

光学学报

基于太赫兹时域光谱技术的钢材锈蚀产物光学参数测量及特征识别

江雪雷^{1,2}, 李恩恩^{3,4,5,6}, 许颖^{1,2*}, 王天武^{3,4,5,6**}, 谢雯羽^{1,2}

¹哈尔滨工业大学(深圳)深圳市土木工程智能结构系统重点实验室, 广东 深圳 518055;

²哈尔滨工业大学(深圳)深圳市城市与土木工程防灾减灾重点实验室, 广东 深圳 518055;

³中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094;

⁴中国科学院电磁辐射与探测技术重点实验室, 北京 100190;

⁵中国科学院大学电子电气与通信工程学院, 北京 100049;

⁶广东大湾区空天信息研究院, 广东 广州 510700

摘要 锈蚀对钢材料(如钢筋, 钢板等)的强度和耐久性具有较大的影响。研究发现在钢材锈蚀过程中产生的一些铁的氧化物能够与太赫兹(THz)电磁波表现出吸收共振。为了探究钢材锈蚀产物的光学参数并实现其特征识别, 首先通过太赫兹时域光谱(THz-TDS)系统测定了不同种类的锈蚀产物样品以及样品中的主要组分 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\alpha\text{-FeOOH}$ 的 THz 透射信号。在有效测定频率 0~1.2 THz 范围内, 不同锈蚀产物混合物样品的折射率分布在 2.7~3.4 之间, 组分晶体 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的折射率分别为 4.0、2.7、2.2。锈蚀产物混合物中 Fe_3O_4 的含量对光学参数, 如吸收系数、折射率等的影响较大。然后, 搭建了基于双色场的超宽带 THz-TDS 系统, 进一步扩大 THz 的有效测定范围至 0~10 THz, 从而实现了对锈蚀产物的特征识别。在 0~10 THz 范围内, Fe_3O_4 不存在特征吸收峰, Fe_2O_3 的特征吸收峰位置为 3.4、4.2、4.85、5.8 THz, $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰位置为 3.6、4.05、5.5、5.45 THz。同时, 对不同锈蚀产物样品的宽频 THz 吸收谱进行分析, 能够实现 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征识别。研究结果表明, Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰可以作为是否发生锈蚀的依据, 该结果为 THz 技术在钢材锈蚀无损检测方面的应用奠定了基础。

关键词 太赫兹光谱; 锈蚀; 光学参数; 特征吸收峰

中图分类号 O433 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS222047

1 引言

太赫兹(THz)技术是近年来发展起来的一种非常有效的检测手段, 其具有指纹唯一性、低能量、穿透性、高敏感度、高信噪比等优势^[1-4]。THz 波位于微波和红外波之间, 属于远红外波段, 频率范围在 0.1~10 THz, 其与大多数材料分子之间的弱相互作用、大分子骨架振动、晶体的晶格振动等行为对应的能量大致相当^[5]。因此, 通过 THz 光谱技术可以获得材料的光学特征参数^[6], 为材料结构分析和特征识别开辟了新的技术途径^[7]。

THz 波对非极性材料具有较高的透射性, 且在金属类极性材料表面发生衰减极小的反射, 这使 THz 技术具有无损检测覆盖层/绝缘层材料下钢材基体材料表面锈蚀状态的潜力^[8]。此外, THz 波在穿透锈蚀层的过程中能够与部分晶体发生能量的吸收共振, 进

而在接收到的 THz 波信号中出现特征吸收峰, 其可以作为判断锈蚀是否发生的依据。因此, 系统地研究锈蚀产物在 THz 波段的光学参数信息, 尤其是确定锈蚀产物晶体的特征吸收峰位置具有重要的工程意义。Hasegawa 等^[9]利用新制备的 GaSe 晶体实现了 8.4~11.0 THz 频段的 THz 波测定, 并通过衰减全反射傅里叶转换红外光谱(FTIR)和分子振动计算结果对比验证了针铁矿 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的振动模式。同时, 该团队^[10]测定了锈蚀产物纯化学试剂 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\beta\text{-FeOOH}$, 以及 $\gamma\text{-FeOOH}$ 晶体在 8.4~11.0 THz 频率范围内的特征吸收峰位置。Nakamura 等^[11]以锈蚀产物 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnCl_2 的特征峰为标记, 实现了镀锌钢板 THz 成像中对锈蚀成分的特征识别。现有探究工作证明锈蚀产物混合物中的一些晶体能够与 THz 电磁波发生吸收共振, 并产生特征吸收峰。然而, 将 THz 技术应用至锈蚀的无损检测过程还需

收稿日期: 2022-11-24; 修回日期: 2023-01-17; 录用日期: 2023-01-19; 网络首发日期: 2023-01-27

基金项目: 国家自然科学基金(51778191, 52078173, 61988102)、深圳市重点实验室筹建启动项目(ZDSYS20200810113601005)

通信作者: *cexyx@hotmail.com; **wangtw@aircas.ac.cn

注意:1) 钢材的锈蚀层是由多种晶体组分组成的混合物,需考虑其混合物状态对 THz 波的衰减影响,并需要系统探究不同种类的锈蚀产物的光学参数;2) 将特定晶体的特征吸收峰作为 THz 技术特征识别锈蚀的标志时,需考虑其在锈蚀产物混合物中的相对含量及化学稳定性;3) 特定晶体的特征吸收峰能否在真实锈蚀产物混合物样品中被特征识别。

为了系统探究锈蚀产物的光学参数以及实现对锈蚀产物的特征识别,测定了不同种类的真实锈蚀产物样品以及其主要组分 α -FeOOH、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 的透射信号。首先,通过 Terapulse 4000 仪器测定了不同锈蚀产物样品在 0~1.2 THz 内的光学参数,并探究了锈蚀产物混合物中主要组分的影响。其次,搭建了基于双色场超宽带太赫兹时域光谱(THz-TDS)系统,使太赫兹的测定范围扩大至 0~10 THz,并利用该宽频系统确定了锈蚀产物晶体 α -FeOOH 和 Fe_2O_3 的特征吸收峰位置。最后,通过不同锈蚀产物样品的吸收谱结果分析实现了 α -FeOOH 和 Fe_2O_3 的特征吸收峰位置识别,从而证明了两种晶体的特征吸收峰可以作为 THz 技术判断锈蚀的依据。















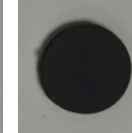
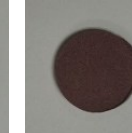








2 实验

使用 THz-TDS 系统 Terapulse 4000 测定了不同

真实锈蚀产物样品以及样品中主要组分晶体 α -FeOOH、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 的光学参数。不同锈蚀产物样品的种类来源包括:CRB500 钢筋分别进行 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的加速锈蚀(样品:CRB500-Cl 和 CRB500-S);Q235 钢板分别进行 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的加速锈蚀(样品:Q235-Cl 和 Q235-S);室外钢板结构在暴露环境下的锈蚀产物(样品:O-S)。同时,测定了组分占比较大、具有较好化学稳定性的纯锈蚀产物晶体 α -FeOOH、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 。3 种锈蚀产物纯化学试剂的纯度均大于 99%,购买于阿拉丁公司。加速锈蚀实验中使用的 NaCl 和 NaSO_4 溶液的质量分数均为 $5\% \pm 1\%$ 。由于现有商业性成熟的 THz-TDS 仪器的有效测定频率范围在 0~4 THz 内,因此,自组装了宽频 THz-TDS 系统,使得 THz 的测定范围扩大至 0~10 THz。THz 波频率的增大使得其在传输过程中衰减增大,穿透能力降低。因此,利用聚乙烯将上述锈蚀产物样品的质量分数稀释至 5%。聚乙烯材料的纯度为 99.9%,粒径在 100 μm 以下,购买于阿拉丁公司。在制备过程中,将各锈蚀产物样品在 1.0 t/cm² 的压力下压缩 5 min,制成直径为 12 mm 的药丸片状样品。利用重复精度为 0.01 mm 的数显式游标卡尺 SY20-100 对各样品进行不少于 10 次的厚度测定,并取平均值。各样品信息和制样厚度如表 1 所示。

表 1 不同锈蚀产物样品的制备

Table. 1 Preparation of different corrosion product samples

| | | | | | | | | |
|----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Origin |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Category | CRB550-Cl | CRB550-S | Q235-Cl | Q235-S | O-S | α -FeOOH | Fe_3O_4 | Fe_2O_3 |
| Sample |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Thickness / mm | 1.07 | 0.97 | 0.75 | 0.68 | 1.0 | 0.9 | 0.88 | 0.68 |
| Category | CRB550-Cl-5% | CRB550-S-5% | Q235-Cl-5% | Q235-S-5% | O-S-5% | α -FeOOH-5% | Fe_3O_4 -5% | Fe_2O_3 -5% |
| Sample |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Thickness / mm | 1.73 | 1.74 | 1.99 | 1.83 | 1.66 | 1.92 | 1.64 | 1.48 |

实验中使用的 THz-TDS 仪器 Terapulse 4000 由 TeraView Co., Ltd. 生产,并由深圳市太赫兹技术与

创新研究院提供。该仪器系统的光谱范围为 0.06~4.00 THz,光谱信噪比大于 65 dB,光谱分辨率为

1.2 cm^{-1} 。该仪器的详细信息见文献[12]所述。为了扩大 THz 波的有效测定范围,以双色场空气等离子体为 THz 源,以空气偏压相干探测方式自组装了宽频 THz-TDS 系统。该系统的信噪比为 27 dB,频谱分辨率为 0.2 THz。透射模式下的 THz-TDS 系统的基本原理如图 1 所示。在产生端,双色场电离空气辐射 THz 波^[13-14]。钛宝石激光器产生的 6 mJ、35 fs、800 nm 的激光脉冲先经过偏硼酸钡(BBO)倍频产生 400 nm 的光,剩余的 800 nm 激光和 400 nm 激光同时聚焦于空间上同一点辐射出超宽带 THz 波^[15-16];在探测端,利用空气偏压相干探测方式(ABCD)探测 THz 波^[17-18]。

0.2 mJ、800 nm 的激光与 THz 波共线并且聚焦于同一点,在高压调制电场的作用下,THz 波与 800 nm 激光由四波混频效应产生 400 nm 的光,其强度正比于 THz 电场。通过探测 400 nm 的光强度来度量 THz 波场强,由于空气没有色散,这种方式可以探测到超宽带 THz 波^[19]。进而,利用该宽频 THz 系统分别测量得到衬底和样品的透射 THz 波信号,可以得到测定样品的光学参数。为减少测定误差,同一配比样品制备不少于 3 个,并且上述两种 THz-TDS 系统测定的透射样品信号均不少于 5 次,并取平均值作为各样品的透射信号。

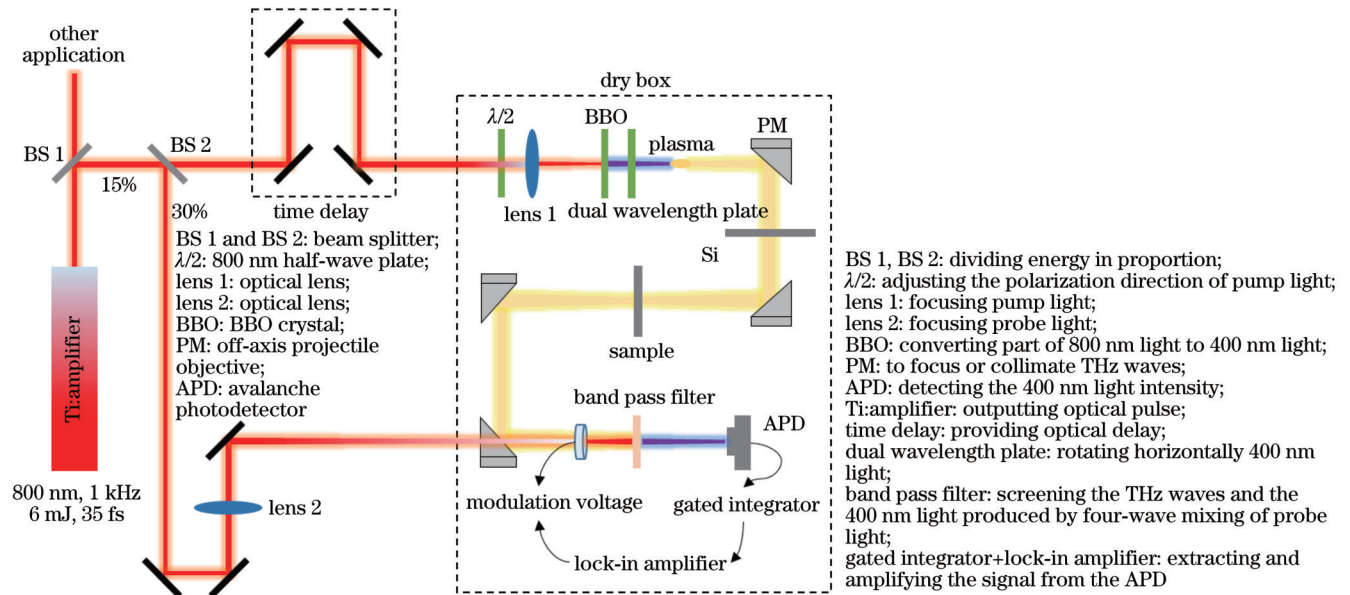


图 1 超宽带 THz-TDS 系统中的透射 THz 原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the transmission THz in ultra-wideband THz-TDS system

3 结果与讨论

3.1 锈蚀产物的光学参数测定

通过 THz-TDS 仪器 Terapulse 4000 对不同锈蚀条件下得到的锈蚀产物进行测定,得到的 THz 透射光谱信号如图 2 所示。由图 2(a)可知,THz 波在穿透锈蚀产物样品的过程中,信号幅值会出现较大的衰减。理论上,接收到的透射 THz 波的衰减主要与其在测定样品表面的反射和在样品内部的吸收色散有关。当锈蚀产物样品厚度较小时,透射的 THz 信号幅值的衰减相对较小,如样品 Q235-S 所示。与参考信号相比,锈蚀产物样品的幅值对应的光学时间存在延迟差,其大小与测定样品的折射率和制样厚度有关。不同锈蚀产物样品的频域信号如图 2(b)所示。与参考信号相比,样品信号在不同频率处的振幅以及有效频率带宽出现不同程度的减少,如 Q235-C1 样品信号的有效频率范围由参考信号的 0~4 THz 缩小至 0~1.5 THz。这可能与不同锈蚀产物样品的组成晶体成分、组分晶体相

对含量、粒径大小、制样厚度等因素对 THz 波造成不同的吸收状况有关。根据 THz 参考信号和样品信号,利用菲涅耳数据处理模型,可以计算得到各样品的光学参数折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $a(\omega)$ ^[20-21], $n(\omega)$ 、 $a(\omega)$ 可表示为

$$n(\omega) = \frac{\Phi(\omega)c}{\omega d} + 1, \quad (1)$$

$$a(\omega) = \frac{2}{d} \ln \frac{4n(\omega)}{A(\omega)[n(\omega) + 1]^2}, \quad (2)$$

式中: $A(\omega)$ 为样品与参考信号的振幅比, ω 为角频率; $\Phi(\omega)$ 为样品与参考信号的相位差; c 为光速; d 为穿透厚度。对图 2 中参考信号和样品信号分别进行傅里叶变换,得到信号的频谱、振幅及相位。进一步,将计算得到的振幅比、相位差和表 1 中各样品的制样厚度代入光学参数计算公式,即可得到样品的吸收系数和折射率。

通过式(1)、式(2)计算了锈蚀产物样品的吸收系数和折射率,如图 3 所示。由图 3(a)可知,以 Q235-C1

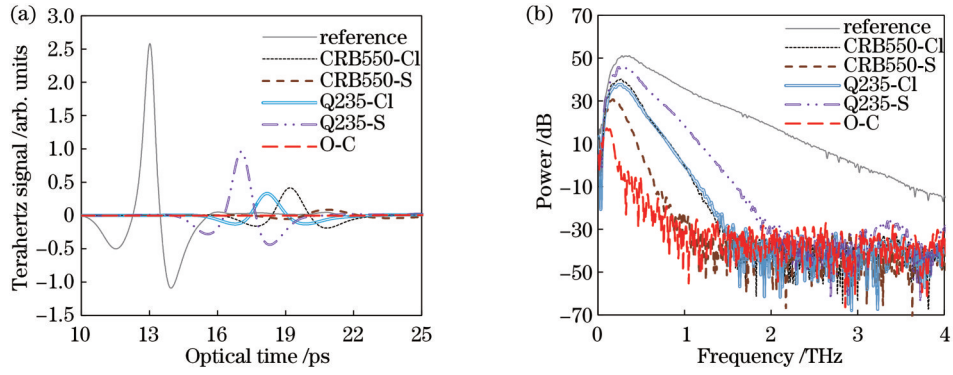


图 2 不同锈蚀产物样品的 THz-TDS 信号。(a)时域信号;(b)频域信号

Fig. 2 THz-TDS signals of different corrosion product samples. (a) Time-domain signals; (b) frequency-domain signals

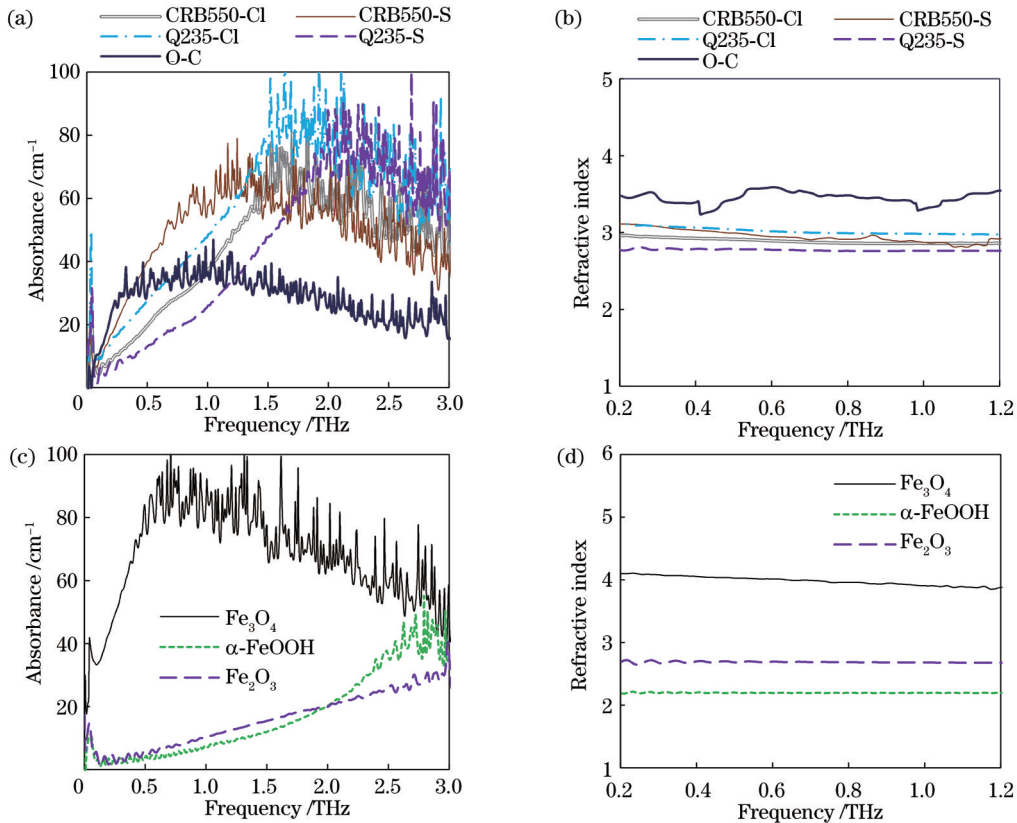


图 3 不同样品的光学参数。(a) 锈蚀产物的吸收系数;(b) 锈蚀产物的折射率;(c) 锈蚀产物晶体的吸收系数;(d) 锈蚀产物晶体的折射率

Fig. 3 Optical parameters of different samples. (a) Absorbance of corrosion products; (b) refractive index of corrosion products; (c) absorbance of corrosion products crystal; (d) refractive index of corrosion products crystal

样品信号为例,样品的 THz 低频范围为 0~1.5 THz, 高频范围为 1.5~4 THz。在 THz 低频范围内,锈蚀产物样品的吸收系数随频率的增加而增大,这是由于随 THz 电磁波频率的增加,测定样品对 THz 波的吸收增大。在 THz 高频范围内,吸收系数谱中出现较大的噪声信号,这与样品对 THz 波的较大吸收造成样品信号信噪比较低有关。不同锈蚀产物样品对 THz 波具有不同的吸收状况,本文的锈蚀产物样品信号具有不同的有效频率范围。同时,在各锈蚀产物样品的有效测

定范围内,并未检测到锈蚀产物混合物中晶体的特征吸收峰。由图 3(b)可知,不同锈蚀产物混合物样品的折射率在 0~1.2 THz 内均近似为常数,且分布在 2.7~3.4 范围内。文献[12]测定了土木工程领域常见覆盖层材料的折射率值,如:橡胶材料为 2.18、环氧树脂材料为 1.92、水泥净浆为 2.08。此外,油漆材料的折射率值为 1.9^[22]。锈蚀产物样品的折射率值远大于常见的覆盖层材料。因此,THz 波传输至覆盖层和锈蚀层界面处能够同时发生透射和反射,进而说明 THz

技术具有区分覆盖层和锈蚀层以及测定层厚度的

钢材锈蚀产物样品是由一系列复杂的铁的氧化物晶体构成的混合物,其组成种类和相对含量受钢材材料成分和外界条件等因素综合影响。因此,为了探究锈蚀产物混合物中主要组分对光学参数的影响,本研究对 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 进行了 THz 透射谱测定,得到的折射率和吸收系数如图 3(c)、图 3(d) 所示。这 3 种晶体在锈蚀产物混合物中占比较高,且化学性质最为稳定,X 射线衍射(XRD)测定结果如图 4 所示。

图 3(c)并未检测到 3 种锈蚀产物的特征吸收峰,说明在该 THz 频段内不存在特征吸收峰。3 种锈蚀产物晶体 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的折射率值均近似为常数,分别为 4.0、2.7、2.2。 Fe_3O_4 的吸收系数和折射率均远高于 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。对比图 3 中锈蚀产物样品和不同锈蚀产物晶体的光学参数可以看出,不同锈蚀产物样品的吸收系数和折射率值均小于 Fe_3O_4 样品,且大于 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 样品。该结果证明锈蚀产物混合物中 Fe_3O_4 的含量对光学参数的影响较大。如图 4 所示,锈蚀产物混合物的种类组成主要有 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 等。对钢材基体材料而言,不同材料的种类和环境因素对生成的锈蚀产物的种类无明显影响,但对其含量有影响。各锈蚀产物晶体对应的衍射峰相对强度一定程度上与其含量大小有关。因此,为了较为准确地对比晶体在不同样品中的相对含量大小,提取了各锈蚀产物晶体的特有衍射峰位置,如: Fe_3O_4 为 30.0, Fe_2O_3 为 47.0, $\alpha\text{-FeOOH}$ 为 21.5, $\beta\text{-FeOOH}$ 为 27.0、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 为 14.2,如表 2 所示。锈蚀产物晶体用不同标记来表示,如#,^,+,-,和*。同时,利用标记的数量来代表晶体在不同样品中的相对含量。通过对表 2 中 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的相对含量与不同锈蚀产物样品测定的光学参数可知,锈蚀产物混合物样品的光学参数受组成成分的种类和含量的影响。同时,锈蚀产物混合物样品中 Fe_3O_4 的相对含量与光学参数正相关,进一步证明 Fe_3O_4 的含量对光学参数的影响较大。

3.2 锈蚀产物的特征识别

为了确定锈蚀产物的特征吸收峰位置,基于双色场空气等离子体太赫兹源和 ABCD 搭建了宽频 THz-

能力。

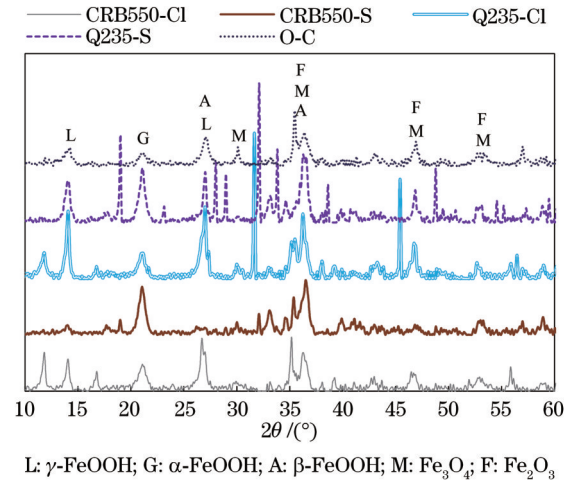


图 4 不同锈蚀产物样品的 XRD 结果
Fig. 4 XRD results of different corrosion products

TDS 系统,进一步增大了 THz 的有效测定范围至 0~10 THz。提取透射信号计算光学参数的核心在于能够准确获取 THz 信号的振幅和相位信息。因此,参考了文献[23]对样品信号相位的获取过程,其包括 THz 信号扫描零点的确定、相位展开及误差校准。文献[24]已经证明了该组装宽频 THz-TDS 仪器测定样品信号的准确性。质量分数为 5% 的锈蚀产物晶体 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的宽频 THz 时域信号如图 5 (a) 所示。虽然 3 种晶体样品具有较小的质量分数,但穿透的 THz 波仍具有较大的衰减。计算得到的 3 种锈蚀产物晶体的折射率和吸收系数结果如图 5 (b)、图 5 (c) 所示。由图 5 (b) 可知,样品的折射率均分布在 1.1 附近,因为晶体样品均使用聚乙烯材料进行了稀释,样品的质量分数为总质量的 95%。该折射率值计算结果与实际较为吻合。在 0~10 THz 的频率范围内,3 种锈蚀产物晶体的特征吸收谱结果如图 5 (c) 所示。由图 5 (c) 可知: Fe_3O_4 未发现有明显吸收峰; Fe_2O_3 的特征吸收峰位置为 3.4、4.2、4.85、5.8 THz; $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰位置为 3.6、4.05、5.5、5.45 THz。通过宽频 THz-TDS 系统得到了锈蚀产物晶体 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 在 0~10 THz 范围内的特征吸收峰位置。

表 2 锈蚀产物样品中各组分相对含量

Table 2 Relative content of each component in corrosion products samples

| Sample | Fe_3O_4 (30.0) | Fe_2O_3 (47.0) | $\alpha\text{-FeOOH}$ (21.5) | $\beta\text{-FeOOH}$ (27.0) | $\gamma\text{-FeOOH}$ (14.2) |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| CRB550-CI | ## | -- | ++ | --- | *** |
| CRB-550-S | ### | - | ++++ | - | * |
| Q235-CI | #### | ----- | ++ | ----- | ***** |
| Q235-S | # | ---- | +++++ | ----- | **** |
| O-C | ##### | --- | + | -- | ** |

Notes: In this table, the number of notations used, i.e., #, ^, +, - and *, indicates the relative content of the designated mineral amounts of the studied mixes.

该实验结果说明:上述两种晶体的分子振动、分子键振动或晶格振动的能量分布在 THz 频率对应的能量范

围内,二者能够发生吸收共振^[25]。

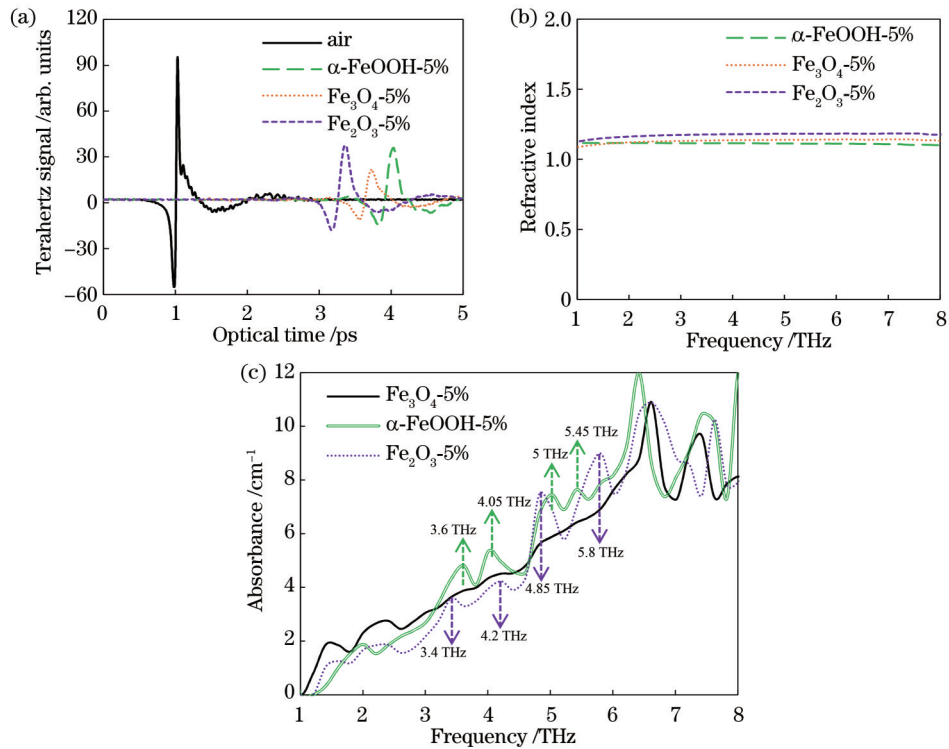


图 5 锈蚀产物晶体的宽频 THz-TDS 测定。(a) THz 时域信号;(b) 折射率;(c) 特征吸收峰识别
Fig. 5 Broadband THz-TDS determination of corrosion products crystals. (a) THz time-domain signals; (b) refractive indices; (c) identification of characteristic absorption peaks

基于锈蚀产物晶体 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰位置, THz 技术具有无损检测钢材是否发生锈蚀的潜力。然而,在实际的工程应用中,还需进一步考虑真实锈蚀产物的混合物状态是否影响 THz 波对特定晶体的特征吸收峰的有效识别。因此,利用宽频 THz-TDS 系统对质量分数稀释至 5% 的锈蚀产物样品进行了透射谱测定,如图 6(a) 所示。与图 5 中纯锈蚀产物晶体样品的透射信号相比,锈蚀产物样品对 THz 信号幅值的衰减影响更大。该现象存在的原因可能为锈蚀

产物样品是由多种晶体组成的混合物,以及混合物中各晶体组分的粒径大小、结晶度存在差异。各锈蚀产物样品的宽频 THz 吸收谱结果如图 6(b) 所示。由图 6(b) 可知,不同锈蚀产物样品中被识别出的特征吸收峰位置不同,然而,这些位置均能与 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶体的吸收峰位置对应。基于宽频 THz-TDS 系统,两种晶体的特征吸收峰能在锈蚀产物混合物样品中被准确识别,以锈蚀产物样品 Q235-CI-5% 为例,能够识别出的特征吸收峰位置有 3.6 THz ($\alpha\text{-FeOOH}$),

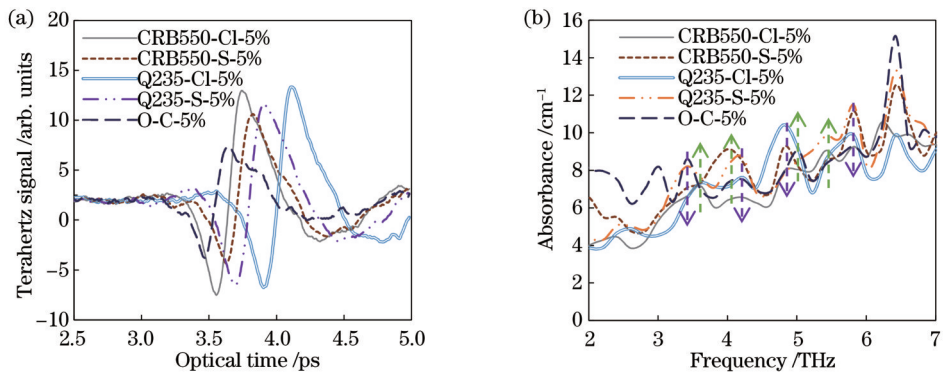


图 6 锈蚀产物样品的宽频 THz-TDS 测定。(a) 时域信号;(b) 特征吸收峰识别
Fig. 6 Broadband THz-TDS determination of corrosion products. (a) Time-domain signals; (b) identification of characteristic absorption peaks

4.2 THz (Fe_2O_3), 4.85 THz (Fe_2O_3), 5.45 THz ($\alpha\text{-FeOOH}$), 和 5.8 THz (Fe_2O_3)。两种晶体的特征峰在各锈蚀产物样品的吸收谱中不能被全部识别的原因可能有: 1) 本组装的宽频 THz 系统的频率分辨率不足; 2) 在不同锈蚀产物样品中, 两种晶体的粒径大小、结晶度、相对含量存在差别, 并且其在不同频率位置处的吸收机理不同, 对应能量大小存在差异。因此, 在锈蚀产物样品的吸收谱中, 组分晶体 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的部分吸收峰强度较弱, 表现不明显, 或出现特征吸收峰的“埋没”现象。如文献[13]所示, 该现象是指较弱吸收峰会被较强吸收峰埋没。整体来说, 锈蚀产物样品的宽频吸收谱中能够识别出 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰, 从而证明了锈蚀产物混合物不影响 THz 信号对特定晶体的特征识别。该实验结果说明: Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰可以作为 THz 技术判断是否产生锈蚀的依据, 进而为该技术用于早期钢材锈蚀无损检测奠定了基础。

4 结 论

通过 THz-TDS 系统探究了锈蚀产物样品在 THz 波段的光学参数, 并进一步探究和验证了锈蚀产物晶体 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰位置。不同锈蚀产物样品中组成成分的相对含量存在差别, 在 0~1.2 THz 范围内, 锈蚀产物混合物样品的折射率分布在 2.7~3.4 之间, 并且在该波段不存在特征吸收峰。同时, 锈蚀产物混合物的光学参数(吸收系数和折射率)受组分 Fe_3O_4 的含量影响较大。通过自主搭建的宽频 THz-TDS 系统使 THz 有效测定频率范围扩大至 0~10 THz, 并识别验证了锈蚀产物的特征吸收峰位置。在 0~10 THz 范围内, Fe_3O_4 无特征吸收峰存在; Fe_2O_3 的特征吸收峰位置为 3.4、4.2、4.85、5.8 THz; $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰位置为 3.6、4.05、5、5.45 THz。不同锈蚀产物样品的宽频吸收谱中能够识别出 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰, 证明了真实锈蚀产物样品的混合物状态不影响 THz 信号对晶体的特征识别。本研究为 THz 技术对钢材早期锈蚀无损检测的应用奠定了基础。

参 考 文 献

- 王雯, 邱桂花, 潘士兵, 等. 聚酰胺 66 的太赫兹光谱特性与分子振动特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2702-2706.
Wang W, Qiu G H, Pan S B, et al. Terahertz absorption and molecular vibration characteristics of PA66 polymer material[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(9): 2702-2706.
- 肖田田, 唐汉秦, 张卓勇, 等. 利用太赫兹光谱和密度泛函理论研究烟酰胺-庚二酸共晶体的多晶型[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(5): 1386-1391.
Xiao T T, Tang H Q, Zhang Z Y, et al. Terahertz spectroscopic and density functional theory investigation on the polymorph of the cocrystals of nicotinamide and pimelic acid[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(5): 1386-1391.
- Hooper J, Mitchell E, Konek C, et al. Terahertz optical properties of the high explosive $\beta\text{-HMX}$ [J]. Chemical Physics Letters, 2009, 467(4/5/6): 309-312.
- Gobel T, Schoenherr D, Sydlo C, et al. Reliability investigation of photoconductive continuous-wave terahertz emitters[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2011, 59(8): 2001-2007.
- Peterson W, de Pablo J G, Lindley M, et al. Ultrafast impulsive Raman spectroscopy across the terahertz-fingerprint region[J]. Advanced Photonics, 2022, 4(1): 016003.
- Gu J, Ren J J, Zhang D D, et al. Extraction of optical constants in the terahertz band using material dispersion models[J]. Chinese Optics Letters, 2022, 20(5): 053001.
- 燕芳, 刘同华, 张俊林. 糖类同分异构体的太赫兹吸收峰形成机理研究[J]. 光学学报, 2022, 42(5): 0530001.
Yan F, Liu T H, Zhang J L. Formation mechanism of terahertz absorption peaks of carbohydrate isomers[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(5): 0530001.
- 顾健, 任姣姣, 张丹丹, 等. 基于多次回波数值模拟的涂层缺陷太赫兹无损检测[J]. 光学学报, 2022, 42(15): 1512007.
Gu J, Ren J J, Zhang D D, et al. Terahertz nondestructive testing of coating defects based on multiple echoes numerical simulation[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(15): 1512007.
- Hasegawa R, Kimura T, Tanabe T, et al. Analysis of the specific vibration modes of goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) by terahertz spectroscopy and calculations of the vibration frequencies of a single molecule using density functional theory[J]. Journal of Biomedical Graphics and Computing, 2018, 8(1): 29-34.
- Hasegawa R, Kimura T, Tanabe T, et al. THz absorption spectra of akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$), lepidrocrite (γFeOOH) and bernalite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) [J]. Journal of Nanosciences: Current Research, 2018, 3(2): 126.
- Nakamura Y, Kariya H, Sato A, et al. Non-destructive corrosion diagnosis of painted hot-dip galvanizing steel sheets by using THz spectral imaging[J]. Zairyo-to-Kankyo, 2014, 63(9): 504-509.
- 江雪雷, 许颖. 利用太赫兹时域光谱对覆盖层下钢板锈蚀厚度的无损检测[J]. 光学学报, 2022, 42(13): 1312001.
Jiang X L, Xu Y. Nondestructive testing of corrosion thickness of steel plates under coatings by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(13): 1312001.
- Mi Y H, Johnston K, Shumakova V, et al. Active stabilization of terahertz waveforms radiated from a two-color air plasma[J]. Photonics Research, 2022, 10(1): 96-103.
- 王建鑫, 余志强, 胡俊波, 等. 双波长波片导致的脉冲分离对双色场辐射太赫兹波的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(3): 0314002.
Wang J X, Yu Z Q, Hu J B, et al. Effect of pulse separation induced by dual-wavelength wave plate on terahertz waves radiation from two-color field[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(3): 0314002.
- Kim K Y, Glowonia J H, Taylor A J, et al. Terahertz emission from ultrafast ionizing air in symmetry-broken laser fields[J]. Optics Express, 2007, 15(8): 4577-4584.
- Klarskov P, Strikwerda A C, Iwaszczuk K, et al. Experimental three-dimensional beam profiling and modeling of a terahertz beam generated from a two-color air plasma[J]. New Journal of Physics, 2013, 15(7): 075012.
- Dai J M, Xie X, Zhang X C. Detection of broadband terahertz waves with a laser-induced plasma in gases[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(10): 103903.
- Karpowicz N, Dai J M, Lu X F, et al. Coherent heterodyne time-domain spectrometry covering the entire “terahertz gap”[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(1): 011131.
- 韩张华, 孙开礼, 蔡阳健. 微纳光学结构与太赫兹辐射产生技术的研究进展[J]. 光学学报, 2021, 41(8): 0823017.
Han Z H, Sun K L, Cai Y J. Research progress of micro-nano

- optical structure and terahertz radiation generation technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823017.
- [20] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2001, 18(7): 1562-1571.
- [21] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1996, 2(3): 739-746.
- [22] 程滨, 任姣姣, 顾健, 等. 基于太赫兹传播仿真模型的涂层高精度厚度检测[J]. *光学学报*, 2020, 40(13): 1312001.
Cheng B, Ren J J, Gu J, et al. High-precision thickness detection of coatings based on terahertz propagation simulation model[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(13): 1312001.
- [23] Jepsen P U. Phase retrieval in terahertz time-domain measurements: a “how to” tutorial[J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2019, 40(4): 395-411.
- [24] Wang T W, Zalkovskij M, Iwaszczuk K, et al. Ultrabroadband terahertz conductivity of highly doped ZnO and ITO[J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(3): 566-575.
- [25] 殷贤华, 李镜彤, 陈慧聪, 等. 咪唑和吡唑的太赫兹吸收峰形成机理研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(9): 0930005.
Yin X H, Li J T, Chen H C, et al. Study on the formation mechanism of terahertz absorption peaks of imidazole and pyrazole[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(9): 0930005.

Optical Parameter Measurement and Characteristic Identification for Corrosion Products of Steel Materials Based on Terahertz Time-Domain Spectroscopy

Jiang Xuelei^{1,2}, Li Enen^{3,4,5,6}, Xu Ying^{1,2*}, Wang Tianwu^{3,4,5,6**}, Xie Wenyu^{1,2}

¹*Shenzhen Key Laboratory of Intelligent Structure System in Civil Engineering, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong, China;*

²*Shenzhen Key Laboratory of Urban & Civil Engineering Disaster Prevention & Reduction, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong, China;*

³*Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;*

⁴*Key Laboratory of Electromagnetic Radiation and Sensing Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

⁵*School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

⁶*GBA Branch of Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510700, Guangdong, China*

Abstract

Objective Corrosion has a great impact on the strength and durability of steel materials (such as rebar and steel plate). Research reveals the absorption resonance of some iron oxides produced during steel material corrosion with terahertz (THz) electromagnetic waves. Moreover, THz waves can penetrate common coating materials. Therefore, THz spectroscopy has application potential in non-destructive testing of the early corrosion of steel materials. To investigate the optical parameters of the corrosion products of steel materials and identify the characteristics of the products, we measured the THz transmission signals of different kinds of corrosion product samples and the main component crystals Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , and $\alpha\text{-FeOOH}$ in the samples with a THz time-domain spectroscopy (THz-TDS) system. The experimental results show that in the effective frequency range of 0–1.2 THz, the refractive indexes of the mixture samples of different corrosion products are in the range of 2.7–3.4, and those of the component crystals Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , and $\alpha\text{-FeOOH}$ are 4.0, 2.7, and 2.2, respectively. The content of Fe_3O_4 in the corrosion product mixture has a substantial influence on the optical parameters, such as absorption coefficient and refractive index. Then, we built an ultra-wideband THz-TDS system based on the two-color field to further extend the effective THz measurement range to 0–10 THz. The results indicate that within 0–10 THz, no characteristic absorption peaks of Fe_3O_4 are observed. In contrast, the characteristic absorption peaks of Fe_2O_3 are located at 3.4 THz, 4.2 THz, 4.85 THz, and 5.8 THz, respectively, and those of $\alpha\text{-FeOOH}$ are located at 3.6 THz, 4.05 THz, 5 THz, and 5.45 THz, respectively. In addition, this THz method can identify the characteristics of Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$ from the THz absorption spectra of the samples of different corrosion products. Suggesting that the occurrence of steel material corrosion can be determined according to the characteristic absorption peaks of Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$, the experimental results in this paper lay a foundation for the application of THz spectroscopy in non-destructive testing of steel material corrosion.

Methods First of all, we used a Terapulse 4000 instrument to determine the transmission signals of samples of different kinds of corrosion products and the main component crystals Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , and $\alpha\text{-FeOOH}$. Then, we built an ultra-wideband THz-TDS system to extend the effective THz measurement range to 0–10 THz. Afterwards, this ultra-wideband THz system was employed to identify the locations of the characteristic absorption peaks of Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$. Finally, samples of different corrosion products were measured to identify the characteristics of Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$ in the mixtures.

Results and discussion To investigate the optical parameters of corrosion product samples, we measured samples of different kinds of corrosion products and the main component crystals Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , and $\alpha\text{-FeOOH}$ (Figs. 2–4). The experimental results show that the refractive indexes of the samples of the corrosion product mixtures are in the range of 2.7–3.4, and those of the component crystals Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , and $\alpha\text{-FeOOH}$ are 4.0, 2.7, and 2.2, respectively. The content of Fe_3O_4 in the corrosion product mixture has a great influence on the optical parameters. Using the ultra-wideband THz system, we identified the locations of the characteristic absorption peaks of Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$. The characteristic absorption peaks of Fe_2O_3 are located at 3.4 THz, 4.2 THz, 4.85 THz, and 5.8 THz, respectively, while those of $\alpha\text{-FeOOH}$ are located at 3.6 THz, 4.05 THz, 5 THz, and 5.45 THz, respectively (Fig. 5). Furthermore, the characteristic absorption peaks of the Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$ in the mixture samples were detected (Fig. 6), demonstrating that the mixture state of corrosion products does not affect the identification of the characteristics of Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$ by THz spectroscopy.

Conclusions We mainly studied the optical parameters of corrosion products and locates the characteristic absorption peaks of Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$. Since the components of the mixture samples of different corrosion products have different relative contents, the refractive indexes of the samples are in the range of 2.7–3.4. Moreover, the content of Fe_3O_4 has a great influence on the optical parameters of corrosion product mixtures. An ultra-wideband THz-TDS system based on the two-color field was built to extend the effective THz measurement range to 0–10 THz. The experimental results reveal that in the range of 0–10 THz, Fe_3O_4 has no characteristic absorption peaks; the characteristic absorption peaks of Fe_2O_3 are located at 3.4 THz, 4.2 THz, 4.85 THz, and 5.8 THz, respectively, and those of $\alpha\text{-FeOOH}$ are located at 3.6 THz, 4.05 THz, 5 THz, and 5.45 THz, respectively. The ultra-wideband THz waves can identify the characteristic absorption peaks of the Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$ in the corrosion product mixtures. The characteristic absorption peaks of the two corrosion products Fe_2O_3 and $\alpha\text{-FeOOH}$ can be used as identification marks to determine the occurrence of corrosion. The experimental results in this paper lay a foundation for the application of THz spectroscopy to the non-destructive testing of the early corrosion of steel materials.

Key words terahertz spectroscopy; corrosion; optical parameter; characteristic absorption peak