

# 激光与光电子学进展

## 光纤金属涂覆方法研究综述

庄园<sup>1,2</sup>, 周次明<sup>1\*</sup>, 范典<sup>1</sup>

<sup>1</sup>武汉理工大学光纤传感技术国家工程实验室, 湖北 武汉 430070;

<sup>2</sup>武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070

**摘要** 传统石英光纤的涂覆层一般是聚合物, 在高温下极易发生降解, 这种特性是光纤在高温环境下难以被应用的主要原因。金属材料比聚合物具有更好的耐高温特性, 可以有效地保护光纤表面免受侵蚀, 是耐高温光纤涂覆层材料的研究热点。本文分析和对比了五种主要的光纤表面金属化涂覆方法(真空蒸镀、溅射、电镀、化学镀、熔融涂覆)。结果表明, 金属化光纤适宜在极端环境中进行信息的传输和传感, 因为化学镀较为经济环保, 已成为目前光纤小范围金属化的主要方法; 熔融涂覆技术利用拉丝塔在线制备耐高温光纤, 是金属化工业生产的主流选择。

**关键词** 光纤光学; 光纤; 金属涂层; 涂覆方法

中图分类号 TN253

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0500002

### Review of Metal-Coated Methods for Optical Fiber

Zhuang Yuan<sup>1,2</sup>, Zhou Ciming<sup>1\*</sup>, Fan Dian<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Engineering Laboratory for Fiber Optic Sensing Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China;

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China

**Abstract** The coating layer of traditional silica optical fiber is generally polymer, which is prone to thermal aging at high temperatures. This characteristic is the main reason why optical fiber is difficult to be applied in a high temperature environment. Metal materials have better high temperature resistance than polymer, which can effectively protect the surface of the optical fiber from water vapor. It is a hot research topic of high temperature optical fiber coating materials. This paper analyzes and compares five main optical fiber surface metallization coating methods (vacuum evaporation, sputtering, electroplating, electroless plating, and freezing method). The results show that electroless plating is the main method for metallization of optical fiber devices due to its economical and environmentally friendly features. Melt coating technology is the mainstream choice of metal-chemical industry production.

**Key words** fiber optics; optical fiber; metal coating; coating process

## 1 引 言

石英光纤一般由纤芯、包层和涂覆层组成, 纤芯和包层是延展性小的脆性材料, 易受损折断, 包

层外的涂覆层可以起到缓冲作用, 防止应力集中, 为光纤提供保护。另外, 在石英玻璃光纤拉丝过程中, 及时施加涂覆层能够防止外界物质在裸纤表面附着, 避免损耗增大, 提升光纤的机械性能<sup>[1]</sup>。目

收稿日期: 2021-04-19; 修回日期: 2021-06-04; 录用日期: 2021-06-09

基金项目: 国家自然科学基金(61775173, 61975157, 52071245)

通信作者: \*zcm@whut.edu.cn

前,国际上主流的光纤涂层材料是丙烯酸酯涂层,这种涂层的优点是快速固化、易于生产、易于剥离、成本较低,缺点是不耐高温,其工作温度范围一般为 $-60\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当光纤持续在高于 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下工作时,普通丙烯酸酯涂层就会发生热老化和热氧老化,并且这种有机涂层在高温下还会产生对石英玻璃光纤具有应力腐蚀作用的氢气,加快光纤的疲劳,进而导致光纤失效<sup>[2]</sup>。随着光纤应用场景的延伸,普通丙烯酸酯涂层光纤已经无法满足日益增长的高温、辐射等极端环境下的应用需求。

在极端的环境条件下,涂层的稳定性十分重要。耐高温涂层主要包括聚酰亚胺涂层、碳涂层和金属涂层。聚酰亚胺涂层光纤在一般高温下具有优异的热稳定性,具有耐高温、耐辐射、介电性能好等特点,能够在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度以下长期使用<sup>[1]</sup>。因此,聚酰亚胺涂层光纤被广泛应用于高温、辐射等恶劣环境中。但是在汽车和航空航天工业中,环境温度通常在包括聚酰亚胺在内的聚合物涂层的热稳定范围之外<sup>[3]</sup>。瞬时温度超过 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,聚酰亚胺涂层可能会发生碳化<sup>[4]</sup>。当环境温度超过有机聚合物聚酰亚胺最大承受温度时,与石英光纤(纤芯和包层)的热膨胀系数不匹配会造成石英光纤的纵向应变,从而导致光纤损耗<sup>[5]</sup>。因此,聚合物涂层的光纤传感器使用温度通常不超过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[6]</sup>。

碳涂层光纤有很好的密封性<sup>[7]</sup>,既能防止微裂纹的扩展,又能阻挡氢和水汽,尤其适用于高应力、高湿度的环境,可显著延长光纤的使用寿命。例如,将石墨烯涂覆在微纳光纤表面,可以提高光纤传感器的灵敏度和耐久性<sup>[8-9]</sup>。此外,碳涂层厚度只有几埃,不会造成任何光损耗<sup>[10]</sup>。然而,为了防止光纤受损,在碳层外通常需要进行二次涂覆,使用标准的紫外光固化的丙烯酸酯或热固化的聚酰亚胺等聚合物涂层作为其保护层<sup>[11]</sup>。因此,在聚合物受到使用环境的限制而无法使用的场合,金属涂层光纤的作用无可替代。

金属涂覆层光纤是在光纤的表面涂覆 Al、Cu、Ni 等金属保护层的光纤,适用温度范围从 $-270\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,在高温、真空、核辐射等苛刻环境条件下,金属涂层光纤是不同工业场景下的最佳选择,被广泛地应用于石油、天然气、核反应堆、医疗以及航天航空<sup>[12]</sup>。例如,在石油化工行业,可应用于耐氢渗透的高温光纤系统;在航天工业中,将光纤焊接到连接器上,能获得可靠性更高的光纤设备<sup>[13]</sup>;在核工

业中,可用于热核反应堆的等离子体诊断系统<sup>[14]</sup>。

金属涂层光纤可以有效地保护光纤表面免受水蒸气的侵蚀,减少静态疲劳影响,并提高光纤的机械可靠性;阻止氢渗透到纤芯中,在含氢的环境中保持较高的光传输率;当普通的聚合物涂层不起作用时,可以保护光纤表面免受高温下的机械和化学损害<sup>[15]</sup>。

表 1 是光纤涂覆材料与最大长期使用温度对照表,可以看出金属涂层光纤具有更高的承受温度,也更适用于超高温环境,使其成为耐高温光纤涂覆材料领域的一个研究热点。

表 1 涂覆层材料与最大长期使用温度表

Table 1 Coating material and maximum long-term service temperature

Coating material		Maximum long-term service temperature $T / ^{\circ}\text{C}$
Polymer	Standard acrylate	$85^{[6]}$
	High-temperature acrylate	$150^{[1]}$
	Silicone	$200^{[1]}$
	Polyimide	$300^{[1]}$
Metal	Aluminum	$400^{[16]}$
	Copper alloy	$600^{[17]}$
	Gold	$700^{[17]}$

根据市场研究机构 Reportlinker 预测,全球金属涂层光纤市场到 2026 年将达到 7900 万美元左右<sup>[18]</sup>。金属涂层光纤主要适用于极端环境中的物理量监测。其中,石油和天然气行业(包括井下传感、勘探和管道监控等)占据全球金属涂层光纤市场的主要份额。该报告同时指出,由于铜具有耐高温特性、高电导率和屏蔽能力,铜涂层的市场占有率最大。

随着 5G 时代的开启,物联网的普及,特种光纤应用领域的不断开阔,各种复杂多变甚至严酷的应用场景对传统光纤传感的性能提出了更高的要求,耐高温、低损耗成为光纤发展的新方向。金属涂覆层光纤能够满足这些苛刻环境下的使用需求,拥有十分广阔的研究和应用前景。

目前,国内有关光纤金属化的研究方兴未艾,然而高校的研究成果很难达到产业化大规模量产的要求。囿于拉丝塔在线涂覆金属层光纤技术的专利壁垒,国内诸如长飞、亨通等公司生产的耐高温光纤涂覆层多为聚合物涂层,且最高长期使用温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,工艺技术与国外相比较还存在着明显

差距。本文分析了光纤金属化的原因,总结了真空蒸镀、溅射、电镀、化学镀和熔融涂覆光纤这几种涂覆方法的优劣及适用范围,并提出未来需要解决的问题、展望了其发展方向。

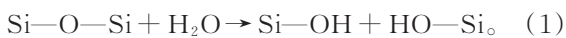
## 2 光纤金属化的原因

裸光纤本身的初始强度很高,在光纤制备工艺的高温环境下,如果不及时涂覆保护涂层,石英与水发生水解反应,其强度会快速下降。在涂覆保护涂层材料的选择上,市场上主流的产品为丙烯酸酯等聚合物涂层,但高温下聚合物会发生热氧化、热降解等现象。

### 2.1 水解反应

石英光纤的主要成分是二氧化硅,在低温下以其良好的化学稳定性著称。但是,当温度升高或应力增大时,与之有关的反应会明显加速。石英光纤在拉制成形时,初始强度 $\sigma$ 约为 14 GPa,然而裸光纤的新生表面存在着微裂纹等缺陷,容易导致应力集中,如若不及时施加防护,在外界应力作用下,空气中的水分子将大大加快缺陷处裂纹的扩展速度,而石英玻璃的裂纹极易扩展,对应力腐蚀十分敏感<sup>[19]</sup>,最终导致光纤强度大幅降低。

应力腐蚀的机理涉及局部 Si—O—Si 键的快速水解反应<sup>[20]</sup>,反应导致 Si—O—Si 链断裂,破坏了石英玻璃的空间网状结构。水解反应表示为



水解过程如图 1 所示。环境中的水分子附着在

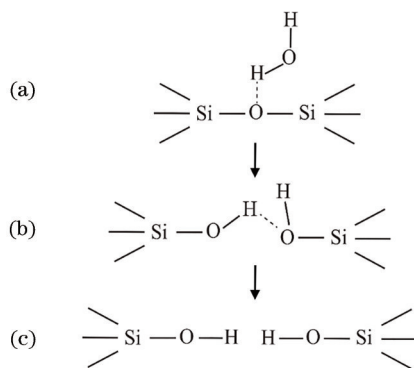


图 1 水分子与 Si—O—Si 键相互作用的模型<sup>[21]</sup>。(a)水吸附到 Si—O 键;(b)质子和电子同时转移的协同反应;(c)硅烷醇基 Si—OH 的形成

Fig. 1 A model of interaction between water molecules and Si—O—Si bonds<sup>[21]</sup>. (a) Adsorption of water to Si—O bond; (b) concerted reaction involving simultaneous proton and electron transfer; (c) formation of silanol group Si—OH

裂纹尖端的桥接 Si—O—Si 键上,与桥接氧原子  $O_{br}$  形成氢键[图 1(a)],水分子中氧原子  $O_w$  的孤对电子与 Si 原子相互吸引。反应形成 H— $O_{br}$  与 Si— $O_w$  两个新键,同时原来  $O_{br}$  与 Si 之间的桥接键被破坏了[图 1(b)]。随着氢键的断裂[图 1(c)],在断裂表面上产生裸露的硅烷醇基 Si—OH<sup>[21]</sup>。水解反应会导致裂纹的进一步扩展。图 2 形象地说明了水分子的引入会导致 Si—O 键能垒的降低,从而使石英玻璃强度减弱。图 2 顶部的原子构型说明了水分子通过氢键对玻璃网络结构产生的影响<sup>[22]</sup>。

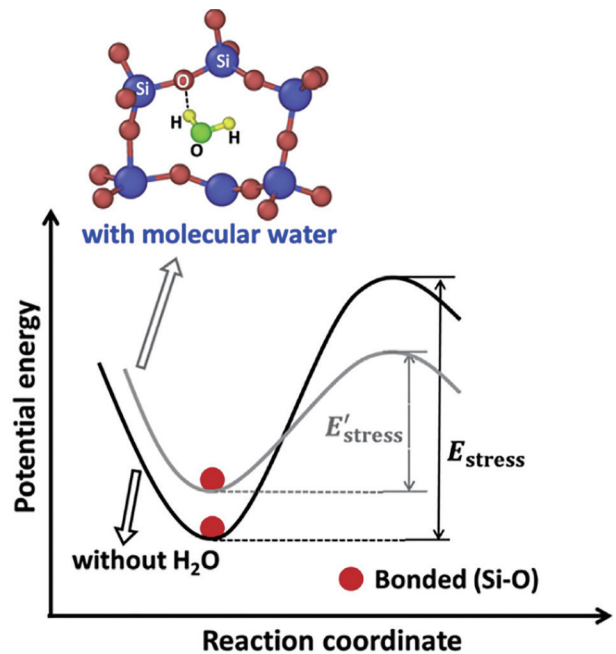


图 2 Si—O 键在无水分子(黑线)和有水分子(灰线)情况下断裂的势能与反应坐标示意图( $E_{stress}$  和  $E'_{stress}$  分别表示在没有水分子和有水分子的情况下要克服的能垒<sup>[22]</sup>)

Fig. 2 Sketch of potential energy vs. reaction coordinate for Si—O bond break without water (black line) and with molecular water (gray line)( $E_{stress}$  and  $E'_{stress}$  denote the energy barrier to be overcome without and with molecular water, respectively)<sup>[22]</sup>

因此,在石英光纤制备过程中,及时在光纤外表面施加涂覆层至关重要。这样既可以将光纤与外部环境隔绝开,阻挡水蒸气与石英玻璃发生水解反应,又能起到为光纤提供强度保护的作用。

### 2.2 高温下聚合物涂层光纤的降解

聚合物材料在高温下的降解行为与其固有属性有关,在高温下,当周围环境中存在氧气时,大多数聚合物涂层会由于氧化反应而降解。降解反应破坏了聚合物的交联网络,当降解达到临界点,光纤的机械性能就会开始下降,当外界环境对光纤造

成氢损、机械作用、微弯或宏弯时,更容易使光纤传输信号的损耗增加。另一方面,石英玻璃光纤的机械性能与涂覆层的完整性息息相关。当涂覆层受周围环境的变化而损坏时,暴露在外界环境的石英光纤,既会受到环境中水汽的侵袭,又会使石英玻璃表面的微裂纹等缺陷进一步扩张,影响光纤的强度和长期可靠性。在聚合物材料不能服役的环境温度下,金属不仅具有优良的耐高温特性,而且具有更好的可靠性。

Huang 等<sup>[23]</sup>利用热重分析法(TGA)研究了聚合物涂层光纤在高温下的降解。分别测量了丙烯酸酯和聚酰亚胺涂层光纤的残余涂层质量随温度升高的变化曲线,图 3 代表在空气中以 0.5 °C/min 的加热速率收集的典型动态 TGA 曲线。从图中可以看出,聚酰亚胺涂层在 400 °C 以下并没有明显的重量损失,而丙烯酸酯涂层在 250 °C 时开始分解。

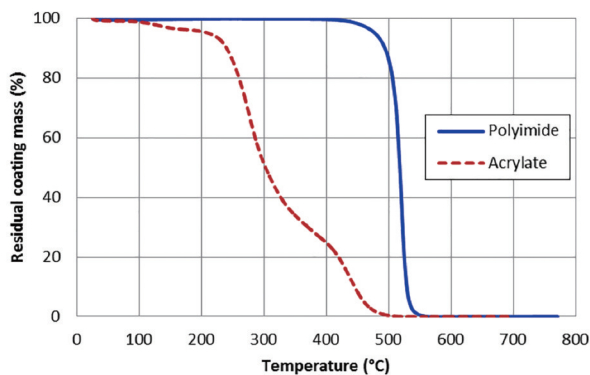


图 3 在空气中以 0.5 °C/min 加热速率获得的聚酰亚胺涂层(实线)和丙烯酸酯涂层(虚线)的动态 TGA 曲线<sup>[23]</sup>

Fig. 3 Dynamic TGA curves obtained for polyimide coating (solid line) and dual-acrylate coating (dashed line) in air at a heating rate of 0.5 °C/min<sup>[23]</sup>

从 2000 年开始,光纤成为信息传递的重要载体,但因其具有脆性、散热差等缺点而在应用方面有一定的局限。传统的光纤保护方法不能满足未来的使用要求,研究不同材料的工艺特性、对其表面改性处理是今后研究的趋势。国际上开发的耐热石英光纤涂覆材料分为三大类,即非金属介电材料、有机聚合物材料和金属材料。金属涂覆层光纤具有很好的耐高温特性,因此能被广泛应用于高温等恶劣环境中。

### 3 光纤金属化的方法

金属涂覆层光纤具有耐高温、抗辐射、耐氢渗透、可焊接等特点,在聚合物无法使用的场景,金属

涂覆层仍具有适用性,具有更为广泛的应用前景。本文介绍以下 5 种光纤表面金属化的主要方法,分别是真空蒸镀、溅射、电镀、化学镀和熔融涂覆。

#### 3.1 真空蒸镀与溅射法

真空蒸镀法是指在真空环境下,将待镀材料作为基底,给施镀材料施加足以使其蒸发的能量,使施镀材料在待镀基底上沉积的方法。真空蒸镀属于物理气相沉积(PVD),沉积粒子的能量仅 0.1 eV 左右,其沉积的镀层附着能力一般<sup>[24]</sup>。镀层厚度的均匀性与蒸发源结构和基片布局有关。对于点状蒸发源,当基片放置在球面卡具上时,可以采用多个点源配置和工件相对蒸发源旋转的方法获得厚度较为均匀的膜层<sup>[25]</sup>。对于小平面蒸发源,可采用行星式托架方式,蒸发材料到基片的入射角随基片自转而变化,由于托架的公转和自转,涂覆层厚度分布更好一些<sup>[26]</sup>。在蒸镀过程中,可以对其膜厚进行比较精确的测量和控制,按照需求制成各种不同性质的涂层。

Sekar 等<sup>[27]</sup>采用闪蒸法在光纤表面分别镀上 80 nm 的铝和铅,实验结果表明,光纤获得了很好的增敏效果。真空蒸镀法的优点是镀层的纯度高、质量好、厚度可以较准确控制,但是由于重复性不好、镀层附着力小,在蒸镀过程中耗材量较大<sup>[28]</sup>。

溅射法是在高压和高真空作用下,利用气体辉光放电产生的正离子在电场作用下高速轰击靶材,使靶材原子获得足够的能量从靶材表面逸出,并沉积在基底材料表面的一种物理气相沉积方法。由于沉积粒子具有较高的能量,镀层与基体的结合强度相较真空蒸镀得到了显著改善<sup>[24]</sup>。

1971 年,Wehner 等<sup>[29]</sup>利用溅射法在铜表面沉积金属钼,尽管溅射产率较低,但仍然探索出了沉积材料表面锥形微观形态的产生机理。随着技术的不断成熟,溅射法得到了长远的发展,其中磁控溅射法因其沉积速率高,得到了广泛的应用。

1997 年,Fox 等<sup>[30]</sup>利用磁控溅射法在光纤布拉格光栅(FBG)表面镀上一层 ZnO,得到的 FBG 传感器具有优异的表面质量和应变传感性能。Li 等<sup>[31]</sup>采用磁控溅射与电镀相结合的方法,在 FBG 表面先后溅射一层薄 Ti 膜和 Ni 膜后再电镀 Ni,研究表明 FBG 金属化后具有更好的传感性能。

磁控溅射法具有如下特点:1)镀膜不受材料的限制,几乎可以溅射任何材料,一些熔点高、蒸汽压低的单质或化合物都可以通过磁控溅射法实现镀

膜;2)镀膜质量好,与基体的结合性能好;3)容易控制膜厚,镀膜重复性好<sup>[32]</sup>。

这种技术存在的缺点是设备较昂贵,且需要在高温下进行,工艺复杂、成本高、沉积速率低,给光纤溅射镀膜带来困难。

### 3.2 电镀法

电镀是一种利用电解原理的材料表面处理工艺,通过电镀工艺可以将金属、合金或者复合材料沉积到导电固体材料的表面,形成具有防护或者其他功能的涂覆层。电镀时,阳极通常是要镀的金属或某种惰性导电材料,阴极是待镀件,要涂覆的金属盐溶液作为电解质溶液,接通电源后控制适当的工艺条件使待镀金属、合金或者复合材料在阴极板上沉积析出。相较真空蒸镀和溅射法,由于电镀形成的镀层与基体之间形成了化学键键合,具有较高的键能,结合强度也更高。在电镀前,一般需要在光纤表面镀一层很薄的导电层。通常以镍作为电镀层,因其具有优良的物理、化学和力学性能,能够起到很好的保护作用。

Perry等<sup>[33]</sup>在FBG上先蒸镀金再电镀镍,得到的镀层致密性良好,电镀后的光纤可嵌入钢结构内部,监测结构的局部温度和应变变化;Lupi等<sup>[34]</sup>在FBG上先真空蒸镀铝再分别电镀铜和锌,得到的金属镀层性能优异,制得的传感器可以在环境温度在4.2~40 K的范围内进行传感实验。Sandlin等<sup>[35]</sup>研究了将光纤埋入固体金属中的涂层,提出了石英光纤光栅的金属二次涂覆的简单方法。电镀法的缺点是形成的涂层均匀性不容易控制,而且效率不够高。另外,我国电镀工厂多且分散,电镀工艺对环境造成的污染较大。改良电镀工艺,发展其他环保型材料表面处理技术势在必行。

### 3.3 化学镀

化学镀也叫无电解镀,是在无外加电流的情况下借助合适的还原剂,使镀液中金属离子还原成金属,并沉积到基体表面的一种镀覆方法。与电镀相比,化学镀技术具有镀层均匀、针孔小、不需直流电源设备、能在非导体上沉积等特点。由于化学镀技术产生的废液少,对环境污染小以及成本较低,在许多领域正逐步取代电镀,是一种较为环保的表面处理工艺<sup>[36-37]</sup>。

Kobayashi等<sup>[38]</sup>成功地进行了化学镀镍实验,并开发了化学镀镍液。20世纪60年代,研究人员主要致力于改善镀液性能。1995年,Filas等<sup>[39]</sup>首次采用

化学镀的方法成功地在石英光纤表面镀上了一层金属保护层,并申请了专利。2000年,Watson等<sup>[40]</sup>采用化学镀将Ni-P合金镀到裸光纤表面,使光纤表面能够与金属进行焊接。2002年,Miller等<sup>[41]</sup>对光纤金属化工艺进行了研究,采用化学镀在光纤表面镀镍层和镀金层,试验表明镀层与石英光纤表面结合良好,可通过锡焊使之与金属环相连。2006年,Sandlin等<sup>[35]</sup>采用化学镀和电镀相结合的方法,实现了FBG表面金属化。

我国化学镀技术起步较晚,但发展较为迅速。国内的学者对光纤表面金属涂覆同样进行了实验研究,并取得了一定的成果。南京航空航天大学的杨春等<sup>[42]</sup>分别采用化学镀镍和化学镀银的方法在多种光纤端面镀膜,并通过稳定的热处理,提高了镀膜与基体的结合强度。电子科技大学的卫云鸽<sup>[43]</sup>通过化学镀的方法,在光纤上化学镀镍,通过实验探讨了光纤化学镀镍的工艺过程。福州大学的旷戈等<sup>[44]</sup>通过前处理及钯银活化,采用化学镀镍和电镀金,获得了表面光滑、高锡焊接性能以及高附着力的镀金光纤,还研究探讨了前处理和活化工艺对镀金光纤性能的影响。朱月红等<sup>[45]</sup>优化了光纤表面化学镀镍工艺,得到了连续、光滑的镍镀层,相较未镀覆的光纤,在性能上有明显的提升。李小甫等<sup>[46]</sup>对石英光纤表面化学镀镍磷合金进行过研究,并且设计了一种光纤光栅金属化表面涂敷装置,该装置具有结构简单、操作便利、成本低等特点<sup>[47]</sup>。

近年来,同时利用两种或多种涂覆方法,充分发挥各种涂覆技术的优势,是当前研究的趋势。当前,比较常见的复合镀工艺是将化学镀和电镀技术结合起来。迟兰州等<sup>[48]</sup>采用化学镀和电镀相结合的方法,对光纤表面金属化的工艺流程进行了研究。姚文历等<sup>[49]</sup>利用化学镀镍和电镀铜相结合的复合工艺对光纤表面进行改性处理,得到的金属化光纤光栅具有高附着力、焊接性能良好的特点,温度灵敏系数是普通光纤光栅的1.7倍。杨珂等<sup>[50]</sup>在化学镀镍后的光纤表面通过电镀以氨基磺酸镍为主盐的镍镀层,改善了常规以硫酸镍为主盐的镀镍光纤表面质量较差、抗拉强度低等问题,采用复合工艺得到的光纤表面更加光滑、致密,抗拉强度提高了71.63%。

目前,光纤表面化学镀技术已取得很大进展,在镀液的稳定性、镀层质量和结合强度方面都有了改善,在抗拉强度等力学性能方面也有了突破<sup>[51]</sup>。

尽管化学镀的沉积速度不够快、镀层金属的选择有限,但由于化学镀工艺简单、操作容易、成本低等优点,化学镀技术仍然是目前应用最多的光纤表面金属化方法。

### 3.4 熔融涂覆法

在光纤拉丝过程中直接涂覆金属的方法称为熔融涂覆法,也称作凝固法、浸渍法或金属浴法。1964年,Arridge等<sup>[52-53]</sup>首次验证了熔融涂覆法在石英光纤上的应用。在随后的二十年间,广大研究者相继发表了许多相关论文和专利,直到1988年,Bogatyrjov等<sup>[54]</sup>研制出具有完全密封涂层的高强度石英光纤。

在实际应用中,只有熔点低于1400℃的金属(Al、Cu、Au、Ni等)才能使用这种方法。尽管有此局限,这种技术却是工业化大规模量产,实现拉丝塔在线制备耐高温光纤的过程中直接涂覆金属的唯一选择。在石英玻璃光纤拉丝过程中,当光纤穿过一层几毫米的熔融金属,如果熔体的温度接近金属的熔点,而光纤的温度较低,则液态金属会在光纤表面凝固。不同的金属材料,使用性能也各有差异。根据不同材料的熔点和特性,其中,镀金对高温腐蚀的影响最小,性能也最好,但不够经济。在熔融状态下,铝与石英发生以下反应<sup>[55]</sup>:  $4Al +$

$3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$ , 铝涂层光纤的强度在500℃左右迅速降低,镀铝光纤只能在低于400℃的温度下长期使用<sup>[16]</sup>。对于熔点高于1000℃且价格相对较低的铜,适用于超高温下的应用。超高温下,铜的氧化速率是要被考虑的因素。此时,为了保护铜层免受氧化造成的影响,可以在铜表面上沉积额外保护层。由于铜与金、铂、钯、银等金属有很高的相互扩散速率,需要使用附加层作为扩散阻挡层,多层保护涂层光纤相比普通光纤有着更优异的高温耐受性。沉积纯镍或化学镀Ni-P合金的薄膜(约1μm),即使在高达550℃的高温下,也能提供良好的阻挡铜扩散的效果<sup>[56]</sup>。在焊接或极高的温度的情况下,铜涂层或金涂层光纤是更好的选择<sup>[15]</sup>。

利用熔融涂覆法制备的金属涂层光纤具有很好的密封性<sup>[16]</sup>,适用于各种极端的环境。图4所示为美国的Fiberguide Industries公司生产的两种金属涂层耐高温光纤,其中铝涂层光纤最高工作温度可达400℃,在高应力、大弯曲应用条件下可长时间稳定工作;金涂层光纤可在700℃高温下工作,具有优秀的抗腐蚀性能,可焊接,在燃气轮机温度/应变检测、油气井井下传感、高真空/高压等许多严酷环境下是光纤传感/检测的最佳选择<sup>[57]</sup>。



图4 Fiberguide Industries生产的铝涂层、金涂层光纤结构示意图<sup>[57]</sup>

Fig. 4 Schematic of the aluminum-coated and gold-coated optical fiber structure produced by Fiberguide Industries<sup>[57]</sup>

## 4 结束语

表2是几种主要光纤涂覆方法及其性能对比表。从表中可以看出,化学镀和电镀方法的使用具有悠久的历史 and 广泛性;在电镀过程中,使用的较多的金属仍然是镍;利用熔融涂覆法得到的光纤强度高于其他方法。在实际生产过程中,拉丝塔在线制备耐高温光纤的过程中直接涂覆金属,熔融涂覆技术仍然是主流选择;化学镀技术的成本较低,是目前研究和应用最多的光纤局部金属化方法。在

涂覆材料的使用上,铜适用于极端高温环境下的应用;镀金光纤有着优良的耐腐蚀性能。

目前,国内在金属涂覆光纤这方面的研究较少,相对欧美等国家仍有差距。金属涂覆光纤工艺的参数对光纤性能的影响还有待更多的研究,高温和高强度应用的光纤将成为新兴的研究方向。未来还要继续优化涂覆工艺,以减少生产中光纤表面的缺陷、降低光学损耗、提升涂覆层的结合性能和机械性能。研究人员越来越认识到金属涂层光纤的优越性,如高机械强度和耐腐蚀性,因此市场对

表 2 不同涂覆方法之间的对比  
Table 2 Comparison between different coating methods

Method	Material	Procedure and results	Reference
Flash evaporation	Al, Pb	Plating 80 nm aluminum and lead, respectively. Optical fiber is obtained good sensitization effect.	[27]
Magnetron sputtering	ZnO	Coating a layer of ZnO. FBG sensor has excellent surface quality and strain sensing performance.	[30]
Vacuum evaporation combined with electroplating	Au, Ni	Gold is evaporated first, then nickel is electroplated. Coating has good compactness.	[33]
	Al, Cu, Zn	Vacuum evaporation aluminum plating and then electroplating of copper and zinc respectively. Coating has excellent performance	[34]
Electroless plating	Ni-P	Electroless plating is used to plate Ni-P alloy on the surface of bare fiber. Fiber surface can be welded to metal	[40]
	Ni, Au	Electroless plating is used to form 2–3 $\mu\text{m}$ nickel coating and 0.3–0.7 $\mu\text{m}$ gold coating. Coating has a good bonding performance.	[41]
	Ni, Ag	Processes of electroless nickel plating and electroless silver plating on the ends of various optical fibers were studied. Bonding strength of the coating and the substrate has been improved.	[42]
Electroless plating combined with electroplating	Ag, Ni	Adopt the method of combining electroless silver plating and electroplating nickel. FBG surface metallization.	[35]
	Ag, Ni, Au	Palladium silver activation, electroless nickel plating followed by gold plating. Optical fiber with smooth surface, high tin soldering performance and high adhesion is obtained.	[44]
Freezing method	Al	A layer of 15–20 $\mu\text{m}$ aluminum is coated. Fracture stress is found to be independent of the strain rate, the metal coating is effectively blocking water from reaching fiber surface.	[58]
	Cu	A layer of 5–30 $\mu\text{m}$ copper is coated. Produced optical fiber has high bending strength and tensile strength, and excellent welding performance, but when temperature exceeds 600 $^{\circ}\text{C}$ , the loss increases significantly.	[59–60]
	Au	Reliability of gold-coated optical fiber in harsh environment is analyzed. Gold-coated fiber is suitable for industrial applications where temperature and thermal changes are slow and stable.	[10]

金属涂层光纤的需求将继续增长,特别是在石油化工、国防军工等特种光纤领域的应用,金属涂覆层光纤仍然是不可替代的,具有广阔的发展前景。

### 参 考 文 献

- [1] Wei Z C. Optical fiber material preparation technology[M]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications Press, 2016.  
魏忠诚. 光纤材料制备技术[M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2016.
- [2] Yu L, Guo H L, Lu G Q, et al. Production and performance of heat resistant optical fiber[J]. Optical Communication Technology, 2014, 38(6): 8-11.  
俞亮, 郭浩林, 陆国庆, 等. 耐高温光纤的性能与生产工艺[J]. 光通信技术, 2014, 38(6): 8-11.
- [3] Filas R W. Metallization of silica optical fibers[J]. MRS Online Proceedings Library, 1998, 531(1): 263-272.
- [4] Si X L, Wu L F, Zhuang Y, et al. Quasi-distributed high-temperature monitoring system based on fiber Bragg grating[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(1): 0106001.  
司晓龙, 吴林坊, 庄岩, 等. 基于光纤布拉格光栅的准分布式高温监测系统[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(1): 0106001.
- [5] Yang Y C, Lee H L. Transient thermal loading induced optical effects in single-coated optical fibers with interlayer thermal resistance[J]. Optical Fiber Technology, 2008, 14(2): 143-148.
- [6] Stolov A A, Simoff D A, Li J. Thermal stability of

- specialty optical fibers[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2008, 26(20): 3443-3451.
- [7] Kurkjian C R, Simpkins P G, Inness D. Strength, degradation, and coating of silica lightguides[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(5): 1106-1112.
- [8] Guo C Y, Wang D D, Mu C L. Progress on optical fiber sensors based on graphene/graphene oxide[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(15): 150003.  
郭晨瑜, 王豆豆, 穆长龙. 基于石墨烯/氧化石墨烯的光纤传感器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(15): 150003.
- [9] Yuan Y J, Li X. Femtosecond laser processing of graphene and its application[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111414.  
原永玖, 李欣. 飞秒激光加工石墨烯材料及其应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111414.
- [10] Laarossi I, Quintela-Incera M Á, López-Higuera J M. Comparative experimental study of a high-temperature Raman-based distributed optical fiber sensor with different special fibers[J]. *Sensors*, 2019, 19(3): 574.
- [11] Ofs optics. Fiber coatings, buffering and cabling materials[EB/OL]. [2021-04-01]. <https://www.ofsoptics.com/optical-fiber-coatings/>.
- [12] Yin Y Z. Research on heat resistance coating of optical fiber Bragg grating sensors[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012: 7.  
殷燕子. 耐高温光纤布拉格光栅传感器涂层的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012: 7.
- [13] Simpkins P, Kurkjian C R, Schroeder C M. Aluminium-coated silica fibres: strength and solderability [J]. *Electronics Letters*, 1995, 31(9): 747-749.
- [14] Tangonan G L, Wysocki J A, Blair G R, et al. Optical, mechanical, and radiation performance of metal-coated fibers at high temperature[C]//*Optical Fiber Communication 1984*, January 23, 1984, New Orleans, Louisiana. Washington, D.C.: OSA, 1984: WF6.
- [15] Semjonov S L, Bogatyrev V A, Malinin A A. Hermetically coated specialty optical fibers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2010, 7839: 783912.
- [16] Bogatyrev V A, Semjonov S. Metal-coated fibers [M]//Méndez A, Morse T F. *Specialty optical fibers handbook*. Amsterdam: Elsevier, 2007: 491-512.
- [17] Gu Q C, Cheng L Y, Zhang W C. Metal-coated optical fibers with high temperature-resistance and analysis of thermal stresses[J]. *Electronics Process Technology*, 2010, 31(5): 290-292, 309.  
顾庆昌, 程礼友, 张万成. 耐高温金属涂层光纤及其热应力分析[J]. *电子工艺技术*, 2010, 31(5): 290-292, 309.
- [18] Reportlinker. Metal coated fibers market-global industry analysis, size, share, growth, trends, and forecast 2018-2026[EB/OL]. (2018-06-13). [2021-04-01]. <https://www.reportlinker.com/p05439367/Metal-coated-Fibers-Market-Global-Industry-Analysis-Size-Share-Growth-Trends-and-Forecast.html>.
- [19] Bunker B C. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, 179: 300-308.
- [20] Ciccotti M. Stress-corrosion mechanisms in silicate glasses[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(21): 214006.
- [21] Michalske T A, Freiman S W. A molecular interpretation of stress corrosion in silica[J]. *Nature*, 1982, 295(5849): 511-512.
- [22] Mei H, Yang Y J, van Duin A C T, et al. Effects of water on the mechanical properties of silica glass using molecular dynamics[J]. *Acta Materialia*, 2019, 178: 36-44.
- [23] Huang L, Dyer R S, Lago R J, et al. Mechanical properties of polyimide coated optical fibers at elevated temperatures[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9702: 97020Y.
- [24] Xu B S, Zhu S H, Liu S S. *Material surface engineering*[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2014: 34.  
徐滨士, 朱绍华, 刘世参. *材料表面工程技术*[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2014: 34.
- [25] Zhu L Q. *Modern material surface protection theory and technology*[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2012: 203.  
朱立群. *材料表面现代防护理论与技术*[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2012: 203.
- [26] Tian M B. *Thin film technologies and materials*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 352.  
田民波. *薄膜技术与薄膜材料*[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006: 352.
- [27] Sekar R, Shivananju B N, Lakshmi K P, et al. Dual functional performance of fiber Bragg gratings coated with metals using flash evaporation technique[J]. *Optical Fiber Technology*, 2012, 18(4): 183-185.
- [28] Yang B C, Wang W S. *Thin film physics and technology*[M]. Chengdu: University of Electronic



- Science and Technology Press, 1994.
- 杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1994.
- [29] Wehner G K, Hajicek D J. Cone formation on metal targets during sputtering[J]. *Journal of Applied Physics*, 1971, 42(3): 1145-1149.
- [30] Fox G R, Muller C A P, Setter N, et al. Wavelength tunable fiber Bragg grating devices based on sputter deposited resistive and piezoelectric coatings[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1997, 15(3): 1791-1795.
- [31] Li X C, Prinz F, Seim J. Thermal behavior of a metal embedded fiber Bragg grating sensor[J]. *Smart Materials and Structures*, 2001, 10(4): 575-579.
- [32] Chen B Q. Ion plating and sputtering technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1990.
- 陈宝清. 离子镀及溅射技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990.
- [33] Perry M, Niewczas P, Johnston M, et al. Nickel plating of FBG strain sensors for nuclear applications [J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 7753: 77538G.
- [34] Lupi C, Felli F, Brotzu A, et al. Improving FBG sensor sensitivity at cryogenic temperature by metal coating[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2008, 8(7): 1299-1304.
- [35] Sandlin S, Kinnunen T, Rämö J, et al. A simple method for metal re-coating of optical fibre Bragg gratings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3061-3065.
- [36] Jiang X X, Shen W. The fundamentals and practice of electroless plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000.
- 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [37] Jackson B, Macary R, Shawhan G. Low phosphorus electroless nickel coating technology[J]. *Transactions of the IMF*, 1990, 68(3): 75-83.
- [38] Kobayashi Y, Salgueirino-Maceira V, Liz-Marzán L M. Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(5): 1630-1633.
- [39] Filas R W, Jankoski C A. Electroless metallization of optical fiber for hermetic packaging: US5380559 [P]. 1995-01-10.
- [40] Watson J E, Shreve G A, Miller M N, et al. Electroless plating of optical fibers for hermetic feedthrough seals[C]//2000 Proceedings. 50th Electronic Components and Technology Conference (Cat. No. 00CH37070), May 21-24, 2000, Las Vegas, NV, USA. New York: IEEE Press, 2000: 250-255.
- [41] Miller M N. Selective fiber metallization: US6355301 [P]. 2002-03-12.
- [42] Yang C, Luo F, Wang L, et al. An electroless plating approach for depositing a reflective layer on the surface of optical fibers[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 1999, 20(4): 408-410.
- 杨春, 骆飞, 王玲, 等. 一种光纤表面化学镀膜方法的研究[J]. *仪器仪表学报*, 1999, 20(4): 408-410.
- [43] Wei Y G. Research on electroless nickel plating technology of silica optical fiber[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2000.
- 卫云鹤. 石英光纤化学镀镍技术研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2000.
- [44] Kuang G, Zhang J Y, Zhong Y H. A study of the metallization on quartz of optical fiber[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2004, 24(2): 32-34.
- 旷戈, 张济宇, 钟赆辉. 光纤表面金属化工艺的研究[J]. *电镀与环保*, 2004, 24(2): 32-34.
- [45] Zhu Y H, Wen J H. Electroless nickel plating of fiber Bragg gratings and influence factors of coating properties [J]. *Surface Technology*, 2018, 47(7): 241-245.
- 朱月红, 文继华. 光纤光栅表面化学镀镍及影响镀层性能的因素[J]. *表面技术*, 2018, 47(7): 241-245.
- [46] Li X F, Yu H H, Jiang D S, et al. Electroless Ni-plating on quartz optical fiber[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2003, 1(2): 33-35.
- 李小甫, 余海湖, 姜德生, 等. 石英玻璃光纤表面化学镀镍[J]. *光学与光电技术*, 2003, 1(2): 33-35.
- [47] Li X F, Yu H H, Huang H. Optical fiber grating metalized surface coating device: CN201622358U [P]. 2010-11-03.
- 李小甫, 余海湖, 黄华. 光纤光栅金属化表面涂敷装置: CN201622358U [P]. 2010-11-03.
- [48] Chi L Z, Zhang S F, He W. Study of electroplating of nickel - cobalt on surface of quartz optical fiber[J]. *Electroplating & Finishing*, 1998, 17(4): 7-8, 15.
- 迟兰州, 张声峰, 何为. 石英光纤表面镀镍钴合金工艺研究[J]. *电镀与涂饰*, 1998, 17(4): 7-8, 15.
- [49] Yao W L, Guan C S, Wang J, et al. Research on surface metallization of optical fiber grating and characteristic[J]. *Electro-Optic Technology Application*, 2012, 27(6): 46-50, 54.
- 姚文历, 管从胜, 王静, 等. 光纤光栅金属化工艺及特性研究[J]. *光电技术应用*, 2012, 27(6): 46-50, 54.

- [50] Yang K, Li Y L, Li X W. Tensile strength and its influencing factors of the Ni-coated optic fiber[J]. *Laser & Infrared*, 2018, 48(6): 769-774.  
杨珂, 李玉龙, 李学文. 镀镍光纤抗拉强度及其影响因素[J]. *激光与红外*, 2018, 48(6): 769-774.
- [51] Song Q L, Hu Z F, Liang X B, et al. Preparation and properties of Ni-P coating on quartz fiber surface [J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(6): 90-97.  
宋启良, 胡振峰, 梁秀兵, 等. 无损石英光纤表面 Ni-P 镀层的制备及性能[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(6): 90-97.
- [52] Arridge R G C, Baker A A, Cratchley D. Metal coated fibres and fibre reinforced metals[J]. *Journal of Scientific Instruments*, 1964, 41(5): 259-261.
- [53] Arridge R G C, Heywood D. The freeze-coating of filaments[J]. *British Journal of Applied Physics*, 1967, 18(4): 447-457.
- [54] Bogatyrvov V A, Bubnov M M, Dianov E M, et al. High-strength hermetically tin-coated optical fibers [C]//Optical Fiber Communication Conference. Optical Society of America, 1991: WL9.
- [55] Standage A E, Gani M S. Reaction between vitreous silica and molten aluminum[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1967, 50(2): 101-105.
- [56] Malatesta L. Cluster compounds of gold[J]. *Gold Bulletin*, 1975, 8(2): 48-52.
- [57] industriesFiberguide. High temperature fiber[EB/OL]. [2021-04-01]. [https://www.molex.com/molex/products/family/hightemperature\\_fiber?parentKey=fiberguide](https://www.molex.com/molex/products/family/hightemperature_fiber?parentKey=fiberguide).
- [58] Pinnow D A, Robertson G D, Jr, Wysocki J A. Reductions in static fatigue of silica fibers by hermetic jacketing[J]. *Applied Physics Letters*, 1979, 34(1): 17-19.
- [59] Bogatyrvov V A, Dianov E M, Biriukov A S, et al. Performance of high-strength Cu-coated fibers at high temperatures[C]//Proceedings of Optical Fiber Communication Conference, February 16-21, 1997, Dallas, TX, USA. New York: IEEE Press, 1997: 182-183.
- [60] Bogatyrvov V A, Dianov E M, Rumyantsev S D, et al. Copper-coated optical fibers[C]//Conference on Optical Fiber Communication/International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communication, February 21, 1993, San Jose, California. Washington, D.C.: OSA, 1993: WA4.