

引用格式: LIU Xuyang, ZHANG Dacheng, FENG Zhongqi, et al. Discrimination of Aviation Alloy by Remote Laser-induced Breakdown Spectroscopy Technology[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10):1030003

刘旭阳, 张大成, 冯中琦, 等. 基于远程激光诱导击穿光谱技术的航空合金鉴别[J]. 光子学报, 2021, 50(10):1030003

基于远程激光诱导击穿光谱技术的航空合金鉴别

刘旭阳¹, 张大成¹, 冯中琦¹, 丁捷¹, 杨润强¹, 孙思佳¹,
王柯俭¹, 朱江峰¹, 魏志义²

(1 西安电子科技大学 物理与光电工程学院, 西安 710071)

(2 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

摘要: 将远程激光诱导击穿光谱技术应用于航空合金原材料的原位在线分析, 可为航空工业生产在线监控提供新方法。研制了一套基于光纤光谱仪的 1~30 m 可连续调焦的远程共轴激光诱导击穿光谱装置。利用该装置在 4 m 外对 6 种未经处理的不同牌号航空合金样品进行激光诱导击穿光谱测量, 通过选取 6 条特征谱线, 结合 K 最近邻算法对光谱进行分析鉴别。实验结果表明, 在同一靶点, 当激光脉冲累计数为 10 时, 分类正确率为 98%; 当脉冲累计数大于 20 时, 分类正确率达到 100%。研究结果可为工业生产现场开展金属原材料的远程快速准确分类检测提供参考。

关键词: 遥感; 激光诱导击穿光谱; K 最近邻; 航空合金; 共轴

中图分类号: O433.54; TG146.23 文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20215010.1030003

Discrimination of Aviation Alloy by Remote Laser-induced Breakdown Spectroscopy Technology

LIU Xuyang¹, ZHANG Dacheng¹, FENG Zhongqi¹, DING Jie¹, YANG Runqiang¹,
SUN Sijia¹, WANG Kejian¹, ZHU Jiangfeng¹, WEI Zhiyi²

(1 School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(2 Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: The remote Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technology can be applied to analysis of aviation alloy raw materials in-situ. It provides a new method for online monitoring of aviation industry production. In this work, a coaxial remote LIBS device based on fiber optic spectrometer is developed, and its focus distance can be adjusted from 1 to 30 m continuously. Using the remote LIBS, 6 raw aviation alloy samples with different brands were measured at the distance of 4 m. Then 6 characteristic spectral lines were selected for spectral analysis with K-Nearest Neighbor (KNN) algorithm. The experimental results show that the accuracy of discrimination rate can be up to 98% when the 10 laser pulses deposited on the same ablation point. The accuracy of discrimination rate can be improved to 100% when more than 20 laser pulses deposited on same ablation point. This work can help to discriminate raw materials rapidly and accurately in industrial production site with a remote distance.

Key words: Remote sensing; Laser-induced breakdown spectroscopy; K-nearest neighbor; Aviation

基金项目: 国家自然科学基金(No. U2032136), 陕西省自然科学基金基础研究计划(No.2019JCW-03), 兰州重离子加速器国家实验室用户项目

第一作者: 刘旭阳(1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为激光光谱。Email: xyLiu_2@stu.xidian.edu.cn

导师(通讯作者): 张大成(1981—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为激光光谱与激光技术。Email: dch.zhang@xidian.edu.cn

收稿日期: 2021-04-22; 录用日期: 2021-06-08

<http://www.photon.ac.cn>

alloy; Coaxial

OCIS Codes: 300.6365; 240.6490; 200.4560

0 引言

航空合金因为具有良好的抗腐蚀性、较高的比强度、无磁性和良好的韧性等,在航天、航空、低温超导、磁悬浮列车、船舶和医疗等领域有着重要的应用^[1]。不同牌号的航空合金其物理性质有较大的差异,实际使用中需要严格区分。如果在生产中发生原材料的混淆会造成严重危害。因此,发展工业生产现场的航空合金实时分类鉴别技术对于提高生产效率、控制产品质量、提升产品的良品率等具有重要意义。

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是一种利用纯光学方法实现远程、实时测量的物质检测技术。其原理是利用高能量脉冲激光聚焦在样品表面诱导产生等离子体,再通过透镜或望远镜等光学系统远程对等离子体光谱进行收集、分析,从而获得物质内的元素组成成分。由于LIBS技术具有较高灵敏度、可多元素同时探测、激光烧蚀损伤较小等特点,因此,被认为是工业^[2]、深海^[3]、核环境^[4]、深空^[5-6]和爆炸物^[7-9]等极端环境下物质成分分析的未来之星。不同牌号的合金等原材料,外表特征完全相同,主量元素基本一致,仅仅是微量元素含量不同,直接使用LIBS定量测量微量元素含量对于测量的准确性和重复性有非常高的要求,且无法获得100%的鉴别正确率^[10]。将机器学习算法应用于LIBS光谱分析可以识别光谱中多种谱线的微小差别,进而获得非常高的分类正确率^[11,12]。2004年,西班牙的HUDSON S W等设计了一个远程开放式LIBS系统实时监测钢液中Cr、Ni元素的浓度变化,在7.5 m远处,Cr的检测限为 1.190×10^{-6} ,Ni的检测限为 540×10^{-6} ^[13]。2014年,日本原子能机构将LIBS技术应用于核燃料的回收,对Gd元素的检测限低于 40×10^{-6} ^[14]。2018年,印度的KALAM S等使用LIBS技术结合主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)算法对6.5 m远处的合金进行分析,当选择前三个主成分进行分类时,分类正确率为92%^[15]。2020年,韩国的KIM E等利用基于预聚类的回归算法对金属废料光谱进行分类,与传统的回归方法相比,该方法可以降低主元素浓度估算的均方根误差,与偏最小二乘(Partial Least Squares, PLS)算法相比,分类准确率有明显的提高,达到了96.68%^[16]。国内在光谱分析算法方面开展了较多的工作。2014年,西北大学梁龙等使用LIBS-SVM技术对钢材进行分类,该方法能够对模糊数据进行识别,最终获得了85%的分类正确率^[17]。2019年,清华大学詹浏洋等在实验室对4种不同的铝合金进行测量,利用随机森林算法对光谱进行分类,分类正确率达到98.45%^[19]。2019年,山东大学郭恺琛等利用主成分分析载荷空间距离法筛选出对Al元素最敏感的激光诱导击穿光谱谱线(309.284 nm),并使用该谱线进行矿物质的分类,分类正确率达到92.8%^[20]。

远程LIBS技术在工业生产现场应用已经表现出的巨大潜力,特别是对合金样品的检测分析已有广泛的应用。但国内在生产条件下的远程LIBS系统研制方面的工作报道相对较少。2018年,中国科学院沈阳自动化研究所孙兰香团队研制了一套在工业生产中可以在线对金属进行检测的远程开放式LIBS系统,该系统可对铝水中的各元素进行定量分析,各元素的相对标准偏差小于3%^[18]。西安电子科技大学的张大成团队2018年报道了一款探测距离可达25 m的非共轴远程LIBS系统,并将其应用于铝合金中的Pb、Fe、Ni等微量元素的测量工作,部分元素检出限可低于 50×10^{-6} ^[21]。

针对航空合金在线快速准确分类,利用实验室自行研制的台式LIBS系统结合机器学习算法,在实验室台式LIBS装置上实现了对航空合金100%的分类鉴别^[22]。本文针对工业生产现场开展不同距离下靶材料实时原位检测的需求,研制了激光发射与光谱信号收集共轴传输的远程LIBS系统。该系统可在1~30 m范围内连续调焦,实现对不同距离目标的快速测量。利用该装置,开展了4 m外进行航空合金的检测与分类实验测量,并结合K最近邻(KNN)算法对不同牌号的航空合金光谱进行分析。

1 实验装置

实验装置如图1,激光光源为Nd:YAG固体激光器(Dawa-300,镭宝光电),输出激光波长为1 064 nm,重复频率为10 Hz(1~10 Hz可调),激光脉宽为6 ns,最大能量为300 mJ。激光脉冲经过一个三透镜系统,可实现1~30 m连续变焦。激光脉冲经三透镜系统调焦后,经过一块安装在光谱收集望远镜轴心的反射镜,实

现激光束与光谱收集望远镜的光路共轴传输。等离子体光谱收集采用口径为220 mm的施密特-卡塞格林反射式望远镜。等离子体光谱分析采用了一台六通道光纤光谱仪(AvaSpec Multi-Channel, Avantes),可覆盖220~880 nm的测量范围,光谱分辨率为0.08~0.11 nm,积分时间为2 ms。根据航空合金的特点,重点对250~550 nm的光谱进行了测量与分析。为减少等离子体连续辐射的干扰,实验使用数字信号延迟发生器(DG645, Stanford Research Systems)触发激光器和光谱仪,并优化激光脉冲与光谱仪信号采集间的最佳延迟时间为500 ns。实验中样品放置在距离系统4 m远处进行测量。

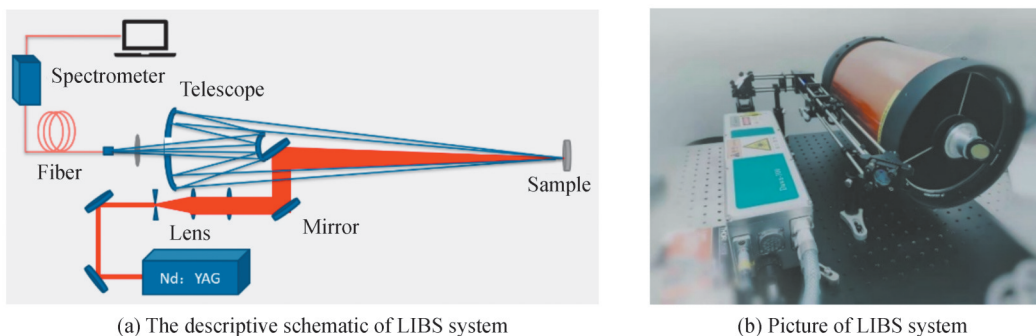


图1 实验装置
Fig.1 Experimental setup

实验测量的样品为6种不同牌号的航空合金:TC4、TC11、TC17、GH4169、42CrMo和A100。由于在工业生产环境下,在线实时检测样品时无法对样品进行预处理,也可能无法对样品进行主动控制,为模拟工业生产现场应用,不对样品进行任何预处理,不主动控制样品运动。图2为本次测量所使用的6种航空合金样品,从图上可以看出样品表面有较严重的氧化,存在油污等杂质。在相同的实验条件下,在每种样品表面的不同位置,按照10个激光脉冲,20个激光脉冲,100个激光脉冲的平均结果各测得100组光谱数据,共得到1800组光谱数据。

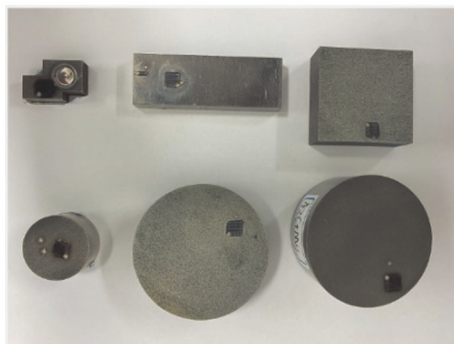


图2 未经处理的样品照片
Fig.2 Appearance of alloy samples

2 研究方法

图3是实验室在4 m远处测量到的100次脉冲下6种航空合金的LIBS光谱图,由图上可以看出TC4、TC11和TC17三种样品的谱线形貌非常相似,同时A100和42CrMo两种样品的LIBS谱线形貌也非常相似。因此,难以对这6种航空合金直接通过谱线进行快速准确的区分。为此,采用有监督的机器学习算法,K最近邻算法(K-nearest Neighbor, KNN)来对6种航空合金进行分类。

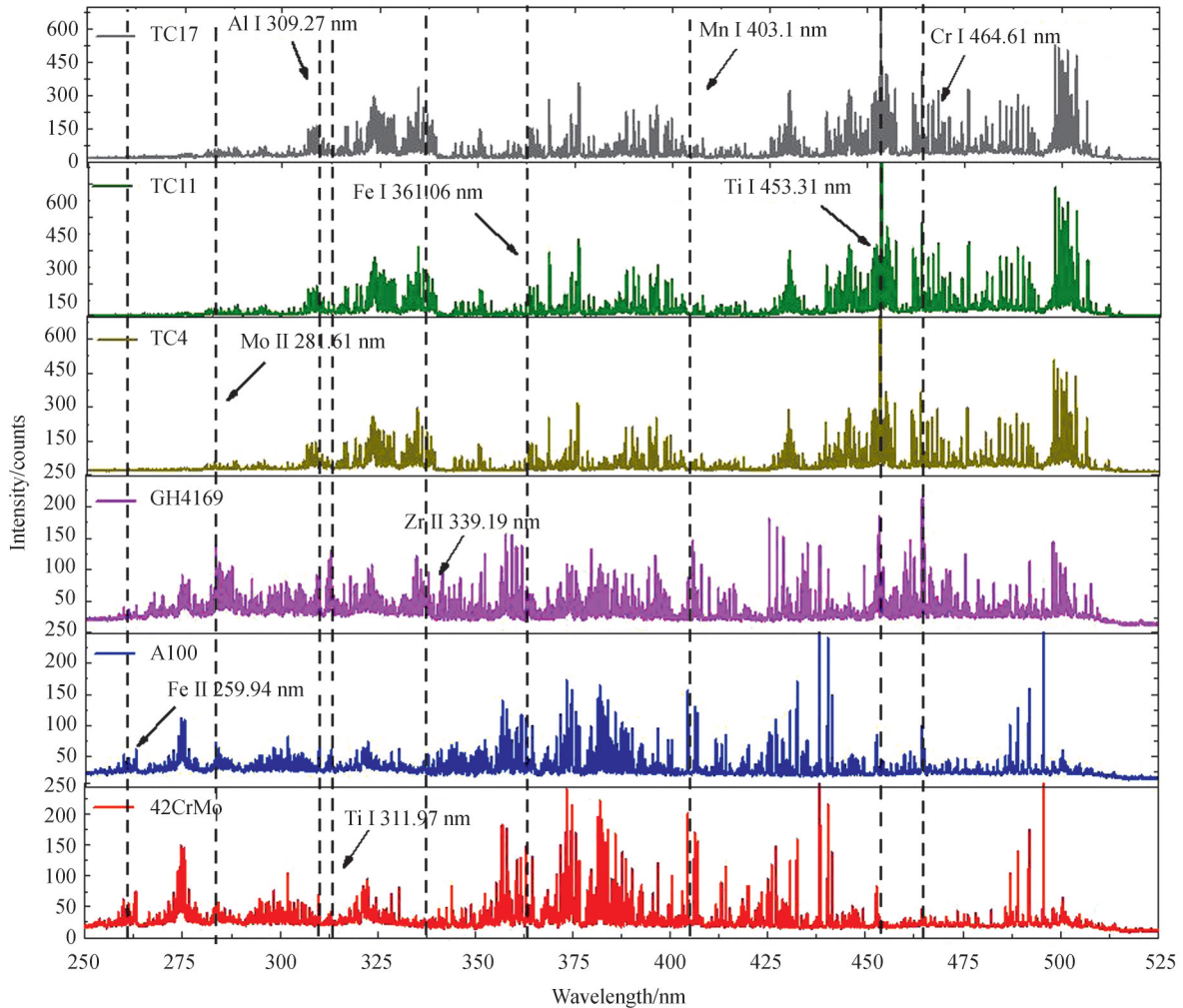


图3 100个脉冲下6种航空合金光谱图
Fig.3 100 pulses spectra of six kinds of aviation alloys

2.1 K最邻近分类算法

LIBS光谱是一种较为复杂的发射光谱,包含了靶样中大部分物质成分的光谱信息。成分相近的合金LIBS光谱,谱线非常丰富,难以直观准确地识别其差异,因此,使用K最近邻算法对航空合金光谱数据进行分类。K最近邻分析算法,是一种有监督的机器学习算法^[23]。该算法的原理是找到距离待分类点最近的预定义数量的训练样本,并从中预测标签。样本数可以是用户定义的常数K,也可以根据点的局部密度而变化(基于半径的邻居学习)。该方法分类时,通常选用标准的欧几里得距离作为度量标准。K最近邻算法具有简单、易于理解、易于实现、正确率高、不需要建立模型等优点,并且具有较高的分类稳定性,特别适合用于对稀有事件进行分类和处理多分类问题,因此,相比于常用的SVM算法、CNN算法等更具优势。

2.2 基于K最近邻算法的航空合金分类

在对LIBS光谱进行分类时,需要在大量的信息中提取出有效信息并降低计算量。航空合金具有明确的组成成分,可以选择不同合金中差别显著的元素特征谱线作为KNN算法的输入数据,简化计算过程和提高分类运算速度。根据前期测试,对于航空合金,6根特征谱线即可获得最高的分类正确率。此外,为提高分类准确率,还需要避免所选谱线受其他谱线干扰、出现饱和、强度过低等问题。综上,选取了表1所列的航空合金中具有代表性的6条特征谱线作为输入数据进行分类。

在使用K最近邻算法对样本进行分类时,K值的选择以及距离的计算方式是影响分类准确率的重要因素。在对K值进行选取时,K值选取太小,分类结果易受噪声点影响,导致分类正确率下降;K值选取太大,分类时又可能包含太多的其它类别的点,从而使得数据的边界不明显,导致分类正确率下降,因此K值的选

表1 特征谱线的选取
Table 1 Selection of characteristic lines

Element	Wavelength/nm
Al I	309.27
Mo II	281.61
Zr II	339.19
Fe II	259.94
Si I	288.15
Ti I	311.97

取至关重要。交叉验证是选取参数以及评价分类准确率的重要因素。本文选择多折交叉验证的方法对100个脉冲得到的光谱所训练出来的模型进行评估,选取了折数为10、6、3,即将总样本划分为10个,6个,3个交叉验证组,每组的样本数量相同,分别计算了在不同K值下的验证结果,如图4。

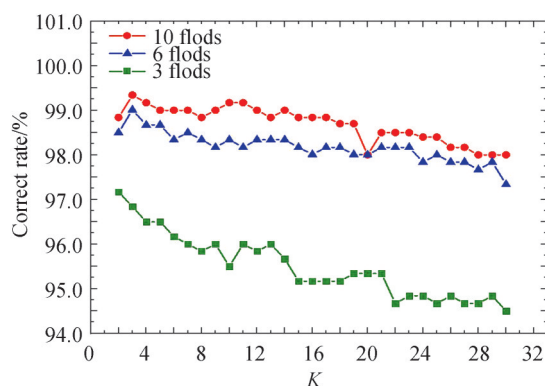


图4 交叉验证正确率曲线
Fig.4 The curves of error rate by cross-validation

由图可知,首先在3折时对模型进行评估,发现当将待分类样品分为3个交叉验证组时,模型的分类正确率较低。为了得到较高的分类正确率,选取6折和10折对模型进行评估,在6折与10折时,当K=3时模型具有较高的分类正确率,且均高于99%。因此,在分类时选取K=3,同时选取最常用的欧几里得距离作为度量标准。为了进一步提高分类的准确率,对算法进行优化,在分类时引入距离为权重,即在处理数据时,并不是对这K个数据简单的求平均,而是加权平均,最终通过将每一项的值乘以对应权重,然后将结果累加,在求出总和后,除以所有权重之和进行分类。为了得到更高的分类正确率,使训练集的样本量最大,将每种样品测量得到的光谱按照9:1的比例随机分为训练集与测试集,然后按照上述KNN计算过程进行分类计算。图5为100个激光脉冲烧蚀得到的航空合金分类结果,可以看出6种合金的分类正确率均达到了100%。

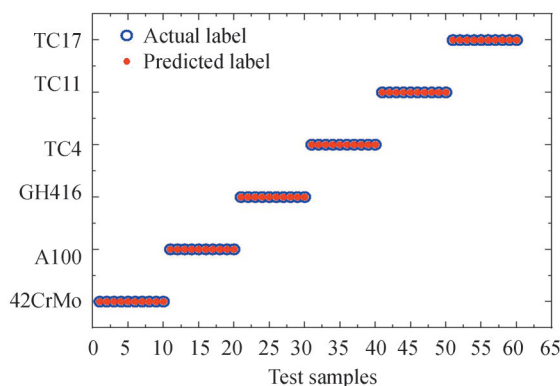


图5 分类正确率
Fig.5 The classification accuracy

2.3 样品表面杂质对于分类结果的影响

尽管利用100个激光脉冲累积测量可以得到100%的分类正确率,但是其测量时间过长。为了满足工业现场实时检测需求,减少对于样品的损伤和提高检测速度,需要在少脉冲下达到尽可能高的分类正确率。但激光脉冲过少,测量结果可能受到样品表面氧化层杂质的影响。为此,以10个激光脉冲为一组累积一张光谱,分别测量了在同一靶点连续测量多组激光脉冲累积烧蚀后的合金分类结果比较。图6(a)为第1~10个激光脉冲烧蚀累积得到的光谱分析结果,图6(b)为第11~20个激光脉冲烧蚀累积得到的光谱分析结果。第1~10个脉冲收集到的光谱得到了98%的分类正确率,第11~20个脉冲收集到的光谱得到了100%的分类正确率。

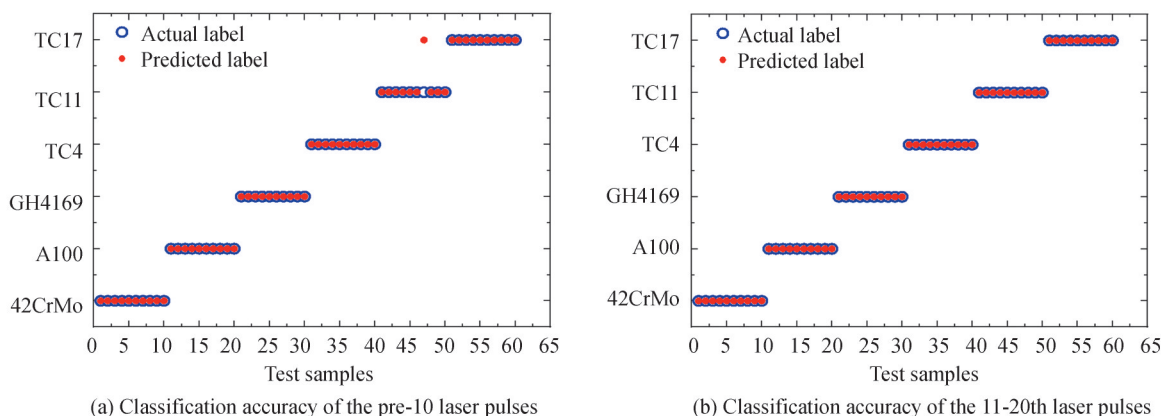


图6 不同脉冲数下分类结果
Fig.6 Classification results under different pulse numbers

为了分析不同激光脉冲数累积烧蚀对谱线信号的影响,实验选取了KMM分类时所用的两条谱线,并从其他波段随机选取了样品中的一条Ni元素谱线,分析比较了这三条特征谱线(如表2)的强度随累积激光脉冲数的变化趋势,如图7。从图7可知,随着激光脉冲数的增加,这两种样品中的三根特征元素谱线强度均呈现出先快速上升、后趋于稳定的特点。这是由于样品在测试前未经过任何处理,表面存在氧化物、油污等杂

表2 样品与特征谱线的选取
Table 2 Selection of characteristic lines and sample

Sample	Element	Wavelength/nm
TC4	Al I	309.27
TC11	Ti I	311.97
GH4169	Ni I	464.8

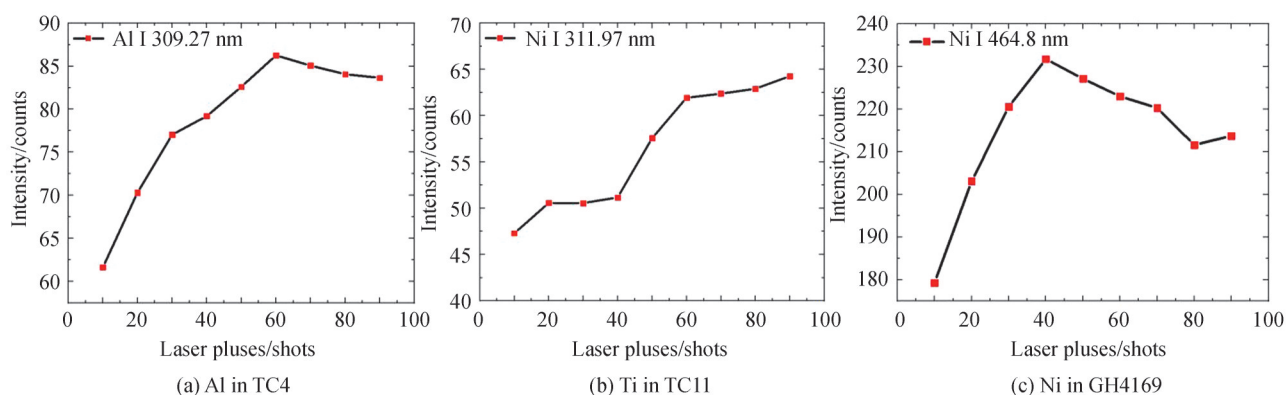


图7 谱线强度随脉冲数变化曲线
Fig.7 Variation curve of spectral line intensity with pulse number

质,导致初始激光脉冲未能有效作用在靶样品材料中,而只是作用在样品表面杂质上,因此,收集到的光谱包含杂质的光谱。随着累积激光脉冲数的增加,样品表面的杂质被激光脉冲清洁掉,后续激光脉冲逐渐与样品基体相互作用,样品中所含元素谱线强度增加,直至样品表面杂质被完全清理,激光充分与基体材料相互作用,谱线强度趋于稳定。因此,图6(a)所得到光谱分类的正确率正是受到了表面杂质的影响,当激光脉冲数累积达到10个时,样品表面的杂质被激光脉冲部分清除,在第11~20个激光脉冲烧蚀后得到了100%的分类正确率。可见,在工业生产中,采用10个激光脉冲进行预烧蚀可有效清除样品表面杂质,并获得高的LIBS光谱信号与分类正确率。

3 结论

本文研制了一套激光传输光路与等离子体光谱收集光路共轴的远程LIBS系统,可以实现在工业生产现场进行不同距离下靶样品的实时测量分析。利用该共轴远程LIBS系统开展了针对航空合金的工业原材料远程测量分类研究。结合K最近邻算法,对未预先进行表面打磨处理的航空合金的分类,利用远程LIBS技术获得100%的识别正确率。对未经任何预处理的航空合金原材料,利用初始10个激光脉冲累积测量得到的光谱分类正确率只有98%,而当激光脉冲累积数超过20时,分类正确率可以达到100%。通过对比不同激光脉冲累积烧蚀的LIBS光谱强度发现,明样品表面存在的杂质会影响到分类的正确率,利用10个激光脉冲作为预脉冲烧蚀清洁样品表面后,再进行LIBS光谱测量,即可获得100%的分类正确率。本实验为航空工业生产现场原材料鉴别提供了一种有效方法,可为提高生产效率和品控管理提供帮助。

参考文献

- [1] SARMA J, KUMAR R, SAHOO A, et al. Enhancement of material properties of titanium alloys through heat treatment process: A brief review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 23(3):561-564.
- [2] BOUÉ F. Laser-induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: Rapid analysis of segregation and decarburization[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(10):1122-1129.
- [3] SONG Jiaojian, TIAN Ye, LU Yuan, et al. Comparative investigation of underwater-LIBS using 532 and 1 064 nm lasers [J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2014, 34(11):3104-3108.
- [4] ZHENG H, YUEH F Y, MILLER T, et al. Analysis of plutonium oxide surrogate residue using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(9):968-974.
- [5] PEREZ R, NEWELL R, ROBINSON S, et al. In the supercam instrument on the NASA Mars 2020 mission: optical design and performance[M]. *International Conference on Space Optics*, Chania:Greece, 2018.
- [6] ANDERSON A, MUKUNDAN H, MCINROY R, et al. In combined LIBS-Raman for remote detection and characterization of biological samples[M]. *Imaging, Manipulation, & Analysis of Biomolecules, Cells, & Tissues XIII*, America: California, 2015.
- [7] DE LUCIA F C, GOTTFRIED J L, MUNSON C A, et al. Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of explosives: Initial study towards improved discrimination[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12):1399-1404.
- [8] FISCHBACH T, ALEKSEJEV V, DUSCHEK F, et al. Standoff detection of chemical and biological substances using laser induced fluorescence technique[C]. *9th Future Security: Security Research Conference*, 2014.
- [9] FRANK C, DE L, JENNIFER L, et al. Classification of explosive residues on organic substrates using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(7):B83-B92.
- [10] FERRI C, HERN O, JMODROIU R. An experimental comparison of performance measures for classification[J]. *Pattern Recognition Letters*, 2009, 30(1): 27-38.
- [11] ZHANG Tianlong, TANG Hongsheng, LI Hua. Chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Chemometrics*, 2018, 32(11): S0584854707003527.
- [12] WANG Qianqian, HUANG Zhiwen, LIU Kai, et al. Classification of plastics with laser-induced breakdown spectroscopy based on principal component analysis and artificial neural network model[J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2012, 32(12): 3179-3182.
王茜茜,黄志文,刘凯,等.基于主成分分析和人工神经网络的激光诱导击穿光谱塑料分类识别方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(12):3179-3182.
- [13] HUDSON S W, CRAPARO J, DE S, et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in molten metal processing[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, 48(1): 2731-2742.
- [14] TAMPO M, MIYABE M, AKAOKA K, et al. Enhancement of intensity in microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy for remote analysis of nuclear fuel recycling[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(5):

- 886-892.
- [15] KALAM S, AJMATHULLARAO S. Discrimination of bimetallic alloy targets using femtosecond filament-induced breakdown spectroscopy in standoff mode[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(15): 3465-3468.
- [16] KIM E, KIM Y, SRIVASTAVA E, et al. Soft classification scheme with pre-cluster-based regression for identification of same-base alloys using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2020, 203(1): 104072.
- [17] LIANG Long, ZHANG Tianlong, WANG Kang, et al. Classification of steel materials by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with support vector machines[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(4): 544-552.
- [18] XIN Yong, LI Yang, LI Wei, et al. In-situ analysis of molten aluminum by laser-induced breakdown spectroscopy system [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(8): 0847002.
辛勇, 李洋, 李伟, 等. 基于LIBS技术在线监测熔融铝水中的元素成分[J]. *光子学报*, 2018, 47(8): 0847002.
- [19] ZHAN Liuyang, MA Xiaohong, FANG Weiqi, et al. A rapid classification method of aluminum alloy based on laser-induced breakdown spectroscopy and random forest algorithm[J]. *Plasma Science & Technology*, 2019, 21(3): 034018.
- [20] GUO Kaichen, WU Zhongchen, ZHU Xiangping, et al. Mineral element abundance identification based on libs emission line selection by loading space distance of principal component analysis [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(10): 1030002.
郭恺琛, 武中臣, 朱香平, 等. 基于主成分载荷空间距离的LIBS特征谱线选择及矿物元素丰度识别方法研究[J]. *光子学报*, 2019, 48(10): 1030002.
- [21] ZHANG Dacheng, FENG Zhongqi, LI Xiaogang, et al. Quantitative analysis of aluminium alloy with remote laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(8): 0847010.
张大成, 冯中琦, 李小刚, 等. 远程激光诱导击穿光谱定量分析铝合金中的微量元素[J]. *光子学报*, 2018, 47(8): 0847010.
- [22] FENG Zhongqi, ZHANG Dacheng, CUI Minchao, et al. Recognition of aerial alloy grades by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(12): 99-104.
冯中琦, 张大成, 崔敏超, 等. 激光诱导击穿光谱技术识别航空合金牌号[J]. *冶金分析*, 2020, 40(12): 99-104.
- [23] WITTEN I, HFRANK E. *Data mining: practical. machine learning tools and techniques (third edition)* [M]. Beijing: China Machine Press, 2005.