

基于激光诱导击穿光谱技术在线监测 碳纤维复合材料激光清洗效果

孙兰香^{1,3,4*}, 王文举^{1,2}, 齐立峰^{1,3,4}, 陆莹^{1,3,4}, 乔红超^{1,3,4}, 汪为^{1,3,4,5}

¹中国科学院沈阳自动化研究所机器人学国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016;

²东北大学, 辽宁 沈阳 110006;

³中国科学院网络化控制系统重点实验室, 辽宁 沈阳 110016;

⁴中国科学院机器人与智能制造创新研究院, 辽宁 沈阳 110169;

⁵中国科学院大学, 北京 100049

摘要 结合激光诱导击穿光谱(LIBS)技术,设计激光清洗在线监测系统以实时监测激光清洗的质量。实验所用的激光器为光纤激光器,其可以在多维空间中加工应用。首先确定激光清洗速度,并研究 LIBS 随激光单脉冲能量密度的变化规律,用来表征碳纤维复合材料清洗的效果。然后在数据分析的处理上,采用均值平滑去除背景的方法处理包络状的光谱连续背景;采用 DBSCAN(Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise)算法实现光谱噪声和有效数据的分离;采用皮尔逊系数分析的方法确定激光清洗的最佳烧蚀次数,为激光清洗实现过程自动优化控制提供判定依据。最后采用扫描电子显微镜分析碳纤维表面形貌特征,证实 LIBS 技术在线监测激光清洗效果的有效性。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 碳纤维复合材料; 激光清洗; 实时监测

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1113004

Online Monitoring of Laser Cleaning Effect of Carbon Fiber Composite Materials Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technology

Sun Lanxiang^{1,3,4*}, Wang Wenju^{1,2}, Qi Lifeng^{1,3,4}, Lu Ying^{1,3,4},
Qiao Hongchao^{1,3,4}, Wang Wei^{1,3,4,5}

¹State Key Laboratory of Robotics, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences,
Shenyang, Liaoning 110016, China;

²Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110006, China;

³Key Laboratory of Networked Control Systems, Chinese Academy of Sciences,
Shenyang, Liaoning 110016, China;

⁴Institutes for Robotics and Intelligent Manufacturing, Chinese Academy of Sciences,
Shenyang, Liaoning 110169, China;

⁵University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Combined with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology, the laser cleaning online monitoring system is designed to monitor the quality of laser cleaning in real time. The fiber laser uses in the experiment can be processed and applied in a multidimensional space. First, we determine the laser cleaning speed value and study the change law of LIBS with laser single pulse energy density, which can characterize the cleaning effect of carbon fiber composite materials. Then, during data analysis processing, the method of removing the background by mean smoothing is used to process the continuous background of the envelope-like spectrum. The

收稿日期: 2020-05-22; 修回日期: 2020-06-17; 录用日期: 2020-06-28

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究计划(QYZDJ-SSW-JSC037)、中国科学院青年创新促进会项目、辽宁省兴辽英才计划(XLYC1807110)

* E-mail: sunlanxiang@sia.cn

density-based spatial clustering of applications with noise algorithm is used to realize the separation of spectral noise and effective data. The Pearson coefficient analysis method determines the best ablation times for laser cleaning, and provides a basis for the automatic optimization control of the laser cleaning process. Finally, a scanning electron microscope is used to analyze the surface morphology of the carbon fiber, which confirms the effectiveness of LIBS technology to monitor the laser cleaning effect online.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; carbon fiber composite materials; laser cleaning; online monitoring

OCIS codes 300.6365; 300.6360; 140.3538

1 引 言

随着激光技术的发展,激光清洗技术逐步应用在工业领域,如激光除锈^[1]、焊接预处理^[2]和去除氧化层等。激光清洗技术是一种新型的表面污染物去除技术,具有绿色环保、精度高和非接触式等优点,也是一种具有发展潜力的绿色清洗技术^[3]。

近年来,碳纤维复合材料(CFRP)因其具有质量轻和硬度强等优势,已应用在汽车、结构加固工程、新能源开发和休闲用品等诸多领域,此外 CFRP 在飞机制造领域也得到广泛的应用^[4]。工业生产加工的过程中,为了能够提高材料的物理性能,需要利用胶黏剂将多个 CFRP 连接起来,该工艺操作称为胶接处理。为了能够获得理想的胶接效果,通常事先去除 CFRP 表层的环氧树脂膜层。目前,采用手工打磨的方法去除复合材料表面的膜层,不仅耗时长,效率低,而且打磨后的表面质量难以控制^[5],采用激光清洗的方式能够有效弥补这些缺陷。若激光辐照时间过长,会导致材料基体过度损伤,反之辐照时间过短,会导致材料表面出现清洗不完全的现象。为了保证最佳的清洗质量,实时在线监测尤其重要。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种近似非破坏的测量技术,已应用在监测激光清洗文物和金属等诸多研究中,该技术能够有效避免基体材质损伤,并且具备实时性,为监测激光清洗过程中实现自动优化控制提供了可能。Gobernado-Mitre 等^[6]采用了 LIBS 技术来监控激光清洗古代建筑中石灰石的过程。Klein 等^[7]在使用激光清洗中世纪玻璃与砂岩的研究中,采用了 LIBS 技术来分析元素特征谱线峰值的相对强度,以确定激光清洗过程是否结束。Mateo 等^[8]采用了 LIBS 技术来实时监测黄铜表面涂料去除的情况,并结合了傅里叶变换衰减全反射红外光谱法来验证 LIBS 技术的监测能力。Majewski 等^[9]在使用激光清洗发动机涡轮叶片热障涂层的研究中,提出了一种利用基体与污染层之间的 LIBS 的互相关性来确定停止激光烧蚀的方

法。陈林等^[10]采用了 LIBS 技术来测量油漆去除过程中等离子体的光谱信号,研究油漆中特征元素的光谱特征峰强度随时间的变化情况。姚红兵等^[11]在激光清洗铁块的过程中,根据标线铁原子谱线分布及相对强度的变化,可以判断样品是否清洗干净。佟艳群等^[12]在使用激光清洗表面污染铜币的研究中,根据铜币的光谱图连续谱线消失且只有铜元素谱线的情况,表明样品已被清洗干净。佟艳群等^[13]使用了光电二极管探测器来检测除锈过程中激光诱导等离子体的光强信号,并将其转换为电信号,根据同一点多次辐照的峰值电压变化可判断锈蚀层是否清除干净。虽然 LIBS 技术监测激光清洗过程的研究取得了一些成果,然而在线监测 CFRP 的研究较少。近期佟艳群等^[14]开展了关于 CFRP 的激光清洗等离子体光谱在线检测实验,将 LIBS 技术应用到激光清洗 CFRP 的过程中,而这项实验非常具有应用前景。

本文结合 LIBS 技术设计激光清洗在线监测系统,实时监测激光清洗的情况。清洗过程所采用的激光器为应用最广泛的光纤激光器,具有清洗效率高和使用灵活的优点,但会加大光谱信号处理的难度。鉴于此,首先确定激光清洗速度,研究 LIBS 谱线随激光单脉冲能量密度参数的变化规律;然后采用均值平滑去除光谱背景的方法处理包络状的连续光谱背景;接着采用 DBSCAN (Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise)密度聚类算法实现噪声与有效光谱数据的分离;最后结合皮尔逊相关系数分析并确定最佳的烧蚀次数,为激光清洗过程自动优化控制提供有效的判定依据。

2 实验部分

2.1 激光清洗及监测系统

激光清洗监测系统主要由光纤激光器、二向色镜、扫描振镜、石英透镜、控制系统、光谱采集系统和移动台等组成,系统结构如图 1 所示。

光纤激光器发出的激光束入射到水平偏转 45°

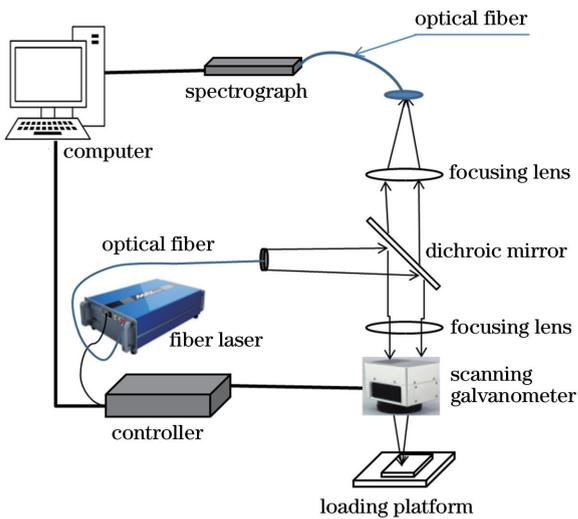


图 1 激光清洗监测系统结构示意图

Fig. 1 Schematic of laser cleaning monitoring system structure

方位角的二向色镜上,经过二向色镜反射后入射到扫描振镜上,在相关软件的控制下,扫描振镜按照设定的路径摆动,从而实现激光束在平面上清洗的过程。

当激光作用在样品表面的薄层时,会产生等离

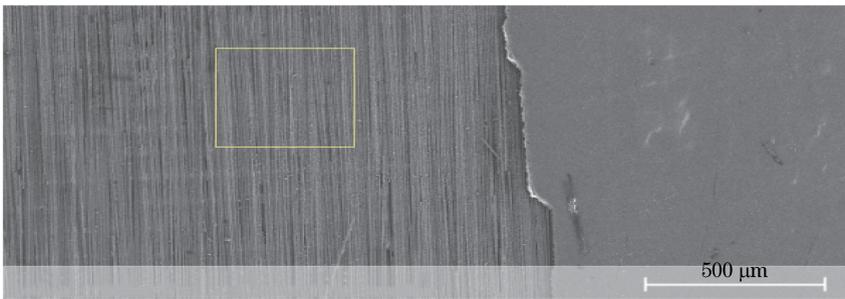


图 2 材料基体碳纤维与膜层环氧树脂的形貌特征

Fig. 2 Morphological characteristics of material matrix carbon fiber and film epoxy resin

从图 2 可以看到,碳纤维基体与环氧树脂膜层两者在形貌特征方面有明显的区分,碳纤维基体呈现间隔均匀的细条纹,环氧树脂膜层比较平滑。

2.3 LIBS 分析

将高强度的脉冲激光束聚焦在样品上,则材料表层会被迅速加热,从而在辐照区域上方产生瞬态等离子体,而等离子体羽的发射光谱取决于烧蚀材料的元素组成。由于材料表层中的环氧树脂膜层的成分与碳纤维基体不同,当激光作用在不同的材料层时,LIBS 具有差异。激光清洗之前,需要获取材料标准谱线波长的先验信息。将激光频率 f 设置为 25 kHz,光谱仪的积分时间设置为 50 ms,设定的清洗速度为 1000 mm/s,扫描线长度为 20 mm。

子体发射光,激光诱导等离子体发射光以相反回程的方式穿透二向色镜,在石英透镜的会聚作用下,经过光纤传输至光谱仪的入口狭缝,光谱仪对采集到的光信号进行分光 and 数字转换,转换成光谱数据并储存在计算机上。

光纤激光器的激光输出波长为 1064 nm,最大输出功率为 20 W,脉冲宽度为 200 ns。系统中光谱仪的型号为 AvaSpec-Mini4096CL,光谱仪的分辨率约为 0.15 nm,波长覆盖范围为 453.17 ~ 696.05 nm,光谱仪的积分时间可调范围为 30 μ s ~ 50 s,包含 2048 pixel 的 CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) 阵列探测器。

2.2 CFRP

实验所采用的样本为环形树脂膜层的碳纤维材料,材料名称为 X850 增韧树脂碳纤维预浸料,材料规范为 CMS-CP-308。X850 增韧树脂碳纤维预浸料表面平滑,环氧树脂膜层结构是无裂痕且规则的形状,具有良好的反射性。材料的长宽高分别为 15 cm \times 10 cm \times 4 mm。采用扫描电子显微镜 (SEM) 设备对基体与膜层进行形貌的观察和分析,获取的图像如图 2 所示。

在此参数下,获得的光谱是光谱仪大约累积 1250 个激光等离子体的光谱。将脉冲激光作用在 CFRP 样本上,则采集的 LIBS 如图 3 所示。

从图 3 可以看到,光谱中包含很强的连续背景光谱。光谱仪在积分时间为 50 ms 以内,采集的光谱是累积 1250 个等离子体全生命周期的光谱。等离子体产生初期,因黑体辐射、韧致辐射及复合辐射的共同作用,使得光谱中的连续背景光谱占主导地位,随着等离子体的消亡,连续背景光谱强度迅速降低,这代表原子特征的离散线光谱逐渐显现。由于光纤激光的频率很高,光谱仪采集的光谱是等离子体全生命周期的累积光谱,因此光谱中包含非常强的连续背景。碳纤维基体的参考光谱包含清晰的元

素特征谱线,将其中很强的谱线用数字来标识,可以明显观察到基体材料存在两个特征峰,分别位于 588.819 nm 和 589.411 nm,如图 3(a)所示。对比标准谱线波长可知,每个谱线可代表确定的元素,如表 1 所示,其中 Na I 表示钠元素的原子线。从表 1

可以看到,实验波长与标准波长存在较小的偏差,其可能来源于光谱仪的波长标定误差或光谱仪相对较低的波长分辨率。在膜层参考光谱图中未观察到有效的元素特征谱线,因此可以根据膜层和基底的光谱差异来控制和指导激光烧蚀的过程,如图 3(a)所示。

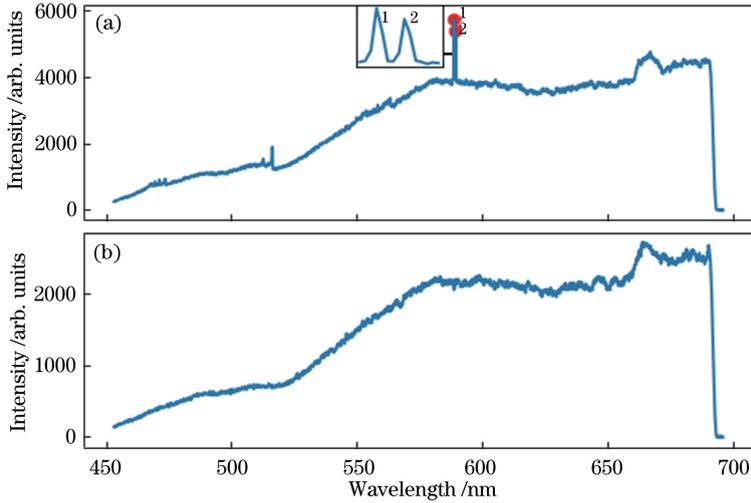


图 3 光谱仪采集不同材料的参考 LIBS。(a)碳纤维基体;(b)膜层

Fig. 3 Spectrometer collects reference LIBS of different materials. (a) Carbon fiber matrix; (b) film layer

表 1 元素特征谱线

Table 1 Element characteristic line

Label	Atomic spectrum	Standard wavelength /nm	Experimental wavelength /nm	Wavelength deviation /nm
1	Na I	588.819	588.955	0.136
2	Na I	589.592	589.414	0.178

3 参数优化

激光在不同的参数下,其烧蚀深度不同,则光谱仪采集的光谱也不同。为了能够保证合适的实验条件,在激光清洗实验前,需要选取最佳的参数。

3.1 扫描速度的确定

激光清洗速度是直接影响样品烧蚀形貌的关键因素之一。如果扫描速度过快,则光斑间距较大,重叠率较小,这会造成部分区域未被清洗。如果扫描速度过慢,同一点光斑的累积个数增加,该点可能会过度受热,同时会影响激光清洗的效率。假设扫描

振镜从启动到停止期间,扫描速度均为匀速恒定,不考虑加速和减速的变化。

激光器发出激光束后,扫描振镜沿着水平方向摆动,从而将光斑转化为线性排列,激光光斑的运动轨迹及光斑直径如图 4 所示,其中 d 为光斑间距。

从图 4 可以看到,激光清洗光斑的直径 D 约为 0.1 mm。激光清洗的过程中,假设激光的频率设置为 f ,扫描速度设置为 v ,那么便能计算光斑间距,即 $d=v/f$ 。根据已知光斑的大小和给定的频率,可以计算激光清洗速度的上界阈值。

实验过程中,激光频率 f 设置的较小,仅为

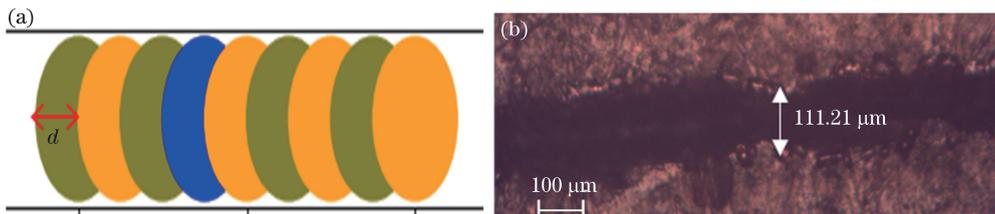


图 4 激光光斑的运动轨迹及直径。(a)运动轨迹;(b)直径

Fig. 4 Movement track and diameter of laser spot. (a) Movement track; (b) diameter

25 kHz。因为激光频率越小,则单脉冲能量越高,这有利于产生明亮的等离子体光以及获得特征光谱。由固定的频率可计算清洗速度的上界阈值,即2500 mm/s,此时光斑间无相互拼接且无重叠。当清洗速度大于该阈值时,光斑间存在间距,从而出现清洗不完全的现象。

在实验的条件下,清洗线条长度 l 设置为20 mm,使用示波器来测试不同速度下的激光器清洗线条的实际出光时间。当清洗速度的设定值超过1000 mm/s时,激光器的出光时间始终保持恒定,说明激光清洗系统所采用的扫描振镜有速度上界的限制,即清洗速度的上界在 $v = 1000$ mm/s 附近。当激光清洗速度设置为1000 mm/s时,光斑重叠间距 $\Delta = d - v/f = 0.06$ mm,故在该状态下激光清洗的重叠率为60%,这可以保证光斑的搭接率。

3.2 激光能量密度对清洗效果的影响

激光清洗的过程中,关键性参数主要有激光功率、脉宽、频率和光斑面积。激光清洗的过程中,温度场的时空分布主要受到激光能量密度的影响^[15]。实验主要针对不同平均功率下的 LIBS 进行研究,并将其用作监测激光清洗效果的指标。实验采用相同的脉冲频率、脉冲宽度和扫描速度,通过设置不同

的激光平均功率来改变单脉冲激光能量密度,进而观察不同的单脉冲激光能量密度的 LIBS 变化规律。由于实验所采用的材料表面膜层较薄,所以不能将单脉冲激光能量的密度设置很大,因其大小直接影响激光烧蚀的弹坑深度和等离子体发射信号的强弱。因此实验采用4组低功率参数,分别为6,7,8,9 W,根据

$$\rho = \frac{P}{S \times f}, \quad (1)$$

得到单脉冲激光能量密度分别为3.057,3.567,4.076,4.586 J/cm²。式中: ρ 为激光单脉冲能量密度; P 为激光平均功率; S 为光斑面积。

此外,实验过程中其他参数始终保持一致,如石英透镜距离样品表面为30 cm、光谱仪的积分时间设置为50 ms和扫描线长度为20 mm等。

在上述的实验条件下,分别进行4组参数的激光清洗实验。采集不同的单脉冲能量密度和不同的烧蚀次数的 LIBS,结果如图5所示。从图5(a)可以看到,当激光单脉冲能量密度设置为3.057 J/cm²时,光谱图呈包络状,具有较强的连续背景。从图5(b)可以看到,当单脉冲能量密度为3.567 J/cm²时,光谱的背景值有所提高,但随着烧蚀

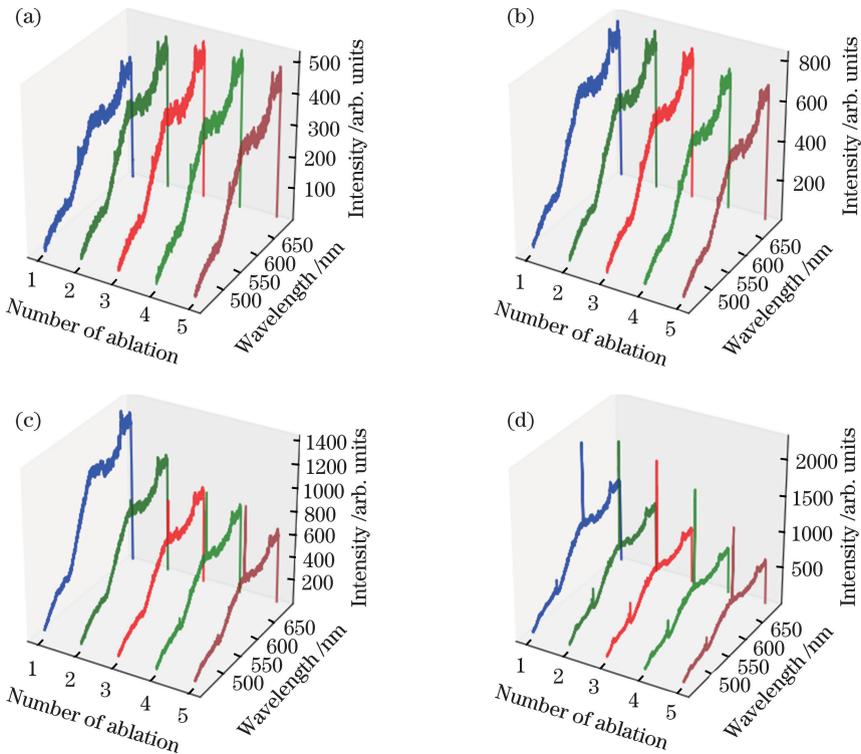


图5 不同单脉冲能量密度的 LIBS 光谱。(a) 3.057 J/cm²; (b) 3.567 J/cm²; (c) 4.076 J/cm²; (d) 4.586 J/cm²

Fig. 5 LIBS spectra of different single pulse energy densities. (a) 3.057 J/cm²; (b) 3.567 J/cm²;

(c) 4.076 J/cm²; (d) 4.586 J/cm²

次数的增加,仍无特征峰出现,说明此时的温度还不能达到出现原子特征谱线的温度阈值。从图 5(c) 可以看到,当单脉冲能量密度继续增加到 4.076 J/cm^2 时,激光经过三次烧蚀后,出现基体钠离子的特征峰,说明此时已初步烧蚀到材料底层的碳纤维。从图 5(d) 可以看到,当单脉冲能量密度设置为 4.586 J/cm^2 时,只需一次烧蚀,光谱中就出现很强的钠离子特征峰,说明此时的激光能量密度设置过高,激光烧蚀的深度过深,已经损伤基体。

通过上述 LIBS 随着单脉冲激光能量密度的变化规律,单脉冲激光能量密度阈值应设置为 4.076 J/cm^2 。在该参数条件下,可以明显区分激光清洗层次状态以及确定激光清洗的临界过渡状态。

4 结果讨论

4.1 均值平滑去除背景

通过对工艺参数的研究,激光诱导等离子体点燃的单脉冲能量密度阈值约为 4.076 J/cm^2 。根据样品表面膜层的 LIBS 与基体间的差异,可以准确确定激光清洗的临界值,进而有效避免过度损伤基体。为了进一步确定最佳的清洗次数,使用激光多次烧蚀样品的同一位置,比较不同烧蚀次数下的 LIBS。实验将碳纤维材料固定在移动平台上,使用激光连续作用在样品表面同一位置 6 次,图 6 为不同烧蚀次数下采集的 LIBS。

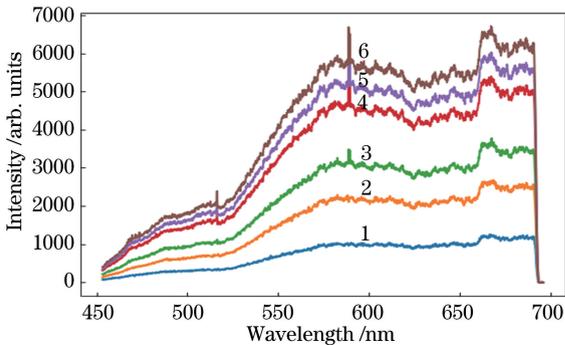


图 6 烧蚀不同次数的 LIBS

Fig. 6 LIBS of with different ablation times

激光清洗的过程中,采集的光谱有连续背景,此时采用均值平滑滤波的方式来去除连续背景。从图 6 可以看到,在光谱波段为 $691.257 \sim 696.057 \text{ nm}$,光谱呈现断崖式的下降,未包含任何有用的光谱信息,故可以忽略该光谱段,则对余下的光谱采用光谱滑动窗的方式进行平滑处理。光谱滑动窗由 8 个光谱点组成,将光谱窗从左向右依次滑动以求解光谱窗内的光强均值,并将其与光谱窗中

心波长处的强度值求差,将偏差值作为去除背景后的结果。当使用光谱仪采集光谱时,可能夹杂外界扰动信号,光谱中的部分强度值出现正负振荡现象。采用均值的方法可以在很大程度上降低波动的影响,且该波动对提取目标元素特征峰的贡献较小,可以忽略不计。采用平滑均值去除背景的方法处理原始光谱,处理后结果如图 7 所示。

从图 7 可以看到,当激光烧蚀次数为三次时,材料基体 Na 原子发射线在波段为 $588.819 \sim 589.952 \text{ nm}$ 开始显现,说明此时应为激光烧蚀的临界过渡状态。随着激光烧蚀次数的不断累加,基体 Na 原子特征谱线随之增强,激光烧蚀到基体碳纤维材质的信息越来越明显,如图 8 所示。通过观察基体元素的特征谱线,可以对材料膜层和基底两种层次结构进行清晰区分。当出现基体 Na 原子的发射信号时,表明此时激光清洗已达到临界状态,故应停止清洗处理,这可以有效避免过度损伤基体,即激光清洗的最佳清洗次数为三次。

4.2 DBSCAN 算法孤立点的检测

大多数的情况下,光谱图中特征元素的谱线数量是有限的,而特征元素的光谱峰值不能全部反映光谱的有效信息。实验仅选用特征元素的谱线强度来分析,但这会忽略光谱中其他重要的信息,如一些有效的光谱信息可能隐藏在背景光谱或层叠谱线的边缘处。此外,光谱采集的过程中夹杂着外界扰动,所以采集的光谱中包含噪声数据。因此,恰当且合理地光谱中筛选出光谱噪声,保留代表基体丰富信息的有效谱线,更有利于后期分析光谱的变化趋势。

实验对光谱数据进行预处理工作,将参考光谱在任意波长处的光谱强度形成 x_i 序列,将第 n 次激光烧蚀获得的光谱强度形成 y_i 序列,两序列散点数据的分布可以用来表示两列数据的关联程度, i 为数据维数。图 9 为使用激光烧蚀第三次采集的在线光谱和参考光谱的关联分析结果。通过该操作,既不需要知道基体材料元素的组成信息,又不需要知道基体特征元素的波长位置,仅仅考虑当前光谱与参考光谱的强度序列关联程度,就可以实现光谱数据间的关联分析。

已知基体的参考光谱强度数据,则样本数据点 x_i 在横轴的分布确定。采用均值平滑去除背景的方法处理原始光谱图后,特征谱线强度值高于噪声强度值,说明纵轴越远离零点,越可能是特征峰强度。从图 9 可以看到,少部分光谱数据点大致呈线

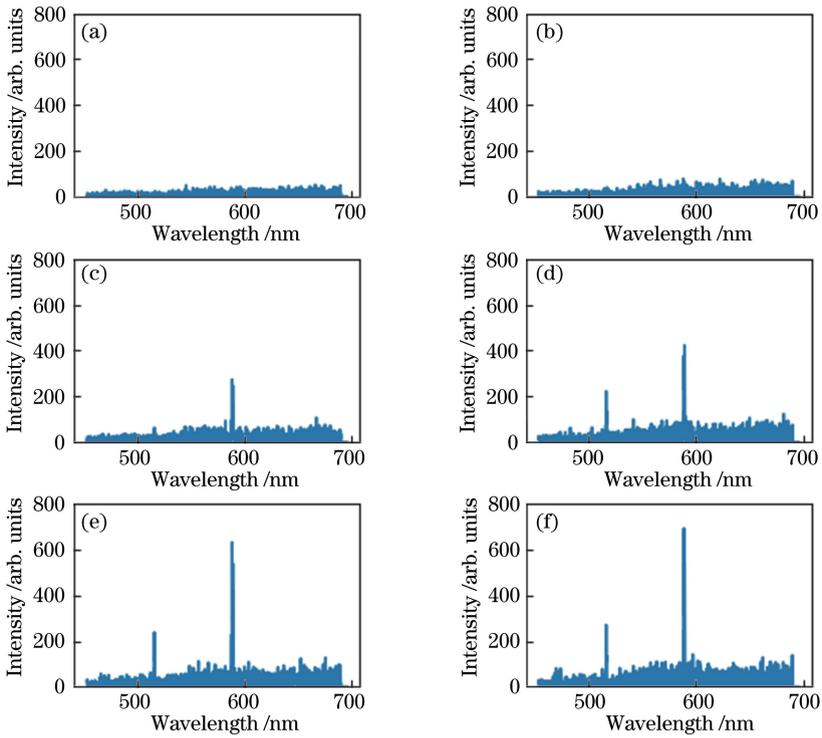


图 7 不同次数均值平滑去除背景后的光谱图。(a) 1次;(b) 2次;(c) 3次;(d) 4次;(e) 5次;(f) 6次

Fig. 7 Spectra after mean smoothing and removing background under different times.

(a) 1 time; (b) 2 times; (c) 3 times; (d) 4 times; (e) 5 times; (f) 6 times

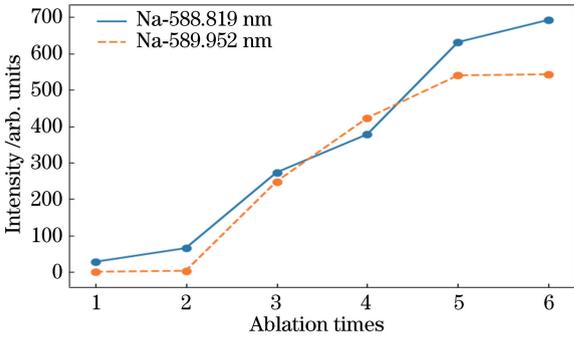


图 8 同一位置在不同的烧蚀次数下 Na 原子峰值变化
Fig. 8 Peak values of Na atom changes under different ablation times at same location

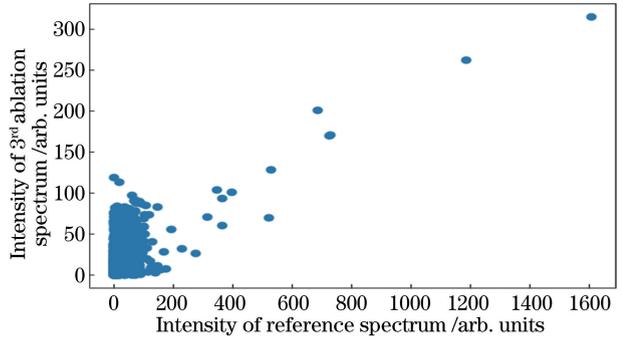


图 9 基体参考光谱与烧蚀第 3 次采集光谱的关联分析结果
Fig. 9 Correlation analysis results of matrix reference spectrum and 3rd ablation spectrum collected

性分布, 大多数的光谱数据点聚集在一起, 说明光谱数据不仅包含少量信息丰富的光谱点, 还包含大量的噪声数据点。由于光谱噪声数据点与有效光谱数据点具有不同的分布特征, 则可以将噪声数据点聚类成一个簇, 为此选用恰当的聚类方法可以从大量数据中选取远离噪声中心的孤立点, 这些孤立点包含足量特征谱线的有效信息。

DBSCAN 算法是密度聚类中经典的算法之一, 该算法以数据密度的层次来分析样本间的可连接性, 不需要事先指定簇的划分个数, 但需要给定两个选取参数, 即邻域半径 (E_{ps}) 和密度域值 (M_{ints}) 来

描述样本分布的紧密度。DBSCAN 算法是以相似程度为基础, 将分析的数据划分为若干个簇, 使同一类簇中数据间的相似度尽可能大, 不同簇之间的差异尽可能大。此外, DBSCAN 算法具有对聚类初值的设定不敏感以及可以划分任意形状的簇等优点, 其广泛应用于异常点检测等领域。

DBSCAN 算法的聚类过程如下。

- 1) 将所有数据标记成未访问对象, 从中随机选取一个没有被访问的样本数据, 遍历距离小于邻域半径的样本点。
- 2) 计算在 E_{ps} 以内样本点的集合, 如果集合数

量大于密度阈值,将核心对象添加至一个簇中,依次循环遍历其他没有被访问的点。

3) 当在 E_{ps} 以内的集合小于密度阈值,说明该对象是孤立点。随机选取未访问的初值执行步骤 1),直至所有数据集都已被访问。

采用 DBSCAN 算法对光谱数据集进行孤立点

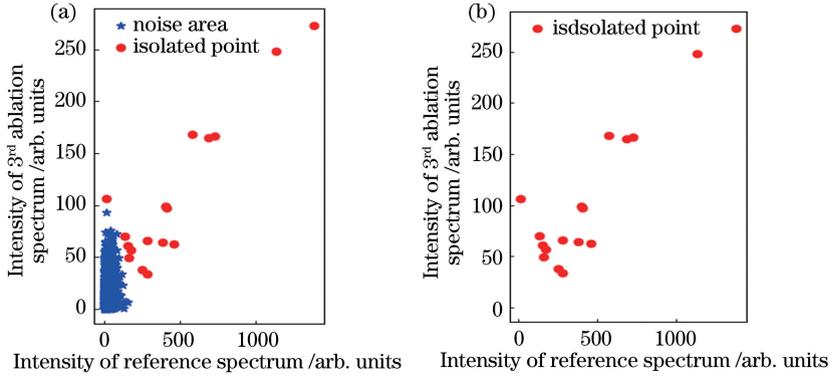


图 10 DBSCAN 算法的聚类结果。(a)噪声区域划分;(b)丰富信息的光谱数据孤立点提取

Fig. 10 Clustering results of DBSCAN algorithm. (a) Noise area division; (b) information-rich spectral data isolated point extraction

从图 10(a)可以看到,采用 DBSCAN 算法可以将大量的噪声数据点聚集在一类,为合理地实现光谱数据的消减提供依据。从图 10(b)可以看到,在众多的光谱信息中,采用孤立点检测的方法可以丢弃大量的干扰数据,进而大幅度减少没有意义的光谱噪声和干扰信息,为此能够保留有效的光谱信息。

4.3 皮尔逊线性相关系数

为了更好地比较每次激光烧蚀的程度,引入皮尔逊线性相关系数。皮尔逊线性相关系数 r 表示两组数据之间的相似程度,并且具有在 $-1 \sim 1$ 范围内的无量纲索引。其中 $r=1$ 表示两组数据的相关性为 100%, $r=0$ 表示无线性相关性, $r=-1$ 表示数据间具有 100% 负相关性。皮尔逊线性相关系数表达式为

$$r = \frac{\sum_{i=1}^I (x_i - X)(y_i - Y)}{\sqrt{\sum_{i=1}^I (x_i - X)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^I (y_i - Y)^2}}, \quad (2)$$

式中: X 为所有 x_i 数据的平均值; Y 为所有 y_i 数据的平均值; I 为数据总维数。

根据 DBSCAN 算法的聚类处理结果,保存具有丰富信息的孤立点光谱数据。采用线性拟合孤立点光谱数据,利用皮尔逊相关系数对其进行数据相关分析。若互相关系数越大,则表明当前烧蚀采集的光谱数据越接近参考光谱数据,这能够反映激光烧蚀样品的层次状态。不同的烧蚀次数下的皮尔逊相关分析结果,如图 11 所示,图例表示在不同的烧蚀

的检测,从而选取具有丰富信息的光谱点。首先需要设置邻域半径和密度阈值参数,如果半径设置越大,则密度阈值越小,覆盖区域就越大,使得光谱数据对噪声的容忍度就越小。根据调参经验,自定义选取参数,即 $x_{Eps} = 20, x_{Minpts} = 5$,聚类结果如图 10 所示。

次数所对应的皮尔逊系数值。

从图 11 可以看到,当激光烧蚀不同层次状态时,根据皮尔逊相关系数的变化和变化率,可以指导和控制激光烧蚀的次数。随着激光烧蚀次数的增加,皮尔逊线性相关系数的变化规律如图 12 所示。

从图 12 可以看到,随着激光烧蚀次数的增加,皮尔逊系数的变化值逐渐增加至平稳,说明激光逐步烧蚀基体,皮尔逊系数的变化率呈先大幅度上升后下降至平稳。当激光烧蚀三次后,皮尔逊系数的变化率达到上升幅度的最大值,此时皮尔逊系数的变化值超过中间值(0.5),即此时已达到激光烧蚀临界层次的状态。为了避免过度损伤基体,应在此时停止激光清洗,即激光清洗的最佳烧蚀次数为三次。在实际的应用中,可以将皮尔逊系数变化率的最大值作为判断清洗状态的临界值,从而指导自动清洗的过程。

4.4 形貌分析

当能量密度为 4.076 J/cm^2 时,采用 SEM 来观察前三次激光烧蚀碳纤维材料的表面形貌,如图 13 所示。

从图 13(a)可以看到,第一次激光烧蚀的过程中,激光束的能量不是均匀分布的,光束轮廓近似呈高斯分布,因此激光束的中心位置清洗的深度比边缘位置更深。从图 13(b)可以看到,材料表面膜层有明显的破损现象,但其区域内仍保留大量的表面

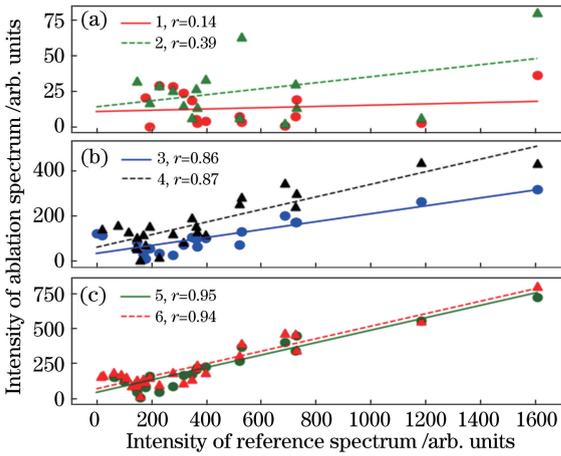


图 11 不同烧蚀次数下的皮尔逊相关性分析结果。

(a) 1次和2次;(b) 3次和4次;(c) 5次和6次

Fig. 11 Pearson correlation analysis results under different ablation times. (a) 1 time and 2 times; (b) 3 times and 4 times; (c) 5 times and 6 times

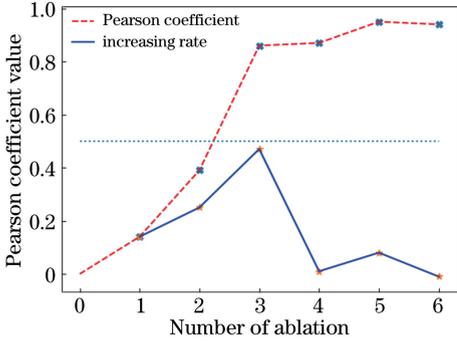


图 12 不同激光烧蚀次数下皮尔逊系数的变化趋势

Fig. 12 Changing trend of Pearson coefficient under different laser ablation times

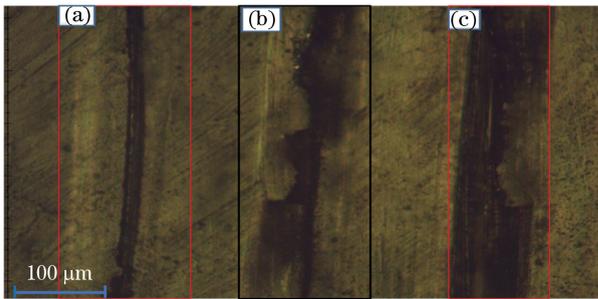


图 13 不同次数烧蚀碳纤维材料的表面形貌。

(a) 1次;(b) 2次;(c) 3次

Fig. 13 Surface morphology of carbon fiber material after different times of ablation. (a) 1 time; (b) 2 times; (c) 3 times

膜层,故激光光斑作用在基体碳纤维的数量较少,无法产生具有基体特征谱线信息的等离子体发射光。从图 13(c)可以看到,此时激光已烧蚀到基体表面上,可以明显观察到明亮的碳纤维条纹,故此时应停

止激光清洗,避免过度损伤基体。该形貌分析进一步验证上述清洗阈值判断的合理性。

5 结 论

结合 LIBS 技术设计激光清洗在线监测系统,该系统由耦合扫描振镜和光谱仪等组成,改变 LIBS 用以监测单点式静态清洗的研究现状,为工程上监测大幅度区域的激光清洗提供参考价值。该系统所使用的激光器为激光清洗领域应用最广泛的光纤激光器,具有广泛的应用价值。实验探究 LIBS 谱线随激光能量密度的变化规律,确定能量密度阈值为 4.076 J/cm^2 。采用均值平滑去除背景的方法可以处理包络状连续背景,采用 DBSCAN 算法可以有效地实现噪声点和有效光谱数据的分离。结合皮尔逊相关系数分析法,可以有效地评判激光清洗的效果,确定激光清洗的最佳烧蚀次数为三次。使用 SEM 来分析激光清洗碳纤维的表面形貌特征,进一步证实监测效果评判依据的有效性。实验结果为激光清洗效果的自动优化控制提供一个有效的方案。

参 考 文 献

- [1] Xie Y F, Liu H W, Hu Y X. Determining process parameters for laser derusting of ship steel plates[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(4): 0403008. 解宇飞, 刘洪伟, 胡永祥. 船舶板材激光除锈工艺参数确定方法研究[J]. 中国激光, 2016, 43(4): 0403008.
- [2] Chen Y M, Zhou L Z, Yan F, et al. Mechanism and quality evaluation of laser cleaning of aluminum alloy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(12): 1202005. 陈一鸣, 周龙早, 闫飞, 等. 铝合金激光清洗机理与质量评估[J]. 中国激光, 2017, 44(12): 1202005.
- [3] Xing H N, Ran H L, Zhao H F, et al. Development and application of laser cleaning technology [J]. Cleaning World, 2018, 34(5): 23-31. 邢宏楠, 冉合利, 赵慧峰, 等. 激光清洗技术发展及应用[J]. 清洗世界, 2018, 34(5): 23-31.
- [4] Mahmood H, Tripathi M, Pugno N, et al. Enhancement of interfacial adhesion in glass fiber/epoxy composites by electrophoretic deposition of graphene oxide on glass fibers [J]. Composites Science and Technology, 2016, 126: 149-157.
- [5] Jia B S, Tang H P, Su C Z, et al. Removal of surface coating of resin matrix composites by pulsed laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(12): 1202010. 贾宝申, 唐洪平, 苏春洲, 等. 脉冲激光去除树脂基

- 复合材料表面涂层[J]. 中国激光, 2019, 46(12): 1202010.
- [6] Governado-Mitre I, Prieto A C, Zafropulos V, et al. On-line monitoring of laser cleaning of limestone by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence [J]. Applied Spectroscopy, 1997, 51(8): 1125-1129.
- [7] Klein S, Hildenhagen J, Dickmann K, et al. LIBS-spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass [J]. Journal of Cultural Heritage, 2000, 1: S287-S292.
- [8] Mateo M P, Cvrtnickova T, Fernandez E, et al. Laser cleaning of varnishes and contaminants on brass [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(10): 5579-5583.
- [9] Majewski M S, Kelley C, Hassan W, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for contamination removal on engine-run thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(19): 4614-4619.
- [10] Chen L, Deng G L, Feng G Y, et al. Study on the mechanism of laser paint removal based on LIBS and time resolved characteristic signal [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(2): 367-371.
陈林, 邓国亮, 冯国英, 等. 基于 LIBS 及时间分辨特征峰的激光除漆机理研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(2): 367-371.
- [11] Yao H B, Yu W L, Li Y R, et al. Analysis of laser cleaning of iron in air based on characteristics of plasma spectra [J]. Acta Photonica Sinica, 2013, 42(11): 1295-1299.
姚红兵, 于文龙, 李亚茹, 等. 基于等离子体光谱特征的空气中激光铁块清洗的研究 [J]. 光子学报, 2013, 42(11): 1295-1299.
- [12] Tong Y Q, Zhang Y K, Yao H B, et al. Plasma spectral analysis of laser cleaning process in air [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(9): 2542-2545.
佟艳群, 张永康, 姚红兵, 等. 空气中激光清洗过程的等离子体光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(9): 2542-2545.
- [13] Tong Y Q, Zhang Y K, Yao H B, et al. Real-time monitoring system for laser derusting based on plasma intensity [J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(10): 1003009.
佟艳群, 张永康, 姚红兵, 等. 基于等离子体光强信号的激光除锈实时监测系统 [J]. 中国激光, 2011, 38(10): 1003009.
- [14] Tong Y Q, Zhang A, Fu Y H, et al. Research on on-line detection of plasma spectroscopy in laser cleaning of the carbon fiber reinforced polymer [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(8): 2388-2394.
佟艳群, 张昂, 符永宏, 等. 碳纤维复合材料的激光清洗等离子体光谱在线检测研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(8): 2388-2394.
- [15] Lei Z L, Sun H R, Chen Y B, et al. Elimination of rusting layer from high-strength steel surface using different laser cleaning methods [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(7): 0702003.
雷正龙, 孙浩然, 陈彦宾, 等. 不同激光清洗方法对高强钢表面锈蚀层的去除研究 [J]. 中国激光, 2019, 46(7): 0702003.