

文章编号:1001-5078(2024)10-1562-07

· 激光应用技术 ·

激光除漆频率对 LIBS 准确性影响研究

杨文锋¹, 王迪升¹, 钱自然², 李绍龙¹, 郑鑫¹

(1. 中国民用航空飞行学院 民机复合材料维修研究中心, 四川 广汉 618307;

2. 西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室, 四川 成都 610031)

摘要:验证激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术在千赫兹级激光条件下检测准确性对 LIBS 技术应用于大区域、高效率激光除漆过程监测具有重要意义。本文采用高频(kHz级)1064 nm 红外脉冲光纤激光器清洗飞机蒙皮漆层,结合能谱仪测试结果及原子光谱数据库数据,研究千赫兹激光对 LIBS 光谱谱峰波长和峰值强度的影响,并验证 LIBS 技术在千赫兹级激光除漆过程中的准确性。结果表明千赫兹谱峰较赫兹谱峰波长位置向蓝光区域偏移,偏移量不大于0.18 nm。380 nm~425 nm 范围内的谱峰完全消失,425 nm~550 nm 范围内的谱峰信噪比下降。能谱仪测试结果与赫兹级 LIBS 光谱协同验证了千赫兹级激光条件下 LIBS 技术检测效果的准确性。表明在大区域、高效率飞机蒙皮激光除漆过程中,LIBS 技术可用于除漆过程监测。本研究可为千赫兹级激光除漆过程 LIBS 监测提供参考。

关键词:激光清洗;高频激光;LIBS;谱峰波长;峰值强度

中图分类号:TN249;TG665 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2024.10.009

Study on the impact of laser paint removal frequency on the accuracy of LIBS

YANG Wen-feng¹, WANG Di-sheng¹, QIAN Zi-ran², LI Shao-long¹, ZHENG Xin¹

(1. Civil Aircraft Composite Material Maintenance Research Center, Civil Aviation Flight University of China,

Guanghan 618307, China; 2. Southwest Jiaotong University, Key Laboratory of Advanced Materials Technology,

Ministry of Education, Chengdu 610031, China)

Abstract: In this paper, the detection accuracy of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technology under kHz laser conditions is verified, which is of great significance for the application of LIBS in the large-area, high-efficiency monitoring of laser paint removal processes. Firstly, a high-frequency (kHz) 1064 nm infrared pulsed fiber laser is used to clean the paint layer on aircraft skin. By integrating results from an energy spectrometer and atomic spectral database data, the impact of kHz lasers on the wavelength positions and the peak intensity of LIBS spectral lines is investigated, and the accuracy of LIBS technology is verified during kHz laser de-painting processes. The results indicate that the wavelength position of the kHz peak is shifted towards the blue-light region compared with that of the Hz peak, with a shift no greater than 0.18 nm. The spectral peaks between 380 nm to 425 nm disappear completely, and the signal-to-noise ratio of peaks within the 425 nm to 550 nm range decreases. The spectrometer test results corroborating with kHz LIBS spectra validate the detection accuracy under kHz laser conditions, demonstrating that LIBS technology can be used for monitoring the laser paint removal process on large aircraft skin areas efficiently. The study pro-

基金项目:德阳市科技重点研发计划项目(No. 2022GZ011);四川省通用航空器维修工程技术研究中心课题项目(No. GAMRC2021 YB07)资助。

作者简介:杨文锋(1979-),男,博士,教授,主要从事激光除漆,LIBS 监测技术的研究。E-mail:ywfcyy@163.com

收稿日期:2024-01-23

vides a reference for LIBS monitoring in kHz laser de-painting processes.

Keywords: laser cleaning; high frequency laser; LIBS; spectral peak wavelength; peak intensity

1 引言

飞机维护通常涉及使用一种结合化学试剂^[1]和物理打磨^[2]的传统方法来去除机身表面的涂漆,这一过程伴随着严重的环境污染、健康风险和高昂成本等诸多弊端。然而,作为一种创新的清洗工艺,激光除漆以其效率高、精度好、环保、智能化和易于控制等诸多优势,有望在未来部分或完全取代这些传统的除漆手段^[3]。随着激光清洗技术的发展以及市场认可度提高,工业对清洗效率、精度及材料保护要求不断提升,在航空、船舶、轨道交通等领域对激光除漆的需求日增^[4-5]。为提高激光清洗效率,需使用千赫兹级激光器,同时需要引入监测设备以确保高精度激光清洗。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术,作为一种前沿的元素分析手段,在元素检测与监测领域崭露头角,其快速、原位及多元素分析能力,受到广泛关注^[6-7]。为了确保元素成分检测的精确性,设计的 LIBS 设备通常采用 1~20 Hz 激光器作为激发源,并利用延时同步技术精细控制等离子体激发、膨胀和衰减过程与光谱仪积分时间的同步性,以实现最佳的谱线采集效果。LIBS 技术因其独有的工作特性及技术优势,被认为是千赫兹级激光清洗过程监控的新选择。

何小勇^[8]、周秀杞^[9]等通过引入火花放电装置并与千赫兹激光相结合,成功增强了 LIBS 谱线的强度,同时延长了等离子体的弛豫时间。董博^[10]等的研究通过采用高重频率激光剥离-火花诱导击穿光谱分析技术,明显降低了铝合金中铬元素的检出限。然而,大多数研究人员仍旧采用赫兹级激光资源来探索 LIBS 在元素检测及信号增强方面的表现,千赫兹级激光在研究中较为少见,目前相关的研究大多停留在技术探索阶段。赫兹级与千赫兹级激光诱导 LIBS 谱线的对比研究较为欠缺,千赫兹级激光频率如何影响 LIBS 光谱的谱峰波长和峰值强度也尚未得到充分研究。要推动 LIBS 技术在千赫兹级激光清洗领域的广泛应用,千赫兹级激光频率对 LIBS 光谱特性的影响显得尤为重要。

红外脉冲光纤激光器因其热影响小、灵活性高、便于操作而在清洗过程中显示出独特的优势。本文选用该激光器执行漆层的清洗工作及等离子体的激

发,并辅以能谱仪(EDS)以及美国国家标准与技术研究院(NIST)的原子光谱数据库(ASD)对采集的 LIBS 光谱进行精确分析。基于前期实验及除漆过程中常用激光参数范围,选定 2~10 kHz 频率进行激光除漆,选定 380~595 nm 范围的光谱进行分析。本文旨在探究千赫兹级激光条件下激光频率对 LIBS 采集效果的影响规律并对比赫兹级与千赫兹级激光源在 LIBS 光谱采集中的差异,进一步针对飞机蒙皮分层可控除漆需求,验证 LIBS 技术在千赫兹级激光清洗过程中的准确性。

2 材料与方法

2.1 材料

研究材料为 Al-Cu-Mg 系 2024-T3 铝合金(厚度约为 2 mm),依照 A320 飞机维修手册要求^[11],对铝合金材料采用阿洛丁阳极氧化处理,并依次喷涂 CA7700 黄绿色环氧底漆(厚度约为 30 μm)及 CA8000 白色聚氨酯面漆(厚度约为 60 μm)。研究材料结构示意图如图 1 所示。

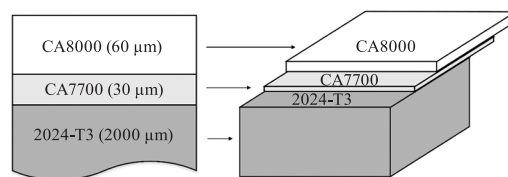


图 1 研究材料结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the structure of the study material

采用光学显微镜(Optical Microscope, OM)采集材料截面相貌,如图 2(a)所示;采用能谱仪(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)测试铝合金、面漆及底漆组成元素,测试结果如图 2(b)、(c)、(d)所示。

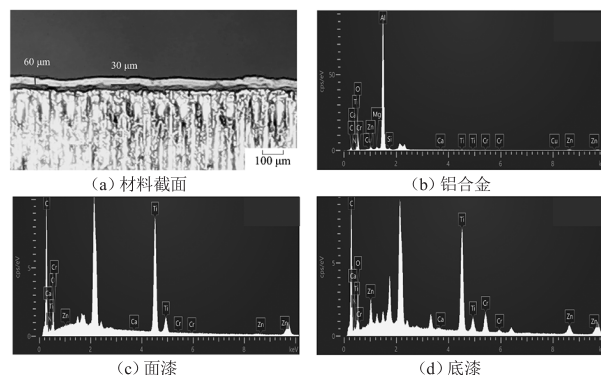


图 2 材料截面及 EDS 测试图

Fig. 2 Material cross-section and EDS test diagram

通过对比铝合金、面漆及底漆的组成元素种类,选择含量差异较大的 Ca、Ti 元素作为判断激光作用区域类别的特征元素,用以研究千赫兹级激光清洗过程中所采集 LIBS 谱线谱峰波长及峰值强度。

2.2 方法

研究设备由激光清洗系统及 LIBS 监测系统组成,装置示意图如图 3 所示,激光清洗系统包括控制计算机、500 W 红外脉冲光纤激光器(波长:1064 nm,功率范围:50 ~ 500 W,频率范围:2 ~ 50 kHz,脉宽:100 ns,光斑直径:677 μm)及二维扫描振镜。LIBS 监测系统包括监测计算机、光纤光谱仪(波长范围:200 ~ 1100 nm,分辨率:0.3 nm,积分时间 1 ms ~ 60 s)及采集镜头(焦距:101 mm)。

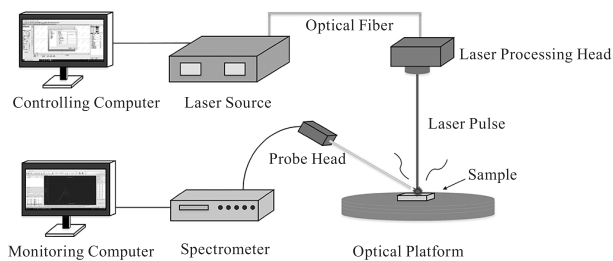


图 3 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setup

采用平行扫描方式对研究材料进行除漆,材料除漆区域为 10 mm \times 10 mm,除漆区域及扫描方式示意图如图 4 所示。为使研究结果更符合千赫兹级激光清洗的需求,在其余参数(积分时间、激光作用时间等)均保持一致的前提下只改变激光频率。采用 3D 光学表面轮廓仪(Sneox 090)观察激光清洗区域表面三维微观形貌,并测量激光烧蚀深度。

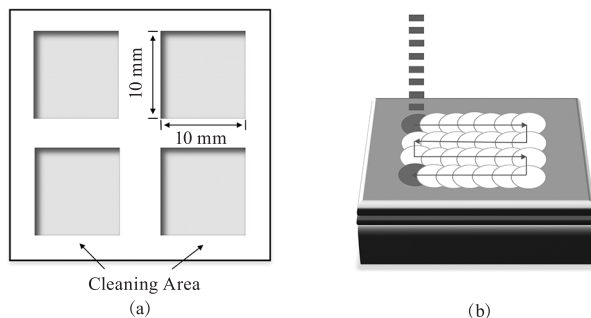


图 4 除漆区域及扫描方式示意图

Fig. 4 Schematic diagram of paint removal area and scanning method

3 结果与讨论

3.1 赫兹级激光脉冲频率对 LIBS 谱线影响

赫兹级激光脉冲频率对 LIBS 谱线影响研究采用 1 Hz、2 Hz、5 Hz 及 10 Hz 频率激光作用于研究材

料,并通过光谱仪对除漆过程中的光谱信息进行解析。赫兹级光源不同频率 LIBS 光谱如图 5 所示。

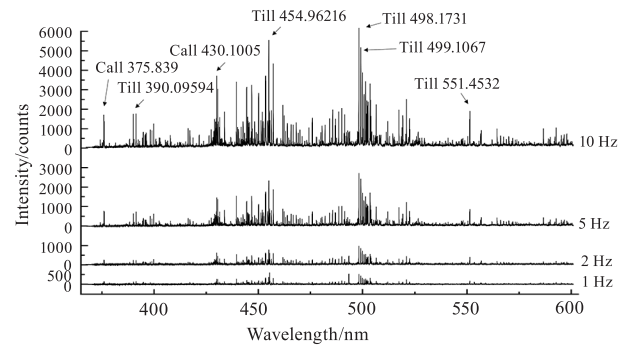


图 5 不同频率赫兹级 LIBS 光谱图

Fig. 5 Spectrograms of LIBS at different frequency Hz levels

LIBS 光谱图中针状峰强度随着频率的提升而升高,但针状峰整体分布趋势、谱峰波长及数量未发生变化。为进一步探究频率对谱峰强度的影响,结合 NIST 数据库、材料成分信息及 LIBS 采集效果,选取谱峰变化明显且能反映激光作用区域类别的 Ca II 375.839、Ti II 390.09594、Ca III 430.1005、Ti II 454.96216、Ti I 498.1731、Ti I 499.1067、Ti I 551.4532 为分析对象。特征元素峰值强度数据如表 1 所示。

表 1 赫兹级光源不同频率特征元素峰值强度数据
Tab. 1 Peak intensity data of characteristic elements at different frequencies of Hz-class light sources

特征元素	特征峰波长 /nm	频率/Hz			
		1	2	5	10
Ca II	375.839	145.89	301.20	780.81	1674.23
Ti II	390.09594	156.38	265.57	643.58	1705.28
Ca III	430.1005	228.29	345.44	1017.00	2194.32
Ti II	454.96216	393.19	773.33	2254.42	5393.50
Ti I	498.1731	536.91	931.37	2656.59	5992.69
Ti I	499.1067	407.44	841.70	2341.73	4981.68
Ti I	551.4532	189.86	390.15	829.34	1773.71

在赫兹级光源条件下,峰值强度同频率成线性相关,不同频率条件下特征峰值强度比值约为激光频率的比值。Cristoforetti G. 等人^[12]的研究证明,等离子体的激发数量会随着材料烧蚀体积的扩大而增加。为探究赫兹级 LIBS 光谱峰值强度同频率成线性相关的原因,采用 3D 光学表面轮廓仪观察赫兹级光源不同频率条件下激光作用区域三维微观形貌,激光作用区域三维微观形貌如图 6 所示。

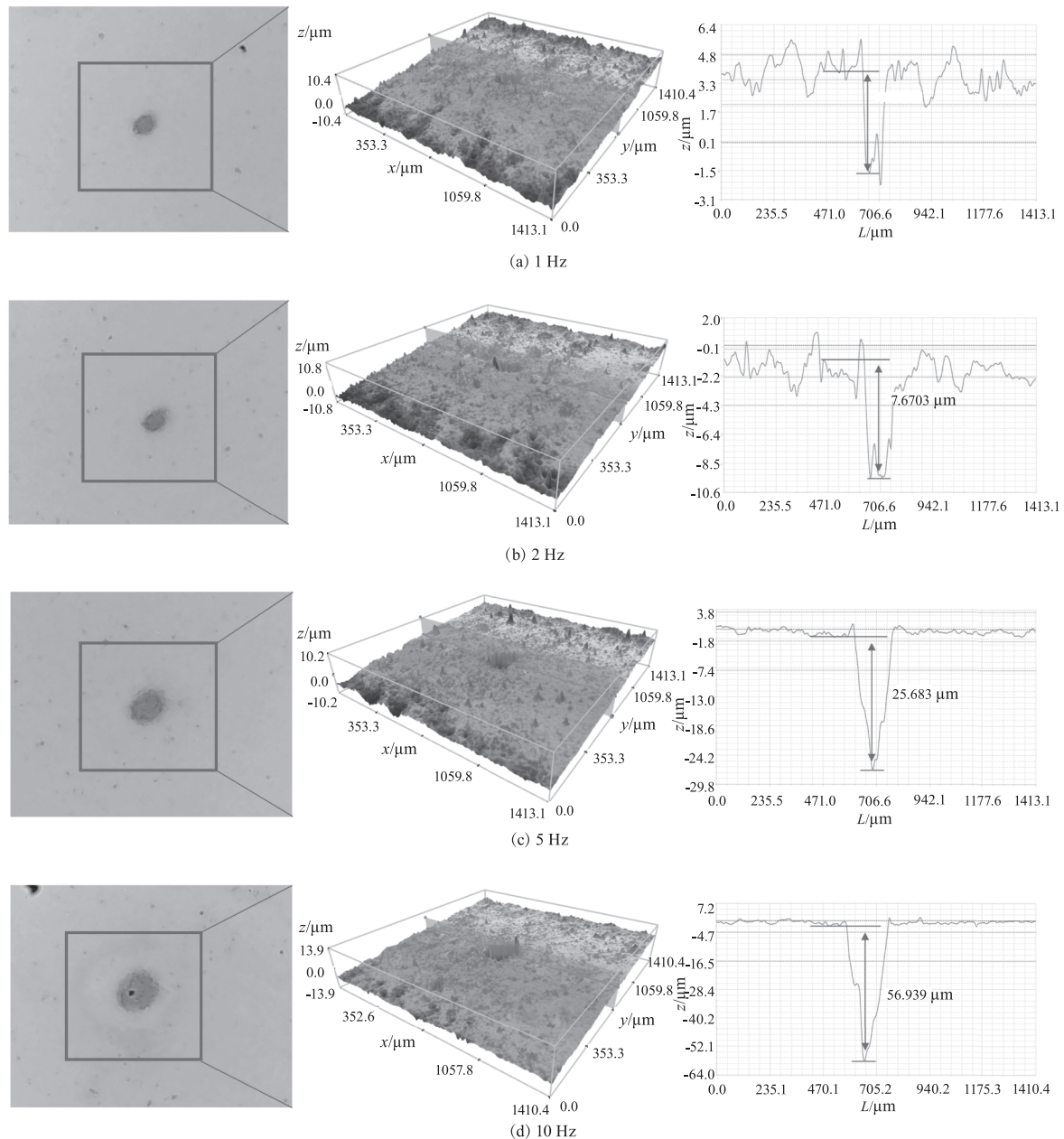


图6 赫兹级激光作用区域三维微观形貌

Fig. 6 Three-dimensional microscopic morphology of the Hz-class laser effect area

漆层烧蚀深度随着激光频率的增加而增大。烧蚀深度的比例大约与激光频率的比值一致。随着烧蚀深度的加深,更多的材料会被移除,相应的等离子体数量也随之增加,而正因为激发了更多的等离子体,LIBS 谱线的针状峰值强度相应地上升,且这种强度的上升大致与激光频率的比值成比例关系。因此,在其他条件不变的情况下,仅通过改变激光的脉冲频率,可以控制等离子体的产生量,并直接影响 LIBS 谱线的峰值强度。

综上所述,在其余参数保持一致,仅改变激光频率条件下,赫兹级光源漆层烧蚀深度同激光频率成

线性变化,由于漆层烧蚀体积增大,激发的等离子体数量增多,使得 LIBS 谱线针状谱峰值强度成比例上升。谱峰波长未发生偏移,即赫兹级激光频率对谱峰波长无影响。

3.2 千赫兹级与赫兹级激光脉冲对 LIBS 谱线影响

为探究千赫兹级与赫兹级激光脉冲 LIBS 谱线间的差异,采用 500 W 红外脉冲光纤激光器对清洗区域进行不同频率(2 ~ 10 kHz)激光清洗,选取 2 kHz、5 kHz 及 10 kHz 条件下 LIBS 光谱同 2 Hz、5 Hz 及 10 Hz 条件下 LIBS 光谱进行对比。选取 Ti I 390.09594 (谱峰 a), Ca III 430.1005 (谱峰 b),

TiII 454.96216 (谱峰 c), TiI 498.1731 (谱峰 d), 589.9291 (谱峰 g) 为分析对象, LIBS 光谱针状峰对比数据如表 2 所示。

表 2 赫兹级与千赫兹级 LIBS 针状峰数据

Tab. 2 Hz-level and kHz-level LIBS pinpoint peak data

谱峰代码	峰值强度/counts					
	2 Hz	2 kHz	5 Hz	5 kHz	10 Hz	10 kHz
a	265.57	无	643.58	无	1705.28	无
b	345.44	2994.02	1017.00	1947.02	2194.32	无
c	773.33	6210.25	2254.42	4059.69	5393.50	90.31
d	931.37	8969.69	2656.59	7044.92	5992.69	405.19
e	841.70	9060.60	2341.73	7276.07	4981.68	444.82
f	390.15	5666.89	829.34	4500.42	1773.71	233.18
g	无	3068.30	246.89	2885.83	433.76	861.51

为确定千赫兹级 LIBS 光谱反映的元素信息的准确性, 以赫兹级谱线为基准, 对比千赫兹级谱峰波长偏移量, 千赫兹级谱峰波长偏移量如表 3 所示。

表 3 谱峰波长偏移量

Tab. 3 Spectral peak wavelength offsets

峰值代码	赫兹级波长/nm	千赫兹级波长/nm	波长偏移量/nm
a	390.08783	无	无
b	430.1005	429.9629	-0.1376
c	454.96216	454.811	-0.15116
d	498.173	498.109	-0.064
e	499.1067	499.030	-0.0767
f	551.454	551.328	-0.126
g	589.9291	589.9291	0

根据表 3 的数据分析, 千赫兹级的光谱峰波长相比赫兹级的光谱峰波长有所蓝移, 最大偏移量为 0.15116 nm, 这一波长偏移小于光谱仪的 0.3 nm 分辨率。尽管千赫兹级光谱与赫兹级光谱之间存在差异, 但这些差异仍在可接受误差范围之内。因此, 可以肯定千赫兹级光谱线能够准确地反映被监测材料的元素组成信息。

不同频率 LIBS 光谱对比图如图 7 所示。在千赫兹级频率条件下, LIBS 技术得到的光谱背景噪声显著增加, 相比之下, 赫兹频率级别的 LIBS 光谱背景噪声较低。此外, 观察到部分特征谱线(如峰 a)消失, 而其他特征谱峰(如峰 g)的信噪比大幅提升。在 1 ~ 10 kHz 的频率区间内, 随频率增高 LIBS 光谱的峰值强度普遍降低, 特别是在 10 kHz 时, 谱线强

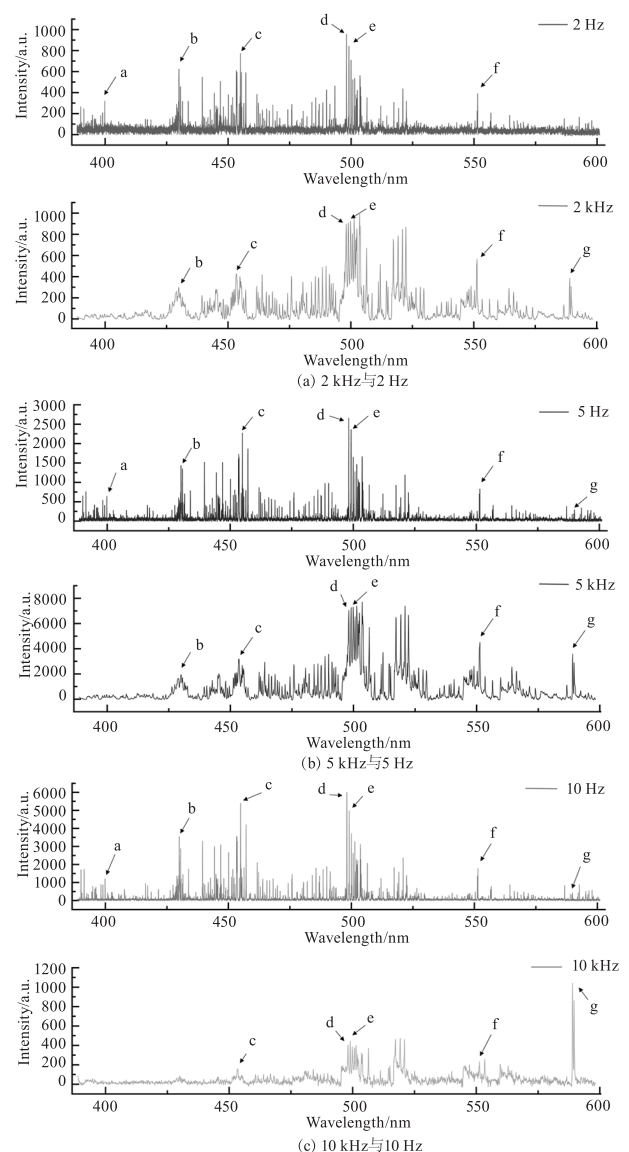


图 7 千赫兹级与赫兹级 LIBS 光谱对比图

Fig. 7 Comparison of kHz-level and Hz-level LIBS spectra

度甚至低于 10 Hz 时的水平,在 380 ~ 425 nm 范围内的谱峰不再出现,而在 425 ~ 550 nm 峰值区间内的信噪比显著降低。为深入探究导致此现象的根本原因,本文计算了 2 kHz、5 kHz 和 10 kHz 运作条件下的激光峰值功率密度,相关的计算公式表述如下式所示:

$$\rho_{pp} = \frac{P_{avg}}{f \times W \times A}$$

式中, ρ_{pp} 为激光峰值功率密度 (W/cm^2); P_{avg} 为激光平均功率 (W); W 为激光脉宽 (s); f 为激光频率 (Hz); A 为光斑面积 (cm^2)。

2 kHz、5 kHz 及 10 kHz 条件下激光加工参数及峰值功率密度如表 4 所示。

伴随着频率的升高,激光峰值功率密度逐渐下降,导致电子获取的能量相应减少,进而离子化率下

降,这样在同等时间范围内形成的自由电子和离子的数量减少,等离子体密度降低。最终导致激光诱导击穿光谱(LIBS)中特征谱线的峰值强度下降。

通过 3D 光学表面轮廓仪观察赫兹级光源不同频率条件下激光作用区域三维微观形貌,激光作用区域三维微观形貌如图 8 所示。

表 4 2 kHz、5 kHz 及 10 kHz 条件激光加工参数及峰值功率密度

Tab. 4 Laser processing parameters and peak power densities for 2 kHz, 5 kHz and 10 kHz conditions

序号	频率 /kHz	平均功率 /W	脉宽 /ns	峰值功率密度/($W \cdot cm^{-2}$)
1	2	500	100	6.95×10^8
2	5	500	100	2.78×10^8
3	10	500	100	1.39×10^8

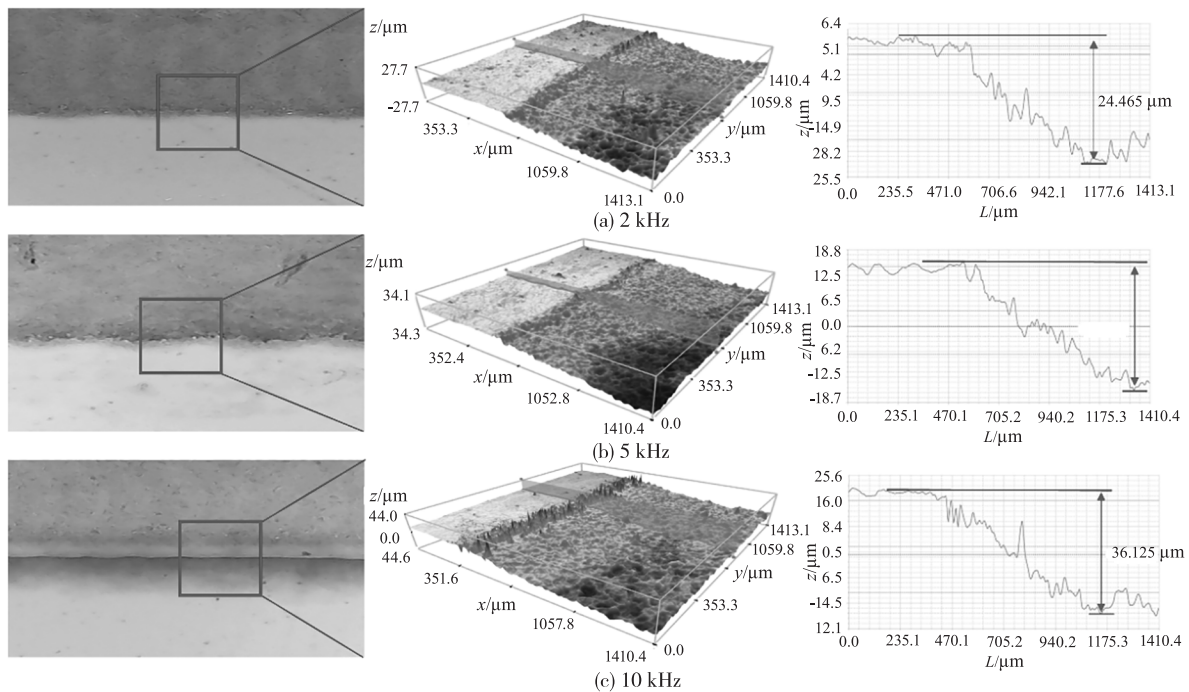


图 8 千赫兹级激光作用区域三维微观形貌

Fig. 8 Three-dimensional microscopic morphology of the kHz laser region

千赫兹级激光脉冲对漆层烧蚀深度的影响显示,当激光频率是 2 kHz 时,漆层烧蚀深度为 24.465 μm ;提高到 5 kHz,烧蚀深度增加到 32.954 μm ;进一步升高到 10 kHz 时,烧蚀深度为 36.123 μm 。这些数据指出,在千赫兹范围内,随着频率的增加,烧蚀深度的增长不像在赫兹级激光脉冲中那样显著,并且其增长速率逐渐下降。

分析千赫兹级激光对 LIBS 谱线峰值强度的影

响时,需要考虑两个关键因素:激光峰值功率和漆层烧蚀体积。激光峰值功率关系到每个脉冲传递给材料的能量,而漆层烧蚀体积则与产生的等离子体量直接相关。虽然更高的激光频率在千赫兹级时会导致更大的烧蚀体积,但能量密度的降低,会减少等离子体的激发能力。因此在千赫兹范围内,激光峰值功率对 LIBS 谱线峰值强度的影响可能大于漆层烧蚀体积的影响。

4 结 论

分别采用不同频率的赫兹级、千赫兹级激光对表面涂覆有两层油漆的 2024-T3 铝合金表面进行了 LIBS 测试分析,通过基线校正后,对比分析不同频率下 LIBS 光谱谱峰波长和峰值强度变化规律,结论如下:

(1)随着千赫兹级频率提升,导致 LIBS 谱线背景噪声及元素谱线强度同时增大,但不同元素及背景噪声的增加幅度不同,部分元素谱线被噪声淹没,380~425 nm 间的谱峰完全消失,425~550 nm 范围内的谱峰信噪比下降。

(2)LIBS 谱线峰值强度由激光峰值功率和漆层烧蚀体积共同影响,且激光峰值功率对峰值强度的影响大于漆层烧蚀体积对峰值强度的影响。

(3)千赫兹谱峰较赫兹谱峰波长位置向蓝光区域偏移,偏移量小于 0.18 nm,偏移量小于光谱仪分辨率。EDS 测试结果与赫兹级 LIBS 光谱验证了千赫兹级激光条件下 LIBS 技术检测效果的准确性。表明在大区域、高效率飞机蒙皮激光除漆过程中,LIBS 技术可用于除漆过程监测。

参考文献:

- [1] Yang Wenfeng, Li Zuo, Liu Chang, et al. Laser paint stripping and thermal effect research on aircraft aluminum alloy skin[J]. *Laser & Infrared*, 2020, 50(7): 795-802. (in Chinese)
杨文锋, 李佐, 刘畅, 等. 飞机铝合金蒙皮激光除漆及其热影响研究[J]. *激光与红外*, 2020, 50(7): 795-802.
- [2] Edwin Irwin Streilein Kristin. Use of field-based motion capture to augment observational data in ergonomics assessment of aircraft maintenance[J]. *Procedia Manufacturing*, 2015, 3: 4501-4508.
- [3] Xuan Shanyong. Study on laser paint stripping technology for aircraft composite parts[J]. *Aviation Maintenance & Engineering*, 2016, (8): 15-18. (in Chinese)
宣善勇. 飞机复合材料部件表面激光除漆技术研究进展[J]. *航空维修与工程*, 2016, (8): 15-18.
- [4] Li Shaolong, Gao Shaohua, Lin Dehui, et al. Study on LIBS monitoring criterion of aircraft CFRP laser paint-removal based on partial least squares method[J]. *Laser & Infrared*, 2023, 53(5): 706-711. (in Chinese)
李绍龙, 高韶华, 林德惠, 等. 基于 PLS 的飞机 CFRP 激光除漆 LIBS 监测判据研究[J]. *激光与红外*, 2023, 53(5): 706-711.
- [5] Yang Wenfeng, Qian Ziran, Cao Yu, et al. Research on the controllability of aircraft skin laser paint remove based on laser-induced breakdown spectrum and composition analysis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(10): 3233-3239. (in Chinese)
杨文锋, 钱自然, 曹宇, 等. 基于 LIBS 光谱与成分分析的飞机蒙皮激光除漆可控性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(10): 3233-3239.
- [6] Li Yunhong, Yu Tianjiao, Zhou Xiaoji, et al. Typical characterisation of coal samples based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Infrared*, 2023, 53(10): 1505-1512. (in Chinese)
李云红, 余天娇, 周小计, 等. 基于激光诱导击穿光谱的煤样典型特性研究[J]. *激光与红外*, 2023, 53(10): 1505-1512.
- [7] Liu Jia, Guo Feifei, Yu Lei, et al. Quantitative characterisation of multi-elements in NdFeB permanent magnets by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2024, 44(1): 141-147. (in Chinese)
刘佳, 郭飞飞, 于雷, 等. 激光诱导击穿光谱技术对钕铁硼永磁材料中多元素的定量表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2024, 44(1): 141-147.
- [8] He Xiaoyong. Analysis of aluminum alloy samples with high repetition rate laser-ablation spark-induction breakdown spectroscopy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020. (in Chinese)
何小勇. 基于高重频激光剥离-火花诱导击穿光谱的合金元素定量分析技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [9] Zhou Xiuyi, Li Runhua, Dong Bo, et al. Analysis of aluminum alloy by high repetition rate laser ablation spark-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(5): 1577-1581. (in Chinese)
周秀杞, 李润华, 董博, 等. 用高重频激光剥离-火花诱导击穿光谱分析铝合金样品[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(5): 1577-1581.
- [10] Dong Bo, He Xiaoyong, Wang Yarui, et al. Characterisation of the discharge channel in spark discharge assisted-laser induced breakdown spectroscopy techniques[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(8): 47-53. (in Chinese)
董博, 何小勇, 王亚蕊, 等. 火花放电辅助-激光诱导击穿光谱技术中的放电通道特性研究[J]. *光子学报*, 2018, 47(8): 47-53.
- [11] Anon. A320 Structural Repair Manual[R]. Toulouse: AIRBUS, 2022.
- [12] Cristoforetti G, Lorenzetti G, Benedetti P A, et al. Effect of laser parameters on plasma shielding in single and double pulse configurations during the ablation of an aluminium target[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2009, 42: 225207.