

Fe-C 合金膜光纤腐蚀传感器传感规律研究*

李威, 闫磊朋

(中国矿业大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘要:利用 PVD 溅射镀以及 PVD 与电镀复合两种方法在光纤纤芯上制备了不同厚度的 Fe-C 合金膜, 对其进行 X-射线衍射分析, 所制膜层晶体结构类型与普通碳钢基本一致. 通过将镀膜光纤放入不同浓度的 HNO₃ 溶液中以及埋入混凝土结构中, 进行了腐蚀实验. 结果表明: 在低浓度的腐蚀溶液中, 不同厚度的 Fe-C 合金膜会由外到内被均匀地腐蚀掉, 输出光功率会在腐蚀末期有一个急剧的增大现象; 在高浓度的腐蚀溶液中, Fe-C 合金膜会在各个局部产生裂纹, 膜层被一块一块地腐蚀掉; 输出光功率整体趋势增大, 但并没有特别急剧的增大现象; 混凝土试块中的腐蚀实验中, 输出光功率的变化复杂多变, 但整体趋势还是一个增大的过程.

关键词:光纤腐蚀传感器; Fe-C 合金膜制备; 腐蚀实验; 传感规律

中图分类号: TP212.14

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)08-2029-6

0 引言

在光纤纤芯上制备金属腐蚀敏感膜的光纤腐蚀传感器近年来受到了人们的广泛关注. M. W. Woodruff 等人^[1]和 P. Rutherford 等人^[2-3]分别采用 PVD 法将 Al 沉积在纤芯上形成包层监测飞机用 Al 材在海洋环境下的腐蚀. 黎学明等人^[4-5]通过在纤芯上制备 Fe-C 合金膜来监测混凝土结构中钢筋的腐蚀情况. 此外, M. Benounis 等人^[6]、董飒英等人^[7-8]也通过在纤芯上制备不同的金属膜对此种传感器进行了大量的研究, 得到了一些初步的传感规律.

由于各种钢铁结构在现实中应用广泛, 如混凝土结构中的钢筋, 大量埋地金属管道等. 因此, 对 Fe-C 合金膜光纤腐蚀传感器进行研究相对于其他金属膜显得更有意义. 从目前的研究来看, 多种纤芯上制备 Fe-C 合金膜的方法已先后被尝试, 并对这些方法进行了比较分析, 得出了一些有价值的结论; 但之后对镀膜光纤进行的腐蚀实验, 目前的实验进行得不够深入, 实验设计思路也比较单一, 所以一直没能找到传感器很准确的传感规律. 为此, 本文通过大量不同的腐蚀实验来找出传感器在各种不同腐蚀环境中更为准确的传感规律.

1 实验方案及 Fe-C 合金膜的制备

1.1 实验方案的制定

传感器的传感规律(即输出光功率随腐蚀情况的变化规律)与传感器所处的腐蚀环境有很大关系. 比

如在液体腐蚀环境或大气环境中, 纤芯周围是单一的液体或空气, 腐蚀产物很容易脱离光纤进入液体或大气中, 不会再对光纤内的传输光产生影响. 这样纤芯周围就逐渐充满折射率较低的液体或空气, 使得对传感器传感规律的研究相对比较容易. 但传感器若处在土壤或混凝土环境中, 由于环境的密实性, 纤芯周围的各种介质以及腐蚀产物不易脱离纤芯, 而是随机地堆积在纤芯周围, 并对纤芯内传输的光造成很大的影响, 很有可能使输出光功率出现无规律的变化. 因此, 在不同腐蚀环境中, 传感器的传感规律势必会有很大不同, 应该针对不同腐蚀环境进行不同的腐蚀实验.

目前对于传感器传感特性的实验研究, 主要集中在腐蚀溶液实验, 针对其他腐蚀环境进行的腐蚀实验还很少. 对于腐蚀溶液实验的研究仅仅是观察输出光功率随时间的变化情况, 过程中并没有对膜层的具体腐蚀情况进行深入地观察分析. 另外, 实验以时间为横坐标记录输出光功率的变化显得意义不大, 因为在实际中, 处于不同液体腐蚀环境中的金属体腐蚀速度势必不同. 很明显, 如果腐蚀速度不同, 则以时间为横坐标就没什么意义, 那么观察光功率随时间的变化就只能得到光功率的一个大致变化情况, 并不能精确找出传感器的传感规律.

根据这些研究现状, 本文的实验方案确定为: 在纤芯上制作不同厚度的 Fe-C 合金膜, 并分别在不同浓度的腐蚀溶液中以及混凝土试块中进行腐蚀实验. 进行腐蚀溶液实验时, 过程中要通过扫描电镜观察膜层的腐蚀情况, 而且是以膜层被腐蚀掉的百分比作为横坐标来记录输出光功率的变化.

1.2 制膜方法的选取

对于纤芯上制备 Fe-C 合金膜的方法, 通过 PVD 溅射法可以在纤芯表面直接沉积上 Fe-C 合

* 江苏省自然科学基金(BK2006037)资助

Tel: 0516-83590798

Email: liweicumt@163.com

收稿日期: 2008-05-29

修回日期: 2008-09-11

金,但效率偏低,且时间太久的话膜层存在一定的氧化现象.因此,对于厚度较大的 Fe-C 合金膜不适用于这种方法.从目前的研究来看,电镀法对于沉积较厚的 Fe-C 合金膜可行性较高,但需要先制备中间金属层以金属化纤芯表面,而此中间层若为其他金属的话,势必对传感规律带来负面影响^[9].本文实验的制膜方法确定为:对于薄的($<3\ \mu\text{m}$)Fe-C 合金膜用 PVD 溅射法直接制备;对大于 $3\ \mu\text{m}$ 的 Fe-C 合金膜,则先 PVD 溅射,然后电镀复合.

1.3 Fe-C 合金膜的制备

以普通 20 号碳钢为靶材进行 PVD 溅射,仪器为: SBC-2 型多功能样品表面处理机/北京中科科仪技术发展在有限责任公司. 电流: $5\ \text{mA}$ 左右;电压: $3\ 000\ \text{V}\sim 5\ 000\ \text{V}$. 工艺流程为: $62.5/125\ \text{m}$ 标准多模通信光纤,选取上面约 $15\ \text{mm}$ 的长度去掉其涂覆层(刀笔去除)和包层(HF 酸去除,过程中需用扫描电镜观察保证准确去除掉包层)—水洗—除油(浓肥皂水浸泡 $10\ \text{min}$)—水洗—无水乙醇擦拭—干燥—PVD 溅射.

溅射 2 次,每次 $90\ \text{min}$ 左右,通过扫描电镜观察纤芯横截面(S-3000 N 型扫描电子显微镜/日本日立),测得膜层厚度约为 $1\ \mu\text{m}$,如图 1. 之后通过电镀(电镀工艺条件参照文献^[10])获得厚度约为 $6.4\ \mu\text{m}$ 的 Fe-C 合金膜(包括 PVD 制备的 $1\ \mu\text{m}$),电镀参量为:电流密度 $i = 5\ \text{mA}/\text{cm}^2$,电镀 $10\ \text{min}$,然后调大 $i = 10\ \text{mA}/\text{cm}^2$,

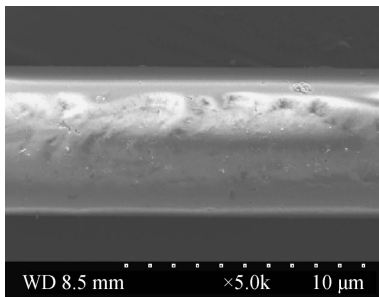


图 1 镀膜纤芯的横截面
Fig. 1 Section morphology of fiber core covered with Fe-C alloy film

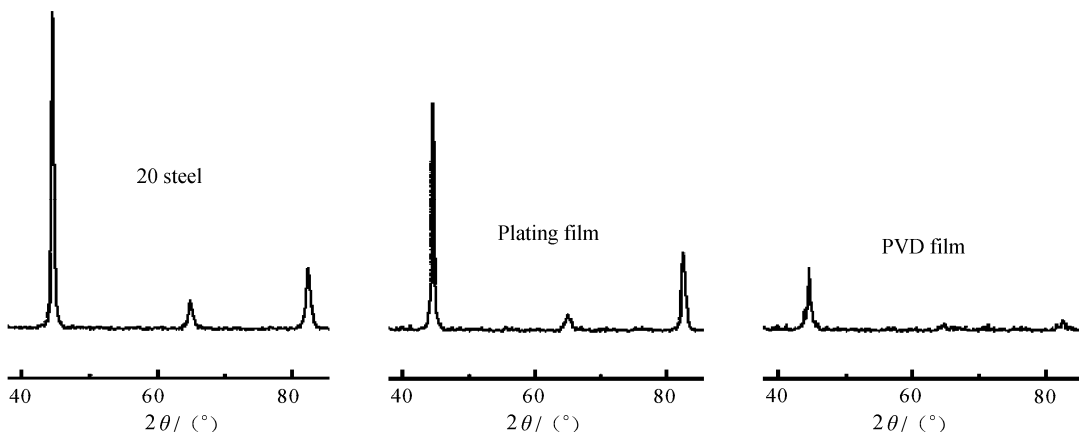
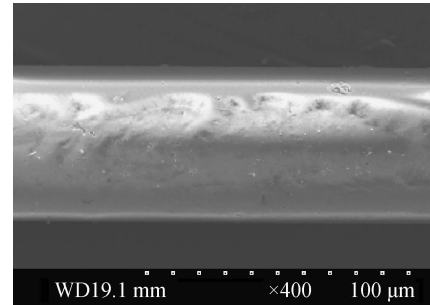
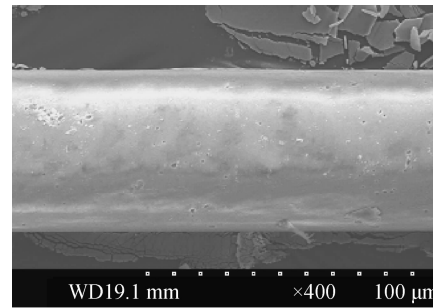


图 3 20 号碳钢与 Fe-C 合金膜的 X-射线衍射
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of 20 steel and Fe-C alloy films



(a)Electroplating



(b)PVD sputtering

图 2 镀有 Fe-C 合金膜的纤芯表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of fiber core covered with Fe-C alloy film

电镀 $60\ \text{min}$,放大四百倍的表面形貌如图 2(a). 溅射 4 次,每次 $90\ \text{min}$ 左右,扫描电镜测得厚度约为 $2.1\ \mu\text{m}$,放大四百倍的表面形貌如图 2(b).

从图 1 及图 2(b)中可以看到,PVD 溅射制备的 Fe-C 合金膜在纤芯周围厚度分布均匀,表面光滑一致,膜层质量较好.从图 2(a)中可以看到,电镀制备的 Fe-C 合金膜表面不够光滑均匀,这应该是电镀过程中,纤芯表面电流分布不均匀造成的.

此外,无论是溅射还是电镀,除在纤芯上进行外,也同时在平板玻璃上进行制备,以便进行 X-射线衍射分析,仪器为: D/Max-3B 型 X-射线衍射仪/日本理学(Rigaku)公司,参量为: Cu 靶, $35\ \text{kV}$, $30\ \text{mA}$,连续扫描,扫描速度 $3^\circ/\text{min}$,采样间隔 0.02° . 衍射分析结果如图 3.

从图 3 可以看到,电镀和 PVD 溅射镀制备的 Fe-C 合金膜的衍射峰位置与 20 号碳钢是一致的,这说明两种方法制备的 Fe-C 合金膜都形成了晶体结构,且与 20 号碳钢的晶体类型基本一致. 不过通过 PVD 溅射制备的 Fe-C 合金膜衍射峰强度明显很弱,这主要是 PVD 膜太薄造成的.

2 腐蚀实验

2.1 10% HNO₃ 溶液腐蚀实验

分别把镀有 2.1 m 厚和 6.4 m 厚 Fe-C 合金膜的光纤放入 10% HNO₃ 溶液中进行腐蚀实验,光纤两端通过光纤接头分别连接上激光光源(JW3101 型单波长 1310 nm 光源(DFB 激光器)/上海瀚宇光纤通信技术有限公司)与光功率计(JW3206 型智能型光功率计/上海瀚宇光纤通信技术有限公司),记录输出光功率随膜层腐蚀百分比的变化情况. 由于腐蚀过程中很难准确地测出各个时刻膜层被腐蚀掉的百分比,因此,实验中是先把一条其上的 Fe-C 合金膜层厚度已知(扫描电镜测量)的光纤放入 10% HNO₃ 溶液中进行腐蚀. 记录从开始到 Fe-C 合金膜被完全腐蚀掉花费的总时间,在假设腐蚀速度恒定的前提下,就可以算出合金膜在 10% HNO₃ 溶液中的腐蚀速度,进而能够得出在 10% HNO₃ 溶液中不同厚度的 Fe-C 合金膜在各个时刻被腐蚀掉的百分比. 多组的实验结果表明,实验过程的重现性良好,图 4 为两种厚度 Fe-C 合金膜的一组腐蚀实验结果.

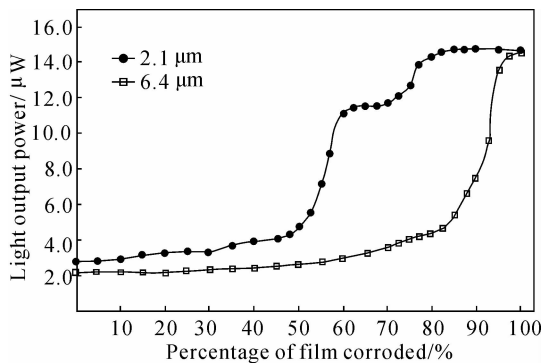


图 4 输出光功率随 Fe-C 合金膜腐蚀程度的变化(10% HNO₃)
Fig. 4 Variation of the light output power along percentage of Fe-C alloy film corroded(10% HNO₃)

由图 4 可以看到,2.1 m 厚 Fe-C 合金膜被腐蚀掉约 55% 的时候(膜层厚度约剩 0.9 m)光功率开始急剧增大,随后有段平稳期,在约 75%(膜层厚度约剩 5 m)又开始增大;6.4 m 厚 Fe-C 合金膜在约 85% 处(膜层厚度约剩 9.5 m)开始急剧增大,在约 92% 处增大特别急剧. 这些输出光功率的变化情况类似于之前学者的研究结果,也符合此种传感器的传感原理. 即开始时,由于金属的折射率较高,在纤

芯和金属膜交界处不满足光的全反射条件,因此,传输光被大量吸收,光功率很低. 随着金属膜在腐蚀溶液中均匀地被腐蚀掉,当腐蚀到某种程度的时候(金属膜所剩厚度小于光波波长的時候),金属膜对光的吸收能力瞬间大为减弱,输出光功率将急剧增大.

2.2 30% HNO₃ 溶液腐蚀实验

同前面的方法,先计算出 Fe-C 合金膜在 30% HNO₃ 溶液中的腐蚀速度,然后可得到 30% HNO₃ 溶液中不同厚度 Fe-C 合金膜在各个时刻被腐蚀掉的百分比. 图 5 为一组腐蚀实验结果.

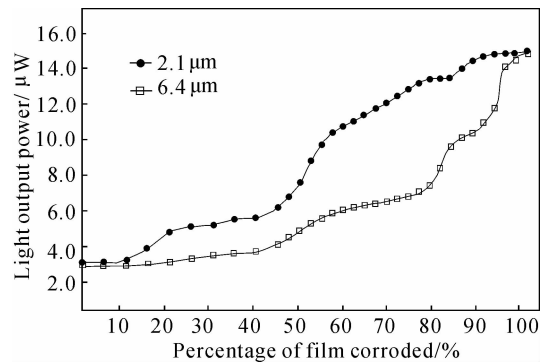
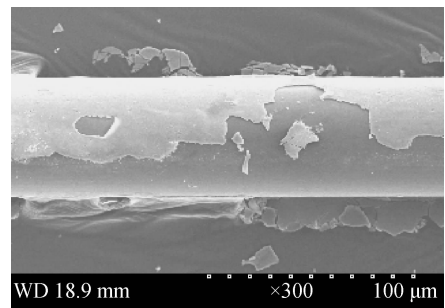
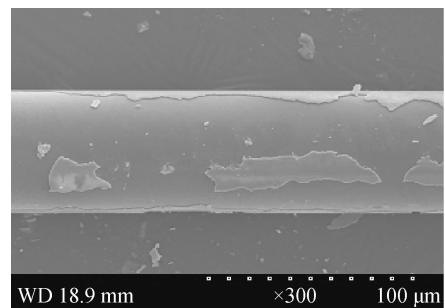


图 5 输出光功率随 Fe-C 合金膜腐蚀程度的变化(30% HNO₃)
Fig. 5 Variation of the light output power along percentage of Fe-C alloy film corroded (30% HNO₃)

从图 5 中可以看到,无论是 2.1 m 或是 6.4 m 厚 Fe-C 合金膜,腐蚀过程中输出光功率并没有明显的急剧增大的现象,这与之前的分析不符,看来随着 HNO₃ 溶液浓度的增高,金属膜腐蚀行为发生了变化. 为此,通过扫描电镜对腐蚀过程中的镀膜纤芯进行了观察,如图 6、图 7.



(a) State I



(b) State II

图 6 2.1 μm 厚 Fe-C 合金膜腐蚀过程中的表面形貌
Fig. 6 Surface morphology of 2.1 m Fe-C alloy film in corrosion process

从图6中可以看到,通过PVD溅射镀制备的2.1 m厚Fe-C合金膜在30% HNO₃溶液中并不是膜层从外到内均匀被腐蚀掉,而是腐蚀溶液使金属膜上各个局部产生裂纹,裂纹扩张使膜层一块一块地脱落下来.图7中,6.4 m厚Fe-C合金膜也不是从外到内均匀地腐蚀,而是类似于点蚀,在各个局部膜层一块一块地脱离下来.不过可以看到,6.4 m Fe-C合金膜内外有个明显的交界面,很明显,这是电镀膜与PVD溅射膜的交界面,腐蚀最初先造成电镀上去的Fe-C合金从1 m的PVD膜上脱落,露出的1 m PVD膜就会像2.1 m厚的PVD膜一样一块一块地从纤芯上腐蚀下来,这说明PVD溅射法制备的Fe-C合金膜与在其上进一步电镀法制备的Fe-C合金膜之间的结合力有待于进一步提高.可以看到,以上的腐蚀行为使得金属膜不会在瞬间减少对传输光的吸收作用,而是随着一步步地脱离纤芯,对光的吸收作用逐步减弱,这就解释了图5中输出光功率没有出现显著的急剧增大现象.所以,腐蚀溶液浓度的高低对腐蚀行为有很大的影响.

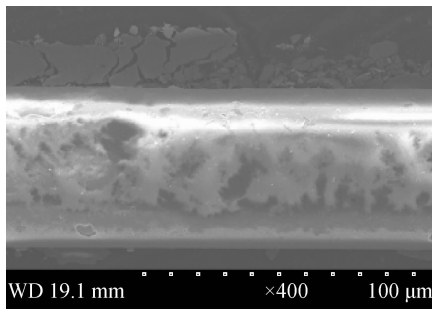


图7 6.4 m厚Fe-C合金膜腐蚀过程中的表面形貌
Fig.7 Surface morphology of 6.4 m Fe-C alloy film in corrosion process

2.3 混凝土试块中的腐蚀实验

根据前面的分析可知,传感器在腐蚀溶液环境中表现出的传感规律势必会与在混凝土环境中有很大不同.因此,很有必要针对混凝土环境进行腐蚀实验.首先制作了混凝土试块,如图8.试块由沙子及水泥混合而成,并没有放入石子.一个原因是试块太小,另一个主要原因在前文已经有所分析,即制作试块主要是给Fe-C合金膜周围一个封闭密实的环境以区别于液体腐蚀环境,加不加石子不可能对传感器的传感特性造成影响.



图8 镀膜光纤埋入混凝土试块
Fig.8 Concrete block with metallized fiber in it

图8中,镀有6.4 m Fe-C合金膜的光纤已埋入其中,通过两端的光纤接头连接上光源和光功率计进行腐蚀实验.为了加速实验过程,制作过程中在试块的中间插入一根塑料管,管子的下端正好接触到埋入的Fe-C合金膜,这样就可以通过这个塑料管把腐蚀溶液注入到Fe-C合金膜附近,加速合金膜在试块中的腐蚀速度.另外,在混凝土试块中,由于膜层周围环境复杂,塑料管中注入的腐蚀溶液也不可能均匀地接触到整个Fe-C合金膜,腐蚀过程就不会均匀、恒速.因此,实验中,不再以Fe-C合金膜被腐蚀掉的百分比为横坐标记录输出光功率的变化,而是以腐蚀时间为横坐标记录光功率的变化情况.实验时,把15% HNO₃注入到塑料管中,并始终维持管中硝酸溶液的量.图9为两个试块的实验结果.

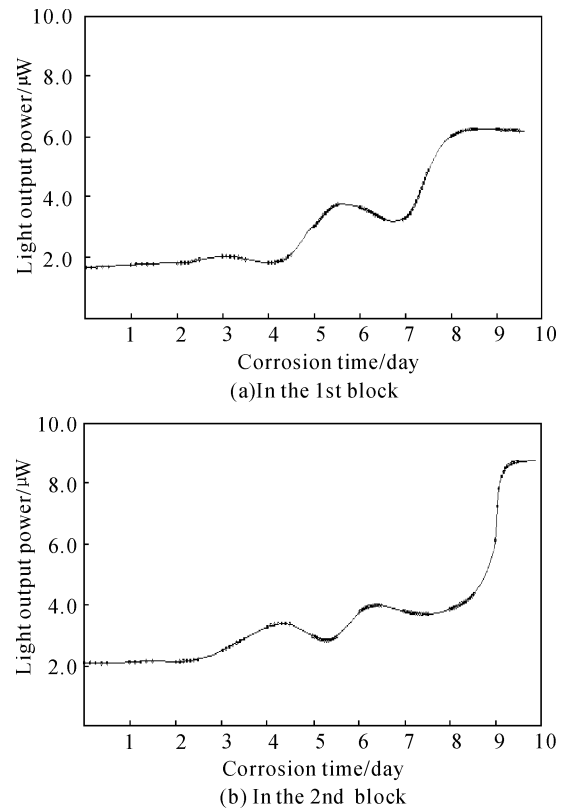


图9 混凝土试块中输出光功率随Fe-C合金膜腐蚀时间的变化

Fig.9 Variation of the light output power along the corroding time

从图9中的实验结果可以看到,整个腐蚀过程非常缓慢,两个混凝土试块实验共进行了10天.在之前的腐蚀溶液实验中,不同镀膜光纤的输出光功率的变化规律虽然存在一定差异,但总体上还是有规律可循,特别是光功率最终上升到的高度基本差别不大.但在混凝土试块中,可以看到,两个传感器表现出来的光功率的变化差别很大.图9(a)中,光功率直到第4天才开始有较为明显的增大,到第10天时,光功率也仅从1.7 W上升到6.2 μW左右;图

9(b)中,光功率从第2天开始增大,10天内,从2.1 W上升到了接近8.7 W.另外可以看到,和腐蚀溶液中光功率始终增大不同,混凝土试块中,在一些时刻光功率有下降的现象.图9(b)中,在第9天,输出光功率还有一段急剧增大的现象.这些现象的产生主要是由于膜层周围的各种介质和腐蚀产物随机地堆积以及对传输光无规律的吸收作用导致.

3 结论

首先本文通过传感器在 HNO_3 溶液中的腐蚀实验,初步得出了传感器在液体腐蚀环境中输出光功率随腐蚀进程的变化规律:1)在低浓度的腐蚀溶液中,不同厚度的 Fe-C 合金膜会从外到内被均匀地腐蚀掉,输出光功率会在腐蚀末期有一个急剧的增大现象;2)在高浓度的腐蚀溶液中,Fe-C 合金膜将发生类似于点蚀的腐蚀行为,金属膜会在各个局部产生裂纹,并随着裂纹的扩张,膜层被一块一块地腐蚀掉.厚度较小的膜层可能从纤芯上直接脱离下来,而厚度较大的膜层可能会从某一结合力较弱的界面处脱落.输出光功率的规律性不强,整体趋势增大,但并没有特别急剧的增大现象.

其次,通过传感器在混凝土试块中的腐蚀实验可以看到,在混凝土环境中,输出光功率随腐蚀进程的变化规律不明显,不同光纤之间的光功率变化差异比较大,实验结果的重现性不好.不过应当看到,虽然实验过程中,输出光功率的变化复杂多变,但整体趋势还是一个增大的过程,如果能继续进行大量实验并开拓新的研究思路,最终弄清 Fe-C 合金膜光纤腐蚀传感器在混凝土结构中的传感规律还是存在着很大的可能性.

参考文献

- [1] WOODRUFF M W, SIRKIS J S Corrosion sensing of aluminum using optical fiber[C]. *SPIE*,1994,2191:511-515.
- [2] RUTHERFORD P, IKEGAMI R, SHRADER J. Novel NDE fiber optic corrosion sensor[C]. *SPIE*,1996,2718:158-169.
- [3] RUTHERFORD. P, IKEGAMI. R, SHRADER J. Aluminum alloy clad fiber optic corrosion sensor[C]. *SPIE* ,1997,3042:248~259.
- [4] LI X M, CHEN W M, HUANG Z Q, *et al.* Fiber Optic Corrosion Sensor Fabricated by Electrochemical method[C]. *SPIE*,1998,3330:18-20.
- [5] LI Xue-ming, CHEN Wei-min, HUANG-ZONGQING, *et al.* A new type of fiber optic corrosion sensor[J]. *Chinese journal of sensors and actuators*,1999,**12**(3):176-180.
黎学明,陈伟民,黄宗卿,等.一种新型光纤腐蚀传感器[J].传感技术学报,1999,**12**(3):176-180.
- [6] BENOUNIS M, JAFFREZIC-RENAULT N. Elaboration of an optical fibre corrosion sensor for aircraft applications [J]. *Sensors and Actuators B*,2004,100:1-8.
- [7] DONG, Sing, LIAO, Yaiao, ZHANG Min. Effects of chemical modification on fusion splicing of optical fiber and preparation of fiber corrosion sensor[C]. *SPIE*,2004,5579:213-220.
- [8] DONG Saing. , LIAO Yaiao, TIAN Qian. Study on different preparing methods of the metallized fiber core for optical fiber corrosion sensor[C]. *SPIE*,2005,5634:627-633.
- [9] CHENWei-min, LI Xue-ming, HUANG Zong-qing, *et al.* The optic waveguide sensing method for monitoring corrosion of steel in reinforced concrete[J]. *Acta Photonica Sinica*,1999,**28**(2):360-364.
陈伟民,黎学明,黄宗卿,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):360-364.
- [10] LUO Ya-nan. Fabrication of sensitive film on a carbon steel fiber optics corrosion sensor and study on the sensing capability [D]. Tianjin; Shool of Material Science and Engineering, Tianjin University,2003.
雒娅楠.碳钢光纤腐蚀传感器的敏感膜制备及传感特性研究[D].天津:天津大学材料科学与工程学院,2003.
- [11] LI Xue-ming, , WANG Li-chun, YANG Jian-chun, *et al.* Study on the fiber optic sensing method for monitoring sulfur dioxide in environment [J]. *Acta Photonica Sinica* ,2008,**37**(1) :51-55.
黎学明,王力春,杨建春,等.二氧化硫监测的光纤传感方法研究[J].光子学报,2008,**37**(1) :51-55.

The Sensing Law of Optical Fiber Corrosion Sensor with Fe-C Alloy Film

LI Wei, YAN Lei-peng

*(College of Mechanical & Electrical Engineering, China University of Mining
and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)*

Abstract: By the two methods that PVD sputtering and PVD sputtering associated with electroplating, the different thickness Fe-C alloy films on fiber core were made. X-ray diffraction results show that the Fe-C alloy films have the same crystal structure as ordinary steel. In order to carry on the corrosion experiments, putting the galvanized fiber into different concentration HNO_3 solutions and concrete block respectively. The results show that: In low concentration etching solution, the different thickness Fe-C alloy films can be eroded from outside to inside evenly; , and the output optical power increases suddenly in the corrosion last stage; In highly concentrated etching solution, the Fe-C alloy films produce the crack in many parts, the films are perished piece by piece, and the output optical power increases gradually in the mass; In the corrosion experiment which was made in a concrete block, the change of the output optical power is complicated, but in the whole it is increased.

Key words: Optical fiber corrosion sensor; Fabrication of Fe-C alloy film; Corrosion test; Sensing law



LI Wei was born in 1964. He is a professor of China University of Mining and Technology, and his research, mainly focuses mechatronics control, intelligent instrument, the stray current corrosion monitoring and protecting.