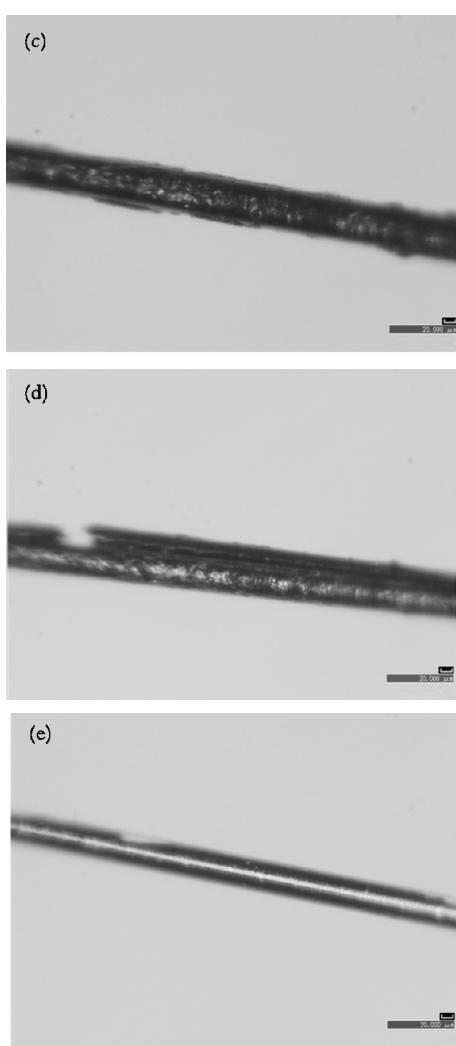


图7 Fe-C 敏感膜腐蚀过程形貌图

Fig. 7 Surface morphology of Fe-C sensitive film in corrosion process: (a) before corrosion; (b) early corrosion; (c) middle corrosion; (d) late corrosion; (e) after corrosion

4 结论

(1) 当膜层厚度较小时,在腐蚀初期光纤输出光功率即出现增大现象,而膜层厚度较大时腐蚀初期输出光功率变化不明显,当腐蚀到一定程度后才会出现增大现象,说明Fe-C敏感膜只是在一定的厚度范围内才会引起光功率信号对腐蚀过程产生响应,且与输出光功率的变化具有良好的对应关系。

(2) 在敏感膜的腐蚀后期,Fe-C敏感膜的局部会产生裂纹,并使局部的Fe-C敏感膜甚至Cr膜从纤芯上脱落下来,其主要原因是由于Fe-C

膜和Cr膜与纤芯的结合不牢固造成的,但对输出光功率的影响不大。

参考文献:

- [1] 武湛君,等. 光纤传感器在民用建筑结构中的应用[J]. 哈尔滨工业大学学报,2001,3(4):470—474.
Wu Z J, et al. Application of fiber optic sensors in civil structures [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2001, 3(4): 470—474.
- [2] Mendez A, et al. Application of embedded optical fiber sensors in reinforced concrete building and structures [J]. SPIE, 1989, 1170: 60—69.
- [3] Rutherford P, et al. Aluminum alloy clad fiber optic corrosion sensor [J]. SPIE, 1997, 3042: 248—259.
- [4] 黎学明,等. 一种监测钢筋腐蚀的光波导传感方法[J]. 激光杂志,1999,20(6):44—46,50.
Li X M, et al. Monitoring corrosion of steel in reinforced concrete via an optic waveguide sensing method [J]. Laser Journal, 1999, 20(6): 44—46, 50.
- [5] 陈伟民,等. 钢筋腐蚀监测的光波导传感方法原理探索[J]. 光子学报,1999,28(2):34—38.
Chen W M, et al. The optic waveguide sensing method for monitoring corrosion of steel in reinforced concrete [J]. Acta Photonica Sminca, 1999, 28(2): 34—38.
- [6] Dong S Y, et al. Study on different preparing methods of the metallized fiber core for optical fiber corrosion sensor [J]. SPIE, 2005, 5634: 627—633.
- [7] 董帆英,等. 光纤传感技术在腐蚀监测中的应用[J]. 分析科学学报,2004,20(5):546—550.
Dong S Y, et al. Applications of fiber optic sensor technique to corrosion monitoring [J]. Journal of Analytical Science, 2004, 20(5): 546—550.
- [8] 李威,等. Fe-C合金膜光纤腐蚀传感器传感规律研究[J]. 光子学报,2009,38(8):2029—2034.
Li W, et al. The sensing law of optical fiber corrosion sensors with Fe-C alloy film [J]. Acta Photonica Sminca, 2009, 38(8): 2029—2034.
- [9] 陈根祥. 光波技术基础[M]. 北京:中国铁道出版社,2000.
Chen G X. The basis of the wave technology [M]. Beijing: China Railway Publishing House 2000.
- [10] 黎学明,等. 钢筋腐蚀监测的光纤传感技术[J]. 腐蚀科学与防护技术,1999,11(3): 42—46.
Li X M, et al. Fiber optics sensing technique for monitoring corrosion of steel in reinforced concrete [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(3): 42—46.

(编辑:段玉琴)