

文章编号: 1000-582X(2012)12-078-06

# 智能金属结构中光纤光栅传感器的无粗化镀膜工艺

方亮<sup>a,b</sup>, 唐安琼<sup>a</sup>, 胡佳<sup>a</sup>, 殷波<sup>a</sup>, 薛生杰<sup>a</sup>, 吴俊<sup>b</sup>, 刘立<sup>b</sup>, 章鹏<sup>b</sup>

(重庆大学 a. 应用物理系; b. 光电技术及系统教育部重点试验室, 重庆 400044)

**摘要:** 为了用金属直接固化代替目前的环氧粘接技术, 从而实现光纤光栅传感器的无胶粘接, 提出了一种无需粗化的光纤光栅传感器表面金属化工艺方法, 并通过化学镀镍磷(Ni-P)合金, 实现了光纤传感器的金属化封装。采用扫描电子显微镜、能谱仪、X射线衍射仪及热振试验分别对涂层的表面形貌、成分、结构和结合力进行了检测和分析, 结果表明, 制备所得涂层表面光滑、平整且致密; 同时, 通过镀膜光纤光栅传感器件与金属构件的实际键合试验, 证明其结合力强、力学性能良好, 能满足光纤光栅传感器的使用要求。

**关键词:** 光纤; 光纤光栅传感器; 无胶粘接; 化学镀; 无粗化; 镍磷合金

**中图分类号:** TP212.6; TG496; TQ153 **文献标志码:** A

## A plating method without coarsing for metallization of fiber bragg grating in intelligent metal structures

FANG Liang<sup>a,b</sup>, TANG Anqiong<sup>a</sup>, HU Jia<sup>a</sup>, YIN Bo<sup>a</sup>,  
XUE Shengjie<sup>a</sup>, WU Jun<sup>b</sup>, LIU Li<sup>b</sup>, ZHANG Peng<sup>b</sup>,

(a. Department of applied physics; b. Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems of Ministry of Education, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** In order to protect the system of fiber Bragg grating (FBG) and keep its sensing performance on a high score, an adhesive-free bond which is considered as the alternative for epoxy adhesive technology is demanded. An electroless Ni-P plating process without coarsing for fiber Bragg grating was presented. With this plating method, the FBG was coated with a metal clad of Ni-P. By Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Temperature vibration tests, the composition, structure and adhesion force of the plating coatings were analyzed. And the results indicate that the coating is smooth, flat and compact. The solder ability of Ni-P clad was tested by welding the FBG into metal components, and the results reveal that the coating films can meet the requirements of an adhesive-free bond.

**Key words:** optical fiber; fiber Bragg grating; adhesive-free; electroless plating; no coarsing; phosphorous-nickel alloys

收稿日期: 2012-07-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50975301); 重庆大学“211工程”三期创新人才培养计划资助项目(S-09109); 重庆大学大型仪器设备开放基金资助项目(2010063072)

作者简介: 方亮(1968-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事半导体材料与器件和表面处理工艺的研究,

(Tel)023-65105870; (E-mail) fangliangcqu@yahoo.com.cn.

石英光纤因为具有信号损耗低、抗干扰能力强、尺寸小、重量轻等优点被广泛应用于通信和传感领域<sup>[1]</sup>。与传统传感器相比,光纤光栅传感器因具有电绝缘性、无感应性、大容量等优点被广泛应用于大型土木工程、航空航天等军用或民用领域;又因其化学性能稳定、抗干扰能力强、灵敏度高,尤其适合在恶劣环境下作为安全警报、故障诊断等监测控制器件使用<sup>[2-3]</sup>。

尽管光纤光栅传感器已得到广泛应用,但如何将光纤光栅传感器稳定固定在智能构件上形成智能结构仍有待进一步研究。传统固定是用胶布或其它胶粘剂等直接粘接,这种方法在使用过程中存在诸多缺陷:首先,无法完全固定,导致智能结构中的传感器受力时与待测物之间发生移位<sup>[4]</sup>,使得测量数据失真;其次,胶粘剂或胶布等均为有机物,易老化、不能长期使用。这将直接导致传感器测量数据的不稳定,并产生失真等问题。同时,胶粘物不耐腐蚀,不能在潮湿、高温或高压等苛刻环境下使用。限制了光纤光栅传感器的使用寿命和使用范围,不利于光纤光栅传感器的推广与应用。

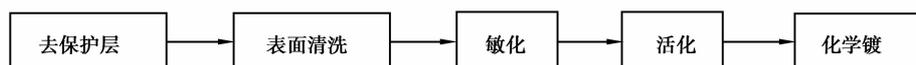
众所周知,部分金属或金属化合物具有性能稳定、耐久、耐腐蚀、耐高温高压等特性。同时,焊接具有结合好、气密性好等优点。因此,使用低熔点金属将光纤光栅传感器与智能构件进行焊接固定,上述问题将得到解决<sup>[5-9]</sup>,这一方法也称无胶粘接法。值得注意的是,石英光纤主要由  $\text{SiO}_2$  构成,可焊性差,

必须对光纤光栅传感器进行表面金属化处理后才能实现焊接固定。实现光纤表面金属化的主要技术有:溅射法、溶胶-凝胶法、电镀法、化学镀法等<sup>[10-11]</sup>,前两者都需在高温条件下进行,将破坏光纤光栅传感器结构,且设备昂贵,不适合工业化生产或实验室使用<sup>[12-13]</sup>。电镀<sup>[13]</sup>和化学镀<sup>[13-17]</sup>,特别是化学镀工艺,因具有操作简单、成膜率高、成膜质量好等特点,在光纤传感器镀膜领域得到了广泛的应用。

目前,几乎所有通过化学镀对光纤光栅传感器表面进行金属化处理的研究都需对其表面进行粗化处理,这种用氢氟酸或其混合酸对光纤表面进行腐蚀处理的方法,在一定程度上破坏了传感器的结构,将导致传感灵敏度和测量准确性的降低<sup>[18]</sup>,且氢氟酸是剧毒物,会对环境造成巨大污染。为解决这一问题,文中进行了无粗化光纤光栅传感器表面镀膜研究,通过相应试验在光纤表面得到了结合力好、成膜致密且具有良好环境变量传递能力的优质 Ni-P 薄膜。

## 1 化学镀工艺

化学镀是指在不加外电流的情况下,通过氧化还原反应使溶液中的金属离子还原为金属,并沉积在基体表面形成金属薄膜的一种表面处理方法<sup>[19]</sup>。在化学起镀前,必须对基体进行相应预处理,以获得具有均匀活性的清洁表面。为制备得到优质镀层,光纤表面无粗化 Ni-P 合金化学镀工艺一般包括以下步骤:



### 1.1 试验材料及仪器

试验材料:直径为  $125\ \mu\text{m}$  的光纤和光纤光栅传感器,裸光纤和光纤光栅传感器的栅段光纤直径均为  $75\ \mu\text{m}$ 。

硫酸镍( $\geq 98.5\%$ )、次亚磷酸钠( $\geq 99\%$ )、丙酸( $\geq 99.5\%$ )、硼酸( $\geq 99.5\%$ )、氯化亚锡( $\geq 98\%$ )、氯化钯( $\geq 59\%$ )、硝酸( $65\sim 68\%$ )、盐酸( $36\sim 38\%$ )、氨水( $25\sim 28\%$ )。

主要仪器:HHS-2S 型水浴锅(上海宜昌仪器纱筛厂),FA1004A 电子天平(上海精天电子仪器有限公司),KQ-100B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

### 1.2 光纤表面预处理

构成石英光纤的主要材料是  $\text{SiO}_2$ ,化学性质稳定,不具备引发化学镀所必需的催化活性,需对其表面进行预处理,使之具有一定的自催化能力。预处

理包括去保护层、表面清洗、敏化、活化等 4 个步骤:

#### 1.2.1 去保护层

光纤光栅传感器的栅段部分为裸的石英光纤,因此在使用石英光纤模拟光纤光栅传感器的栅段部分进行表面镀膜时,必须将光纤表面原有的保护层剥除。

光纤表面的有机层主要由环氧树脂、聚胺脂以及环氧烷树脂等组成,采用化学浸泡与机械剥离相结合的方法剥除,具体操作方法为:将待剥除部分在丙酮中浸泡 10 min,取出后用光纤剥离钳轻轻将保护层剪掉,再用酒精棉擦拭 3~5 遍。

#### 1.2.2 表面清洗

表面清洗包括除油及除金属离子:将待镀部分置于丙酮中浸泡 3 min,取出后分别用无水乙醇和去离子水进行超声波清洗 5 min,再放入硝酸溶液( $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1$ )中浸泡 15 min,最后取出在去

离子水中超声清洗 5 min。

### 1.2.3 敏化

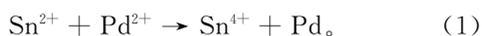
敏化是指将光纤浸入专用敏化液,使其表面吸附一层容易氧化的物质,为活化过程提供还原剂。敏化物容易被氧化,敏化后的光纤不能进行长时间的清洗,更不能长时间暴露在空气中,否则,敏化物失效导致活化效率降低,从而影响镀层质量。试验采用  $\text{Sn}^{2+}$  离子作为敏化物,具体配方和敏化条件如表 1 所示。

表 1 敏化液配方及敏化条件

成分/参数	数值
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 g/L
HCl	40 ml/L
温度	20~30 °C
时间	10~15 min

### 1.2.4 活化

将敏化后的光纤浸泡在  $\text{PdCl}_2$  溶液中一定时间,使吸附在光纤表面的  $\text{Sn}^{2+}$  离子将活化液中具有催化活性的  $\text{Pd}^{2+}$  离子还原并沉积在光纤表面,形成一层催化膜,成为化学镀的催化中心,从而保证化学镀反应在光纤表面快速均匀地进行。试验中采用金属  $\text{Pd}^{2+}$  作为活化物,其与  $\text{Sn}^{2+}$  离子的反应过程为



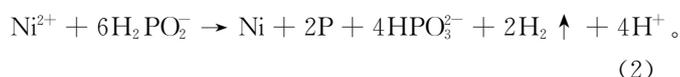
具体的活化液配方及活化条件如表 2 所示。

表 2 活化液配方及活化条件

成分/参数	数值
氯化钯	1 g/L
盐酸	10 ml/L
温度	20~30 °C
时间	15~20 min

### 1.3 化学镀镍磷合金

通过在化学镀液中同时加入镍与磷的化合物,发生镍、磷的共沉积,从而在光纤表面得到一层 Ni-P 合金薄膜,基本反应式为



工艺采用的镀液配方和镀膜参数如表 3 所示。

表 3 化学镀液配方及工艺参数

成分/参数	数值
硫酸镍	25~35 g/L
次亚磷酸钠	20~30 g/L
丙酸	15~25 ml/L
硼酸	10~20 g/L
PH 值	3.5~4.5
温度	80~90 °C
施镀时间	0.5~2 h

为保证镀膜光纤光栅传感器的栅段部分不在镀膜后产生过大应力,栅段部分在整个镀膜过程中都应保持拉直状态,为此设计试验装置如图 1 所示。

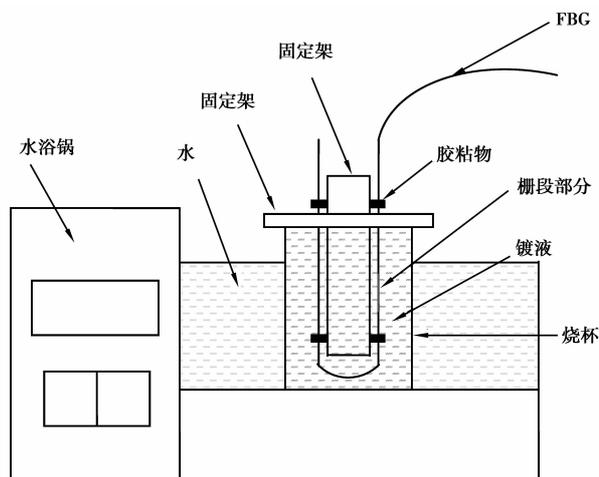


图 1 试验设备简图

### 1.4 涂层的表征及测试

采用扫描电子显微镜 (TESCAN VEGAII LMU, 捷克) 对镀膜样品的表面形貌进行检测; 能谱仪 (EDS) 测量镀层成分; X 射线衍射仪 (XRD, BD3200) 分析镀层结构; 用热振法测量镀层与光纤的结合力; 通过焊接试验检测其可焊性。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 涂层表面形貌

使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察镀膜光纤的表面形貌, 得到如图 2(a)、(b) 所示结果。图 2(a) 是在液氮与高温炉中经过反复骤冷骤热处理后镀膜光纤的 SEM 扫描结果, 图中剥离的层状物质为化学沉积 Ni-P 薄膜, 部分反光的柱状体为石英光纤, 可见经由化学镀已在光纤表面生长出一层薄膜; 图 2(b) 为

镀膜光纤的 SEM 扫描结果,可看出薄膜表面非常平整、光滑,且没有明显缺陷,相比较文献[4]的研究结果如图 2(c)所示,工艺得到的镀层更加平整、光滑,更为致密。

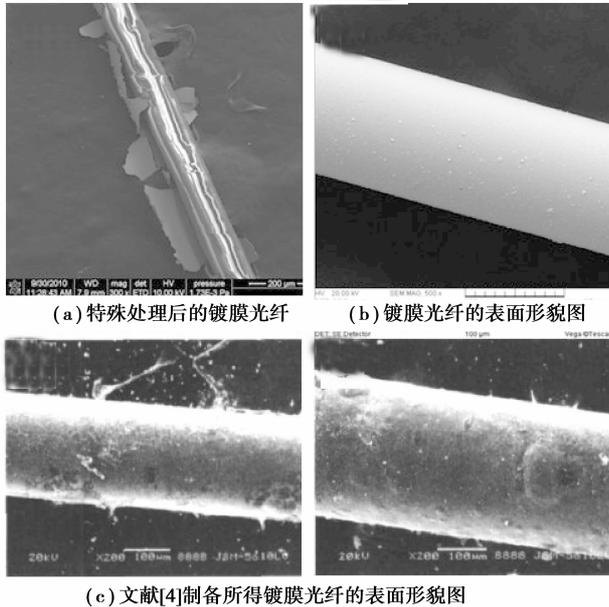


图 2 光纤镀膜后的表面形貌检测结果

## 2.2 涂层成分和晶态结构

利用能谱仪(EDS)测定镀膜前后光纤表面的成

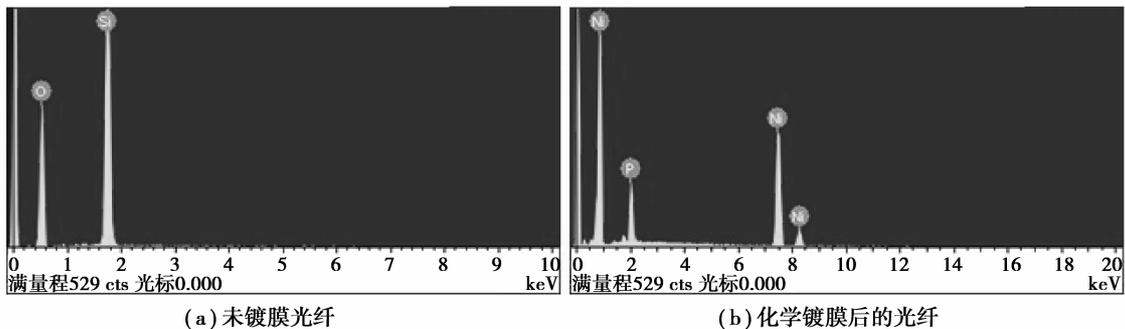


图 3 镀膜前后光纤表面能谱分析结果

## 2.3 涂层与光纤的结合力

将光纤光栅传感器进行表面金属化处理,目的是实现光纤智能金属结构的无胶粘接,以避免传统胶粘法所导致的数据失真等问题。同时,为保证传感信息的及时与线性传递,金属镀层与光纤之间必须结合良好。

首先用小刀轻刮镀膜光纤,使刀面与光纤成  $45^\circ$  角,发现轻刮 15 次后镀层仍无脱落,说明镀层与光纤结合较好。为更准确地检测其结合力,对镀膜光纤进行了热振试验:将样品放入  $120^\circ\text{C}$  与  $0^\circ\text{C}$  环境

分,其结果分别如图 3(a)和图 3(b)所示。

对比图 3(a)和图 3(b)可知,镀膜前光纤表面的主要成分是 Si 和  $\text{O}_2$  种元素,镀膜后则为 Ni、P 2 种元素,表明光纤表面已经沉积出一层明显的镍磷合金镀层。取 3 次重复试验的平均值可得到薄膜中镍和磷的相对含量,如表 4 所示。

元素	质量分数	原子比
Ni	88.965	80.968
P	11.035	19.032

确定镀层成分后,仍需对涂层进行结构分析。X 射线衍射仪(XRD)结果如图 4 所示。可见在  $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$  范围内并无明显的衍射峰,说明此镀层基本为非晶态,在  $2\theta=45^\circ$  附近可观察到“馒头峰”状峰,分析认为该处主要为镍的宽化主衍射峰,但因磷原子进入镍晶格,镍晶格发生畸变,导致镍的主衍射峰发生宽化和削弱,从而造成其衍射峰值的大幅降低。由 XRD 检测结果可知,该层 Ni-P 合金薄膜为非晶结构,这与镀层中 P 含量大于或等于 12% 时已完全成为非晶结构的观点较为吻合<sup>[19]</sup>。

中分别保温 30 min,重复此过程,观察镀层是否有脱落和起泡现象。从图 5 可知,循环 3 次后,如图 5(a)所示,镀层并未出现开裂、脱落或起泡等现象,直到完成第 8 个循环,才有部分镀层的表面出现轻微开裂,但仍无明显的脱落或起泡现象,表明镀层与光纤结合良好。

## 2.4 涂层可焊性

为实现光纤光栅传感器的焊接固定,要求镀膜传感器具备优秀的可焊性。试验首先采用金属喷涂焊接(键合法)将光纤光栅传感器固定在金属构件

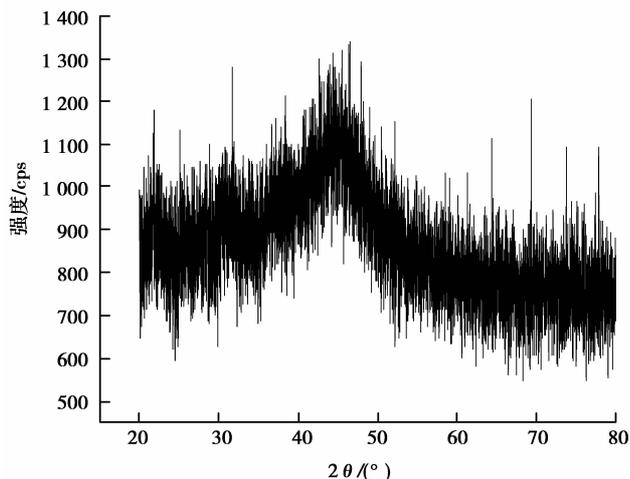
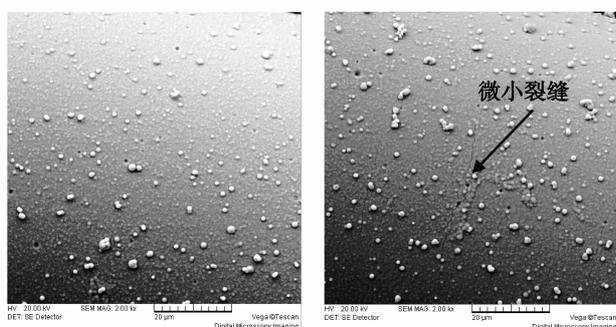


图 4 XRD 检测结果



(a) 热振3个循环

(b) 热振8个循环

图 5 热振试验后涂层表面形貌对比

上,再用大小为 35 kN 的拉力进行拉伸试验,循环 2 次后进行应变特性测试,发现反复拉伸后该传感器的应变曲线仍具有非常好的线性(见图 6:  $Y = 0.081753 * X + 1543.554$ ),说明该镀膜光纤具有良好的可焊性,也进一步说明镀层和光纤结合良好,满足光纤传感器焊接的基本需求。

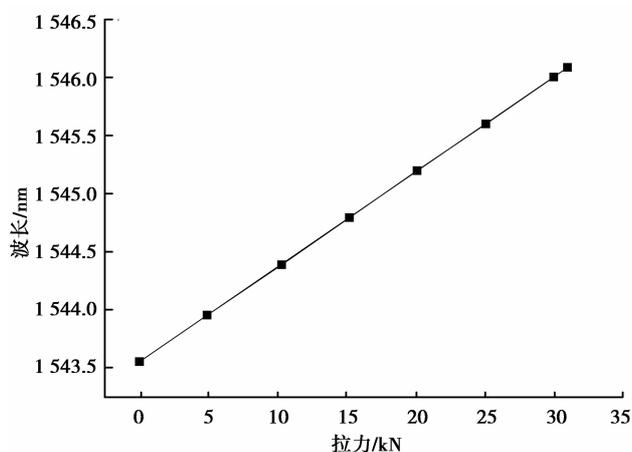


图 6 镀膜光纤光栅传感器拉伸试验测试结果

### 3 结 论

通过研究,得到一种光纤和光纤光栅传感器表面无粗化的化学镀工艺。制备得到的 Ni-P 合金镀层为非晶薄膜、表面平整、致密,没有明显缺陷,且与光纤及光纤光栅传感器结合良好。用大小为 30 kN 的拉力对已焊接固定的镀膜光纤光栅传感器进行拉伸试验,2 次拉伸后镀膜光纤传感器仍保持着良好的应变特性,表明该 Ni-P 薄膜具有良好的可焊性。

#### 参考文献:

- [1] 饶长江. 光纤技术[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [2] 廖延彪,黎敏,张敏,等. 光纤传感技术与应用[M]. 北京:清华大学出版社,2009.
- [3] 顾铮天,邓传鲁. 镀膜光纤光栅应用与发展[J]. 中国激光,2009,36(6):1317-1326.  
GU Zhengtian, DENG Chuanlu. Application and development of coated fiber grating[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009,36(6):1317-1326.
- [4] 姜德生,徐海鹏,李小甫. 适用于高温的石英光纤表面金属化的研究[J]. 武汉理工大学学报,2008,30(4):1-4.  
JIANG Desheng, XU Haipeng, LI Xiaofu. Research of quartz optic fiber surface metallization for using in high-temperature [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(4):1-4.
- [5] 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.  
LI Xiaofu, YU Haihu, JIANG Desheng, et al. Electroless Ni-plating on quartz optical fiber[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2003, 1(2): 33-35.
- [6] 李小甫,姜德生,余海湖,等. 石英光纤表面化学镀镍磷合金工艺[J]. 化工学报,2005,56(1):126-129.  
LI Xiaofu, JIANG Desheng, YU Haihu, et al. Electroless nickel-phosphor plating process on surface of quartz optical fiber[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(1):126-129.
- [7] Chen M S. Metallization of non-hermitic optical fibers: US, Patent 6251252[P]. 2001-06-26.
- [8] Peret T J. Methods of metallizing non-conductive substrates and metallized non-conductive substrates formed thereby: US, 2005/0141830 A1 [P]. 2005-06-30.
- [9] Grunwald J, Aviv T. Metallization of optical fibers: US, 2003/0173226A1[P]. 2003-09-18.
- [10] Bogatyrvov V A, Dianov E M, Romyantsev S D, et al. Technical digest postconference edition: trends in optics and photonics[C] // Proceedings of the Optical Fiber

- Communication Conference, February 2-7, 1992, San Jose, California. Piscataway: IEEE Press, 1992(5): 219
- [11] Bogatyryov V A, Dianov E M, Romyantsev S D, et al. Technical digest postconference edition: trends in optics and photonics[C] // Proceedings of the Optical Fiber Communication Conference, February 21-26, 1993, San Jose, California. Piscataway: IEEE Press, 1993(14): 78.
- [12] 李国英. 表面工程手册[M]. 北京:机械工业出版社,2001.
- [13] Li Y L, Hua Z, Yan F, et al. Metal coating of fiber Bragg grating and the temperature sensing character after metallization [J]. Optical Fiber Technology, 15(4):391-397.
- [14] 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):3061-3065.
- [15] Jiang B Q, Huang Q R, Peng J, et al. Stimulation of rare earths in quartz optical fiber surface ,metallization by electroless plating and electroplating[J]. Journal of Rare Earths, 2007(S1):426-431.
- [16] Huang L, Wang Z F, Li Z M, et al. Electroless nickel plating on optical fiber probe [J]. Chinese Optics of Letters, 2009, 7(6):472-474.
- [17] Li C A, Xu L N, Gu N. Electroless silver plating for metallization of near-field optical fiber probes [J]. Chinese Optics Letters, 2007, 5(10):594-595.
- [18] 谢剑锋, 张华, 徐建宁, 等. 智能金属结构中光纤表面金属化的研究[J]. 材料保护, 2007,40(8):40-42,68. XIE Jianfeng, ZHANG Hua, XU Jianning, et al. Optimization of the process for electroless nickel plating of optical fiber[J]. Materials Protection, 2007,40(8): 40-42,68.
- [19] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

(编辑 陈移峰)

~~~~~

(上接第 77 页)

- [15] Liang P, Dong B, Yu X, et al. Prognostic factors for percutaneous microwave coagulation therapy of hepatic metastases[J]. American Journal of Roentgenology, 2003, 181(5): 1319-1325.
- [16] Lempitsky V. Surface extraction from binary volumes with higher-order smoothness[C] // Proceedings of the 2010 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR 2010), June 13-18, 2010, San Francisco, CA, USA. Piscataway: IEEE Press, 2010: 1197-1204.
- [17] Feltell D, Bai L. A new marching cubes algorithm for interactive level set with application to MR image segmentation[C] // Proceedings of the 6th International Conference on Advances in Visual Computing (ISVC'10), November 29-December 1, 2010, Las Vegas, NV, USA. Berlin: Springer, 2010: 371-380.

(编辑 陈移峰)