

文章编号: 0258-7025(2002)06-0545-05

光纤表面等离子体波传感器用于 固化监测的研究

邱 浩, 梁大开, 张焕春, 经亚枝, 程广旭

(南京航空航天大学智能材料与结构航空科技重点实验室, 南京 210016)

提要 介绍了一种利用光纤表面等离子体波传感器进行折射率测量的方法, 并利用此方法对环氧树脂复合材料进行固化监测。对不同折射率的溶液进行了测试研究, 并设计了一种用于折射率测量的光纤传感探头及整套的测试系统, 用以对固化过程中环氧树脂在不同阶段的折射率变化进行实测。测试结果表明, 该系统工作稳定、可靠, 测试结果符合实际情况。

关键词 表面等离子体波, 光纤传感器, 折射率, 环氧树脂, 固化监测

中图分类号 TN 247 文献标识码 A

Research on the Surface Plasmon Resonance Fiber Optic Sensor for Cure Monitoring

QIU Hao, LIANG Da-kai, ZHANG Huan-chun, JING Ya-zhi, CHENG Guang-xu

(The Aeronautic Science Key Laboratory for Smart Material and Structure,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract This paper introduces a simple and sensitive method to measure the refractive index and to monitor the cure of epoxy composite. This paper researches the method of testing the solutions with different refractive index. A probe head and the system to measure the refractive index of epoxy on line during the cure process have been designed. The test result shows this system is credible, stable and the parameters tested are accord with the facts.

Key words surface plasmon resonance wave, fiber optic sensor, refractive index, epoxy, cure monitoring

1 引 言

随着复合材料在各个工程领域的广泛应用, 复合材料成型时的性能及产品质量也正日益受到关注。复合材料的性能好坏在很大程度上取决于基体材料的固化过程, 因此, 对复合材料固化过程进行实时监测具有非常重要的意义。在监测方法的研究中, 光纤表面等离子体波方法具有许多独特的优点, 正在成为研究的热点^[1, 2]。

本文研究了使用光纤表面等离子体波传感技术对不同折射率的介质进行测量的方法。这种传感器的结构简单, 灵敏度较高, 而且它不仅可以在复合材

料的制造过程中用来进行固化监测, 而且可以进一步对其固化完成后的结构进行自诊断研究。这种功能是一般的传感器所没有的。所以, 对光纤表面等离子体波传感器的研究不但可以对复合材料结构的固化进行监测以提高结构的性能及其稳定性, 还可以提高复合材料结构使用的安全性。另外, 光纤表面等离子体波传感器测量是沿传感区长度方向的平均值, 因而在很大程度上减弱了空隙、杂质等缺陷对测量的影响。

2 光纤表面等离子体波传感器及环氧树脂固化监测系统

收稿日期 2001-05-10; 收到修改稿日期 2001-10-22

基金项目 国家自然科学基金重点项目(50135030), 国家自然科学基金(编号:19872034)资助项目。

作者简介 邱浩(1976—)男, 江苏扬州市人, 现于南京航空航天大学自动化学院测试工程系攻读博士学位, 主要从事计量测试技术及仪器的研究。E-mail: qh5460@263.net

由于一般入射光波矢量总是小于表面等离子体波矢量,很难激发出表面等离子波。当光波在光纤中传播时将在光纤中反复反射,可以得到较大的水平传播常数,使其等于表面等离子体波矢量,表面等离子体波将被激发出来^[3]。在实验中所用的光纤表面等离子体波传感器如图 1 所示,将一段光纤的包层剥去,在光纤的外部镀上一层银层就形成了传感器的传感段。将其放在被测介质中,就可以对介质的折射率进行测量。为了能更精确地测量出光信号,通过在传感段的末端镀上更厚的银层以形成反射镜。

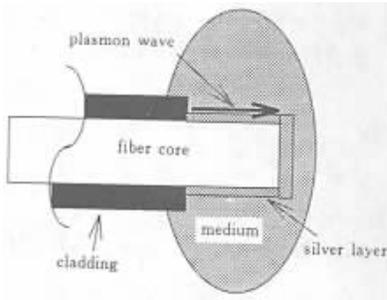


图 1 光纤探头示意图

Fig. 1 Sketch of probe head of fiber optic

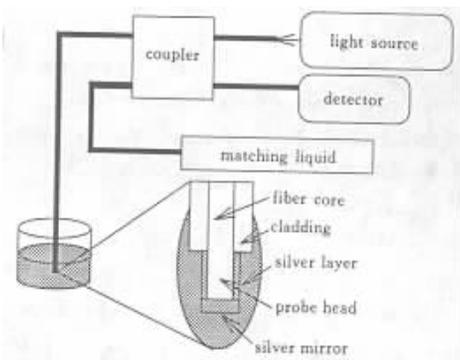


图 2 实验系统图

Fig. 2 System of experiment

测试系统如图 2 所示。该系统主要由光源、耦合器和光探测器组成,并辅之以配套的试验所需的试验用品,例如匹配液、环氧树脂等。光从光源耦合入光纤,通过耦合器传输到光纤探头。另一半的光传输至匹配液,以使反射为最小,避免反射光影响光探测器的分析。光传输到传感区域,然后又被银镜反射回来。因为银镜厚度为 300 nm,所以在光纤末端不会激发出表面等离子体波。返回的光在耦合器之处再次被分束,一束光被送至光探测器以分析信号光。这样,通过测量反射回来的光强或光谱的变化,就可以知道液体试样容器中的环氧树脂的折射

率变化,从而进一步知道复合材料中环氧树脂的固化状态。

3 环氧树脂固化与树脂折射率的关系

在复合材料聚合物基体固化期间,分子键的组份权重发生变化,导致材料的折射率变化,因此对材料折射率的传感就会反映出材料的固化状态^[4]。如设某一类分子键的体折系数为 R ,则由 Lorentz-Lorenz 公式^[5]得

$$R = [N_m/N] \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \quad (1)$$

式中 N 为单位体积内分子个数, N_m 为 Avogadro 常数, n 为材料的折射率。设 $N_m/N = D$,则

$$n = \sqrt{\frac{D + R}{D - R}} \quad (2)$$

对于多种分子键混合的材料, R 可以由分子键的组份权重平均值近似。由此通过折射率的变化就可以反映聚合物在固化过程中分子键组份的变化。由 (2) 式可知材料密度的变化也会影响折射率。而密度的变化可以反映聚合物固化过程中从流动形态向结晶形态的转化,即分子键之间自由空间的减少,也就是粘度的变化,因此也可以反映固化状态。

4 光学参数与介质折射率的关系

沿着 z 方向传播的适合于 Maxwell 方程^[6]的标准电磁波方程如下式

$$E = E_0 e^{-jkz} e^{j\omega t} \quad (3)$$

式中,电场 E 和波数 k 均是复数值。定义 k 等于自由空间 k_0 和波在其中传播的介质的复折射率乘积。即

$$k = k_0 n = k_0 (n' - jn'') \quad (4)$$

将式 (4) 代入式 (3)

$$E = E_0 e^{-n'' k_0 z} e^{j(\omega t - n' k_0 z)} \quad (5)$$

定义 (5) 式的虚指数项为常数,即

$$\omega t - n' k_0 z = C \quad (6)$$

将上述方程式两边求导数,可得

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\omega}{k_0 n'} = \frac{2\pi f}{2\pi n' / \lambda_0} = \frac{c}{n'} = v \quad (7)$$

从上式可看出,复折射率的实部 n' 与波的相速度成反比。

因为光强与电场强度的关系为

$$\frac{I_1}{I_2} = \left| \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^2 \right| \quad (8)$$

由式 (5) 可得

$$\frac{I_0}{I} = \left| \left(\frac{E_0}{E} \right)^2 \right| = e^{-2n''k_0z} = e^{-\frac{4\pi z}{\lambda_0} n''} \quad (9)$$

由(9)式可知,光波在介质传播过程中,光强将有损耗,而且上式给出了光波在介质传播过程中的光强与复折射率之间的对应关系。如果我们测出了在复合材料固化过程中埋入复合材料的光强变化规律,就可以知道环氧树脂的复折射率的变化,从而进一步知道其折射率的变化。

5 实验结果

本实验采取光强探测和光谱探测两种方法对复合材料的固化进行了实时监测。

5.1 光强监测

在光强实验中,采用了 HP 公司的光波万用表 HP-8153A。使用了 850~1310 nm 波段的模块,其工作参数为:输出功率>0 dBm,线束直径为 9 μm,数值孔径为 0.1。它的灵敏度较高,可达到小数点后面两位。

5.1.1 预备实验

在本实验的初期,用该方法对几种折射率不同的试剂进行了测试,以验证所采用的实验系统以及实验方案的可行性。

用所研制的光纤表面等离子体波传感器系统对空气、水和两种已知折射率的胶液进行了测量。将端面传感探头分别放入不同折射率的介质,通过光探测器测量被端面传感探头反射回来的光强,其数据如表 1 所示。

表 1 实验测得数据表

Table 1 Data measured by experiment

Media	Air	Water	Solution 1	Solution 2
Refractive index	1.00	1.33	1.41	1.51
Light intensity/mW	0.19	0.25	0.29	0.33

将所测得数据用曲线拟合出来,如图 3 所示。

从图 3 的曲线可以看出,随着折射率的增大,被端面传感探头反射回来的光强也随之增大,并且趋势变化明显。初步测试结果表明,该方法可应用于复合材料基体树脂固化监测的研究。

5.1.2 温度实验

在固化监测实验过程中,因为环氧树脂固化是放热反应,所以会伴有放热现象发生。为了证明温度对光纤表面等离子体波传感器的影响程度,我们把光纤表面等离子体波传感器放入可以调温的烘箱

中作了一些温度实验(如图 4 所示),随着温度的增高,测得的光强值也随之增大。但是,增大的幅度非常缓慢,在 20℃至 100℃的温度范围内,光强变化范围为 0.06 mW。与图 5(a)(b)比较可得,0.06 mW 的光强变化完全可以忽略。

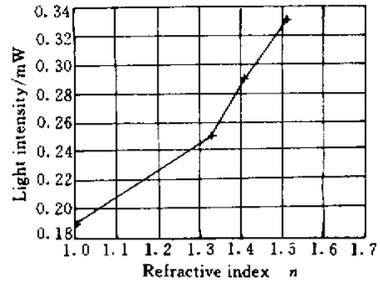


图 3 光强和折射率的曲线图

Fig.3 Curve of light intensity and refractive index

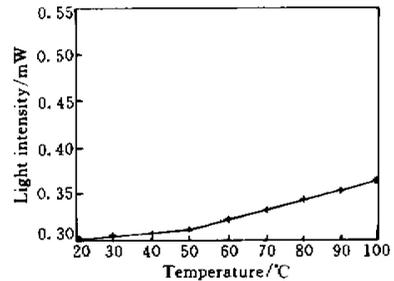


图 4 温度实验曲线图

Fig.4 Curve of temperature experiment

5.1.3 固化监测

在光强监测实验中,通过激光二极管(LD)和发光二极管(LED)两种发光管分别进行了 E51/593 环氧树脂的固化监测实验。

图 5(a)为通过 LD 管测得的光强与时间对应图。实验数据记录的间隔一般在 2~3 min,当实验数据变化剧烈时,实验数据记录的间隔一般控制在 1 min。如图 5(a)所示,在实验初期,折射率的光强变化并不明显。在 30 min 以后,光强有明显的稳步增加。此时环氧树脂的流动性变差。图 5(a)中 61 min 所对应的点(用 * 标出)在光强图上有明显的跃升。实验过程中,此时的环氧树脂由液体状态很明显地向固态转化,并且伴有发热现象。随后,光强急剧增加,上升的幅度也在加大。在 115 min 以后,环氧树脂固化基本完成,光强基本不再变化。

图 5(b)为通过 LED 管测得的光强与时间对应

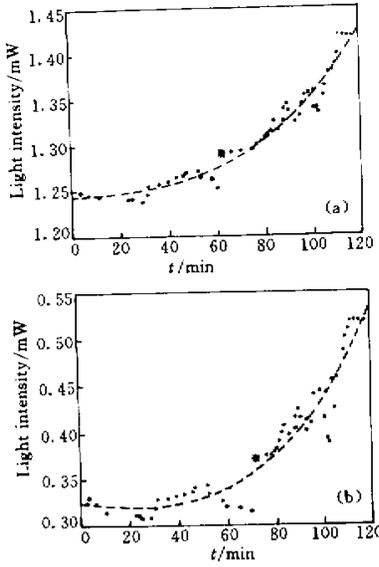


图 5 用 LD(a) 和 LED(b) 测得的环氧树脂固化图
Fig. 5 Curve of cure of epoxy with LD(a) and LED(b)

图。此图与通过 LD 管测得的光强图变化规律大致相同。实验一开始,光强在 0.325 上下徘徊。30 min 以后,光强开始稳步上升,此时环氧树脂的流动性也变差。图中 72 min 所对应的点(用 * 标出)在光强图上有明显地跃升。在实验过程中,此时的环氧树脂由液体状态很明显地向固态转化,并且伴有发热现象。此后,光强急剧增大,上升幅度也较大。光强在 115 min 以后,环氧树脂固化基本完成,光强基本不再变化。

经过分析,图 5(b) 中的 * 点之所以比图 5(a) 中的 * 点晚出现,主要是因为两次实验不在同一时间进行。两次实验的室温差别较大以及环氧树脂成分的配比所带来的误差在一定程度上影响了环氧树脂的固化进程。

通过上述两个光强实验,可以得出以下结论:随着环氧树脂固化程度的发展,所测得的光强呈上升趋势。从实验所得到的光强图上,完全可以知道固化过程所处的阶段,同时也证明了光纤表面等离子体波传感器进行环氧树脂复合材料固化监测是可行的。

5.2 光谱监测

由于光谱探测灵敏度高,所以在光学领域内应用较广泛。我们对环氧树脂固化监测也进行了光谱

探测。在光谱监测实验中,所用的实验方法与光强法稍有不同。在实验中,使用了型号为 ISA2000 的光谱板,其工作波长范围为 500~1200 nm,分辨率为 0.75 nm,灵敏度较高。此外,对光纤表面等离子体波传感器的银层长度进行了比较实验,对光纤表面等离子体波传感器的制作长度的选择有一定的参考价值。

5.2.1 预备实验

在实验初期,为了验证光纤表面等离子体波传感器的性能,我们进行了一些预备实验。首先,对水进行了光谱探测。

从图 6 可看出,曲线的最低点所对应的波长在 580 nm 左右。在此点等离子体被 580 nm 的光波所激发,占据一部分能量,所以此时所对应的归一化光强最小。因为环氧树脂在固化过程中,每一时刻的折射率都不一样。所以如果对环氧树脂固化过程中不同阶段进行光谱监测,同样可以判断环氧树脂的固化阶段。

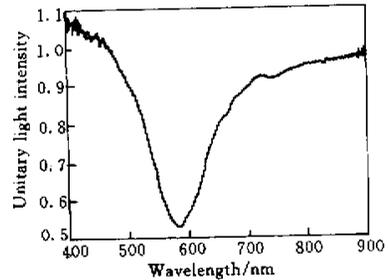


图 6 水的光谱图
Fig. 6 Spectrum of water

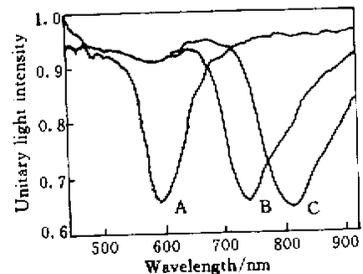


图 7 三种溶液的测试光谱图
Fig. 7 Spectra of three solutions

为了作进一步证明,对三种已知折射率的溶液进行了光谱监测,如图 7。其中 A 溶液的折射率为 1.351, B 溶液的折射率为 1.393, C 溶液的折射率为 1.404。从图中可以看出,我们所作的推论是成

立的。不同折射率的溶液所对应的激发光波长不同。而且随着所测溶液折射率的增大,激发光波长也随之增大。这就为固化监测提供了较好的基础,也进一步证明了可以利用光纤表面等离子体波传感器对环氧树脂固化进行光谱监测。

5.2.2 固化监测

在一系列预备实验的基础上,我们对环氧树脂的固化过程中的四个时段进行了光谱监测。同时,使用位移法对四个时段的环氧树脂的折射率进行了实时测试,测试结果如图 8 所示。

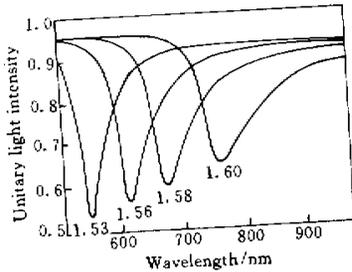


图 8 复合材料固化的光谱图

Fig.8 Spectra of cure of composite

图中所示的 1.53,1.56,1.58,1.60 分别为环氧树脂四个时段的折射率。从图中可看出,每一阶段的谱线图差别较大:每一阶段所对应的激发出表面等离子体波时的波长不同,而且随着折射率的增加,所对应的波长也在增加。同时,在曲线最低点处随着折射率的增大,所对应的光强也随之增大。以上情况说明,利用光纤表面等离子体波传感器完全可以对环氧树脂固化进行光谱监测。

最后,对传感器的银层长度进行了对比实验。实验中我们在室温下使用了三种长度的传感器对水进行了光谱监测。从图9可看出,随着所镀银

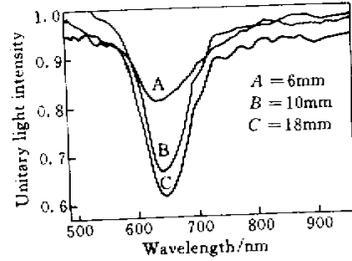


图 9 银层长度优化光谱图

Fig.9 Spectra of length optimization of silver layer

层长度增加,激发出等离子体波所对应的波长基本不变,而归一化光强随着银层长度的增加而减小。这也说明了液体折射率在光谱图中只与光激发波长有关,同时也为光纤表面等离子体波传感器的制作提供了一定的参考。

参 考 文 献

- 1 Lin Zong, Fan Shifu. Spectral Apparatus [M]. Beijing : Publishing House of Mechanical Industrial , 1989. 101 ~ 108 (in Chinese)
- 2 Fang Junxin, Yin Zhiwen. Dielectric Physics [M]. Beijing : Science Press , 1991. 72 ~ 80 (in Chinese)
- 3 Xiao Cuirong, Tang Yuzhang. Technology of Composite Material [M]. Changsha : Publishing House of Defense Technology University , 1991. 24 ~ 31 (in Chinese)
- 4 Gao Jiawu. New Measuring Technology of High Polymer Material [M]. Beijing : Publishing House of Beijing University of Aeronautics and Astronautics , 1994. 42 ~ 48 (in Chinese)
- 5 Eduardo Fontanal. Analysis of optical surface by means of surface plasmon spectroscopy [J]. IEEE Transactions Instrumentation and Measurement , 1996 , 45 (2) : 399 ~ 405
- 6 Tao Baoqi. Smart Structure and Material [M]. Beijing : National Defence Industry Publishing House , 1997. 2 ~ 6 (in Chinese)