

# 钢筋腐蚀监测的光纤传感技术

黎学明 张胜涛 黄宗卿

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044)

陈伟民 黄尚廉

(重庆大学光电信息工程系 重庆 400044)

**摘要** 采用电化学方法制备了用于混凝土结构钢筋腐蚀监测的光纤传感器(FOCS),该方法基于电沉积于光纤纤芯上的敏感膜能够将腐蚀信息传递给光纤内传导的光波,从而获取腐蚀信息,实现腐蚀监测.对FOCS上Fe-C合金膜的腐蚀传感能力的研究表明:电化学腐蚀过程中光功率变化速度最大处的电位与腐蚀电流峰电位相对应,证明了采用光纤传感技术监测混凝土结构钢筋腐蚀是可行的.

**关键词** 光纤传感器 腐蚀监测 钢筋混凝土结构 Fe-C 合金

**学科分类号** TG174.3

由于混凝土结构内部钢筋所处环境特殊,使传统腐蚀监测方法无法起到有效的监测作用<sup>[1]</sup>.而光纤具有径细、质轻、抗强电磁干扰、抗腐蚀、耐高温、集信息传输与传感于一体、易集成于混凝土结构体内等诸多优点,用于混凝土结构钢筋腐蚀监测将能发挥更大作用.最近Fuhr等人<sup>[2,3]</sup>研究了用于钢筋混凝土桥梁、道路的光纤腐蚀传感器(FOCS);针对飞机Al缝隙腐蚀的问题,Rutherford<sup>[4]</sup>提出用物理气相沉积法(PVD)沉积Al于光纤纤芯上构成光纤腐蚀传感器,目前国内类似的工作尚未见报导.Fe-C合金是钢筋主要成分,若能将其镀覆于光纤纤芯上作为腐蚀敏感层,并将该光纤埋入混凝土结构钢筋处,使钢筋与腐蚀敏感膜层处于相同的腐蚀环境中,则测量光纤传输信号的改变将能获取钢筋腐蚀状态的信息.由于所用光纤纤芯直径很小,仅为62.5 μm,在纤芯上研究Fe-C合金膜的性质较困难,根据光纤圆柱光波导与平板光波导传光性能相近的特点,部分工作在呈平面的石英玻璃上进行<sup>[5]</sup>.

## 1 实验方法

### 1.1 石英玻璃上Fe-C合金膜的制备与电化学腐蚀试验

实验中选用721比色皿(规格为30 mm×12 mm×40 mm),将石英玻璃侧壁两端面抛光至光学镜面,并对比色皿外表面加以保护.对石英玻璃内壁经除油、酸洗后,用SnCl<sub>2</sub>敏化、化学镀银、电镀Fe-C合金处理,溶液组成及处理条件见表1、表2、表3,所用试剂为A.R级,溶液用去离子水配制.

化学镀银层的厚度用美国Rudolph 2436型自动椭圆偏仪测定;Fe-C合金电镀层厚度用DJH-D型镀层厚度测试仪测定,电镀过程电流效率按文献<sup>[6]</sup>确定;Fe-C合金层中C含量按

GB223. 69-89 方法测定; Fe-C 合金层的结构用日本岛津 XD-3A 型 X-射线衍射仪确定。

Table 1 Composition of sensitization solution and operational conditions

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	HCl(37%)	tin particles	$t/^\circ\text{C}$	time/min
24 g/L	10~15 ml/L	A few pieces	25	5

Table 2 Composition of electroless silver-plating solution and operational conditions

$\text{AgNO}_3$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(25\%)^{[6]}$	Rochelle Salt ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	$t/^\circ\text{C}$	time/s
20 g/L	Just the right amount	100 g/L	25	20

Table 3 Composition of electroplating solution and operational conditions

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Citric acid	L-ascorbic acid	pH	$I/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$t/^\circ\text{C}$	time/min
40 g/L	1.2 g/L	3.0 g/L	2.5	30	25	30

采用图 1 所示装置对 Fe-C 合金膜层进行电化学腐蚀试验, 腐蚀液为 3.5% NaCl, 扫描电位范围为 -0.69V~0.71 V, 扫描速度为 0.5 mV/s, 研究电极为石英内表面上的 Fe-C 合金膜, 对电极为 Pt, 参比电极为饱和甘汞电极; 同时, 从石英端面射入激光, 并用光功率计及时间-函数记录仪记录电化学腐蚀过程中光学信号的变化。

### 1.2 光纤上 Fe-C 合金膜的制备及腐蚀试验

选用 125/62.5  $\mu\text{m}$  多模通信光纤 2 m, 用刀片去掉光纤中部 15 mm 长的涂覆层, 以形成传感区域。以 10% HF 浸蚀去掉包层, 浸蚀后光纤的直径应严格控制在  $(62.5 \pm 0.5) \mu\text{m}$  (用金相显微镜观察), 然后敏化、活化、电镀处理, 溶液组成同上。图 2 给出了所得光纤腐蚀传感器的结构和评价其传感性能的装置图, 其中 He-Ne 激光器的功率为 1 mW, 光功率计的灵敏度为 nW 级, 化学腐蚀试验溶液为 6%、8%、10% 稀硝酸。在试验过程中钝化 Fe-C 合金膜的溶液为 68% 浓硝酸。

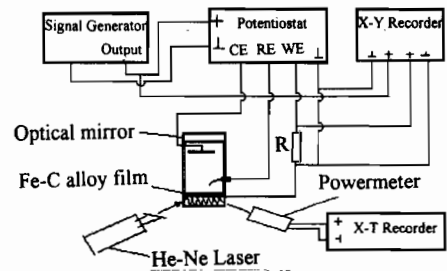


Fig. 1 Configuration of electrochemical corrosion and corrosion sensing test

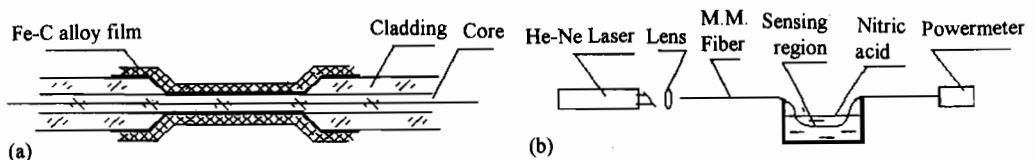


Fig. 2 Corrosion sensor (a) the configuration of sensing element; (b) testing in corrosive environment

## 2 结果及讨论

### 2.1 腐蚀敏感膜层厚度的选择

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,因此起导电作用的化学镀银层厚度必须小于光波波长(632.8 nm),纤芯内的光才能耦合到 Fe-C 合金包层上,Fe-C 合金膜上的腐蚀信息才能通过光纤传感.因此,化学镀银的速度及时间必须严格控制.在所选定的镀液组成及试验条件下(表 1),化学镀银层厚度经椭圆偏法测定大约有 0.15~0.20  $\mu\text{m}$ .

按表 2 所示工艺条件,电镀 Fe-C 合金过程中观察到阴极有明显析氢反应,经测定镀液电流效率仅为 85%(用 Ag 电极).表 4 给出了银电极上不同电镀时间所得 Fe-C 合金层厚度,从表中可以看出,镀层厚度与时间的关系基本符合 Faraday 定律,当选择电镀时间为 0.5 h 时,Fe-C 合金层的厚度为 13  $\mu\text{m}$  左右,即相应 FOCS 传感区域的直径为 89  $\mu\text{m}$ ,用金相显微镜也能观察到这一结果.

## 2.2 腐蚀敏感膜层结构分析

采用燃烧气体容量法对敏感膜层中碳含量进行了分析,结果表明在含少量柠檬酸和抗坏血酸的硫酸亚铁溶液中电镀能够获得碳含量在 1%wt 左右的 Fe-C 合金镀层.图 3 给出了银电极上 Fe-C

合金电镀层的 X-射线衍射谱图,从图中可以看出,其衍射峰归属于  $\alpha\text{-Fe}$ <sup>[7]</sup>,但(110)、(200)峰的半高宽(FWHM)显著增加,且(211)峰观察到有“肩”出现,其晶胞参数为  $a=0.2862\text{ nm}$ ,  $c=0.2895\text{ nm}$ ,  $c/a$  轴比为 1.011,原有体心立方晶格因 C 的填充而出现点阵歪扭,并转变为具有体心四方结构的单晶马氏体,证明采用该工艺获得的镀层为 Fe-C 合金层,也与 Izaki 等<sup>[8]</sup>报道的结果相一致.

## 2.3 影响光纤包层腐蚀速度的因素

根据光波导理论,当光在光纤内传输时,光波将在所有纤芯与包层界面处发生全反射而沿光纤全长传输,用 Fe-C 合金金属包层取代光纤原有石英包层必须完全彻底,否则光纤内传导的光波将无法感受到外部的腐蚀信息.包层浸蚀过程受 HF 浓度、温度、浸蚀时间的影响,经研究表明在 25 $^{\circ}\text{C}$ ,10%HF 溶液中,HF 浸蚀包层的速度为 0.1437  $\mu\text{m}/\text{min}$ ,对于 125/62.5  $\mu\text{m}$  多模通信光纤浸蚀包层至纤芯的时间是 7.25 h.

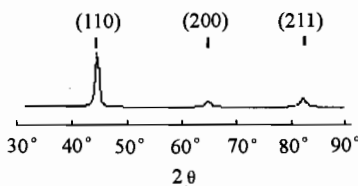


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Fe-C alloy layer deposited on silver electrode

Table 4 The thickness of electroplating layer versus electroplating time on silver electrode

time/h	0.5	1	2	3
Thickness/ $\mu\text{m}$	13.3	25.6	49.4	73.4

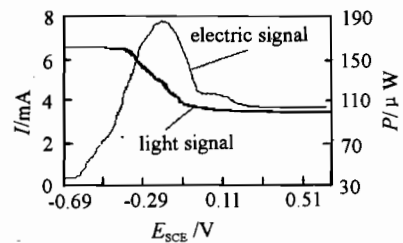


Fig. 4 Corrosion current and light power with respect to scanning potential in 3.5% NaCl

## 2.4 电化学腐蚀过程中腐蚀电流与输出光功率的关系

对石英玻璃表面上的 Fe-C 合金膜在电化学腐蚀过程中腐蚀电流和输出光功率的变化进行了研究如图 4 所示.从图中可以看出:随着电化学腐蚀过程的进行,石英玻璃输出光功率总体呈下降趋势,这与硝酸介质中进行化学腐蚀的实验结果(图 5)和理论分析结果<sup>[9]</sup>是不同的,

但是图中光功率迅速下降处的电位正好与扫描峰电位相一致,表明了测量腐蚀过程中的光功率变化是能够获取可靠的腐蚀信息的.根据腐蚀理论,动电位扫描过程中峰电位处腐蚀反应最剧烈,此时表面膜的完整性将受到破坏,腐蚀介质很容易渗透进膜层中,介质中的  $\text{Cl}^-$  与导电银层上  $\text{Ag}^+$  反应形成  $\text{AgCl}$  并填充于疏松多孔的表面膜层中,并使膜层变得粗糙,对光吸收增加,输出光功率降低.

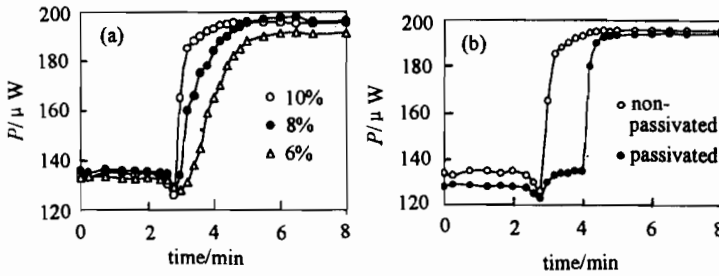


Fig. 5 Output of FOCS (a) in different concentrations of nitric acid for non-passivated Fe-C alloy film; (b) in 10% nitric acid for passivated Fe-C alloy

## 2.5 腐蚀介质的浓度和 Fe-C 合金膜的钝化对光纤输出光功率的影响

图 5 给出了 FOCS 在不同浓度腐蚀介质和钝化 Fe-C 合金表面后输出光功率的变化情况.其中图 5(a) 为硝酸浓度对 FOCS 输出信号的影响,可以看出:随着化学腐蚀过程的进行,FOCS 输出是先略有下降然后迅速增加;并且随硝酸浓度增大,腐蚀速度加快,光功率增加到最大值时间缩短.造成光功率略有下降然后迅速增加的原因是当 Fe-C 合金包层局部取代光纤原有石英包层后,光纤内传输的光在该点发生金属反射,光泄漏增大,输出光功率略有下降,FOCS 处于腐蚀介质中时,硝酸能逐渐溶解金属包层,并使纤芯与包层的界面变得粗糙,反光能力减弱,使光功率进一步降低;一旦金属包层大部分或全部被腐蚀介质取代并形成低折射率的水包层时,逐渐满足全反射条件,光泄漏减少,输出光功率迅速增加.随着硝酸浓度增大,腐蚀包层的能力增强,腐蚀介质取代金属包层的速度加快,光功率先略有下降的趋势减弱,而增加到最大光功率的时间缩短,类似于 Rutherford<sup>[4]</sup>对光纤 Al 传感器在 NaOH 溶液中的腐蚀实验结果.图 5(b) 给出了 Fe-C 合金膜钝化前后 FOCS 输出光功率随时间的变化情况.结果表明 Fe-C 合金膜钝化后,由于膜层耐蚀性提高,FOCS 输出光功率增加至最大值时间比未钝化者有较大延迟,与金属钝化理论分析结果一致<sup>[12]</sup>.

## 3 结 论

将光纤腐蚀传感技术用于混凝土结构钢筋腐蚀在线监测,与传统腐蚀监测技术相比有着显著的优越性,易于实现结构内部连续、在线、分布式监测,可以显著降低维护费用.

对石英平面波导和光纤圆柱波导上 Fe-C 合金膜层的腐蚀试验证明了所提出的光纤腐蚀传感技术用于钢筋腐蚀监测是可行的.用电化学方法制备 FOCS 能够避免 PVD 法<sup>[4]</sup>的高温、高真空,技术上易于实现;所制备的 FOCS 灵敏度高,抗干扰能力强,若紧贴钢筋进行铺设,并采用光时域反射技术(OTDR)<sup>[11]</sup>即可实现对大型土建结构中钢筋多个腐蚀位点的准分布式测量.

## 参考文献

- 1 Mckenzie S G. Corrsion Prevention & Control, 1987,2:11
- 2 Fuhr P L, Huston D R. Smart Mater. Struct. , 1998,7:217
- 3 Fuhr P L, Huston D R, McPadden A J, Cauley R F. Proc. SPIE, 1996, 2719:229
- 4 Rutherford P, Ikegami R, Shrader J. Proc. SPIE, 1996, 2718:158
- 5 范崇澄,彭吉虎. 导波光学. 北京:北京理工大学出版社, 1988.156
- 6 曾华梁, 吴仲达, 陈均武, 等. 电镀工艺手册. 第二版. 北京:机械工业出版社. 1997. 850
- 7 许顺生. 金属 X 射线学. 上海:上海科学技术出版社. 1962. 427
- 8 Fujiware Y, Izaki M, Enomoto H, et al. DENKI KAGAKU, 1993,61(7): 840
- 9 Li X M, Chen W M, Huang Z Q, et al. Proc. SPIE. 1998, 3330
- 10 Oxtoby DW, Nachtrieb NH, Freeman WA. CHEMISTRY: SCIENCE OF CHANGE, Winston: Saunders College Publishing, 1990.564
- 11 Bennett K D, McLaughlin L R. Proc. SPIE, 1995, 2446:71

## FIBER OPTICS SENSING TECHNIQUE FOR MONITORING CORROSION OF STEEL IN REINFORCED CONCRETE

LI Xueming, ZHANG Shengtao, HUANG Zongqing

(*Department of Applied Chemistry, Chongqing University, Chongqing 400044*)

CHEN Weiming, HUANG Shanglian

(*Department of Optoelectronic Information Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044*)

**ABSTRACT** This paper reports the research and development of a Fiber Optics Corrosion Sensor (FOCS) fabricated by electroplating a corrosion sensing film onto an optic fiber core. The structure of film electroplated in an Iron (Ⅱ) sulfate electrolyte containing a small amounts of citric acid and L-ascorbic acid was studied by X-ray diffraction and burning gas capacity method. The electrochemical corrosion test and chemical corrosion test were used to evaluate the sensing ability of the Fe-C alloy film. The initial results showed: (1) the peak potential of scanning process was in accord with the potential for the largest changing speed of output power in 3.5%NaCl solution; (2) the time taken to rise to maximum output power for FOCS was shortened with increasing the concentration of nitric acid; (3) the responding time was prolonged by almost 3 times, compared with that for non-passivated film. The results demonstrated the feasibility of using optical fiber corrosion sensors for monitoring corrosion of steel in civil structures.

**KEY WORDS** fiber optics sensor, corrosion monitoring, reinforced concrete structure, Fe-C alloy