

Нелинейная калибровка состава низколегированных сталей портативным лазерным эмиссионным спектрометром

М. В. Бельков¹⁾, К. Ю. Кацалап¹⁾, П. С. Колодочка^{1, 2)}, М. А. Ходасевич¹⁾

¹⁾ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

²⁾ Университет НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Применение нелинейной регрессии на опорные вектора с выбором функции преобразования ядра по широкополосной модели и выбором спектральных переменных поиском комбинации движущихся окон позволило повысить точность калибровок концентрации 9 химических элементов в эталонных образцах низколегированных сталей по лазерным эмиссионным спектрам низкого разрешения по сравнению с линейной регрессией частичных наименьших квадратов.

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, метод частичных наименьших квадратов, регрессия на опорные вектора.

Nonlinear calibration of the composition of low-alloy steels by a portable laser-induced breakdown spectrometer

M. V. Belkov¹⁾, K. Yu. Catsalap¹⁾, P. S. Kolodochka^{1, 2)}, M. A. Khodasevich¹⁾

¹⁾ B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

²⁾ University of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

The use of nonlinear support vector regression with the kernel function selection by the wideband model and the spectral variables selection by searching combination moving window made it possible to increase the accuracy of calibrations of the concentration of 9 chemical elements in reference samples of low-alloy steels using low-resolution laser emission spectra compared with the linear partial least squares regression.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, partial least squares, support vector regression.

Задача экспрессного определения элементного состава сталей особенно актуальна в машиностроительной отрасли и промышленности строительных материалов. Одним из способов решения этой задачи является применение метода лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (laser induced breakdown spectroscopy – LIBS) и специализированных LIBS-спектрометров. Минимальная пробоподготовка, незначительная масса продуктов эрозии, быстрая процедура измерения эмиссионных спектров и одновременная калибровка всех имеющихся в сталях химических элементов являются несомненными преимуществами такого подхода. Его основным недостатком является низкое спектральное разрешение, обусловленное необходимостью уменьшения размеров анализаторов состава сталей. Для достижения удовлетворительной точности калибровочных моделей в компактных LIBS-спектрометрах необходимо использовать методы машинного обучения [1–3].

Ранее мы продемонстрировали количественные калибровки содержания C, Si, Mn, Cu, Ni и Cr в образцах низколегированных сталей линейным многопара-

метрическим методом частичных наименьших квадратов (partial least squares – PLS) [4] с выбором спектральных переменных поиском комбинации движущихся окон (searching combination moving window – scmw) в лазерных эмиссионных спектрах низкого разрешения [5].

В работе [6] был применен нелинейный метод регрессии на опорные вектора (support vector regression – SVR) [7] по спектральным переменным, выбранным методом scmwiPLS – scmwiPLS+SVR. SVR является разновидностью метода опорных векторов SVM, используемого для решения задач классификации. Целью метода SVM является поиск оптимальной гиперплоскости, которая наилучшим образом разделяет два класса входных данных и максимизирует отступ – расстояние между гиперплоскостью и ближайшими точками данных из каждого класса, называемыми опорными векторами. SVR также использует концепцию гиперплоскости и отступа, который в данном методе определяется как допуск погрешности модели. Отступ называется также ε -нечувствительной трубкой и описывает допустимое отклонение оценок калибруемой величины от диагональной прямой на графике предсказанных величин в зависимости от измеренных. SVR можно использовать как для линейных, так и для нелинейных регрессионных задач с использованием таких функций преобразования ядра, как полиномиальная, радиальная и др., которые применяются на этапе предобработки спектральных данных для преобразования в новое спрямляющее пространство. Из 8 химических элементов, концентрация которых калибровалась, среднеквадратичное отклонение нелинейных моделей уменьшилось по сравнению с линейными моделями для 7 из них (C, Cr, Mn, Ni, Si, Ti и V).

В настоящей работе функция преобразования ядра определялась по широкополосной модели SVR, а ширина оптимального спектрального окна – по широкополосной модели PLS. Далее применялся метод scmwiSVR, который по аналогии с методом scmwiPLS ищет комбинацию движущихся окон оптимальной ширины, при использовании в качестве целевой функции среднеквадратичного отклонения оценки концентрации методом SVR.

На рис. 1 показаны внешний вид (а) и схема (б) лазерного эмиссионного анализатора состава сталей.

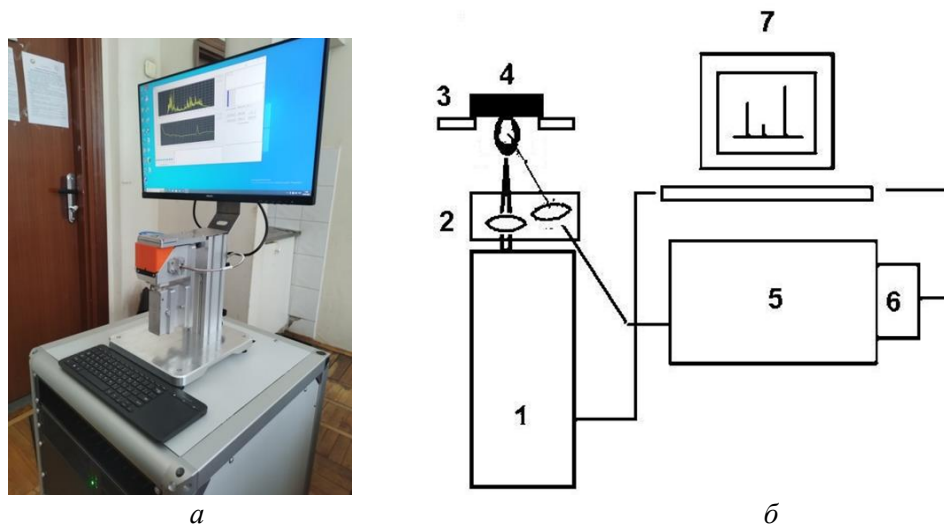


Рис. 1. Внешний вид (а) и схема (б) лазерного эмиссионного анализатора

Для возбуждения эрозионной плазмы использовался лазер 1 на эрбиевом стекле с диодной накачкой, генерирующий пакеты из 8-9 импульсов с общей энергией 40–45 мДж на длине волны 1535 нм с частотой повторения пакетов 5 Гц. Лазерный импульс фокусируется оптическим блоком 2 на поверхность образца 4, помещенного на стол для образцов 3. Излучение эрозионной плазмы через оптический блок попадает в компактный спектрометр 5, который регистрирует спектры в диапазоне длин волн 172–507 нм со спектральным разрешением 0,5 нм и шагом по длине волны 0,1 нм с помощью ПЗС-линейки 6. Управление источником питания лазера и ПЗС-спектрометром осуществляется с помощью персонального компьютера 7.

В качестве исследуемых объектов использовались 65 эталонных образцов низколегированных сталей производства IMZ (Польша) и ISO (Россия). Пять точек на поверхности образца обрабатывались сериями из 50 пакетов импульсов, каждому из которых соответствует один спектр. Эмиссионные спектры усреднялись по тридцать первому – сорок пятому пакетам и по точкам на поверхности. Из рассмотрения удалялись выбросы – спектры, суммарная интенсивность которых выходит за пределы $\pm 10\%$ от средней величины для каждого эталона. Базовая линия спектров корректировалась адаптивным методом наименьших квадратов со штрафом и итеративным пересчётом весов (airPLS) [8]. Поскольку суммарная концентрация всех химических элементов кроме железа в низколегированных сталях невелика, спектры нормировались на характеристическую линию Fe на длине волны 252.0609 нм. При построении калибровочных моделей входные данные (спектры и величины концентрации) делятся на обучающую и проверочную выборки. Обучающая выборка содержит приблизительно 60 % от количества образцов, оставшиеся составляют проверочную. Для формирования выборок применялась модификация случайного отбора, когда образцы с двумя минимальными и двумя максимальными концентрациями калибруемого параметра обязательно присутствуют в обучении. После десятикратного повторения калибровок по разным выборкам итоговые модели усреднялись. На рис. 2–4 представлены калибровочные зависимости концентраций C, S и Cr, полученные методами PLS и scmwiPLS (а), а также SVR и scmwiSVR (б).

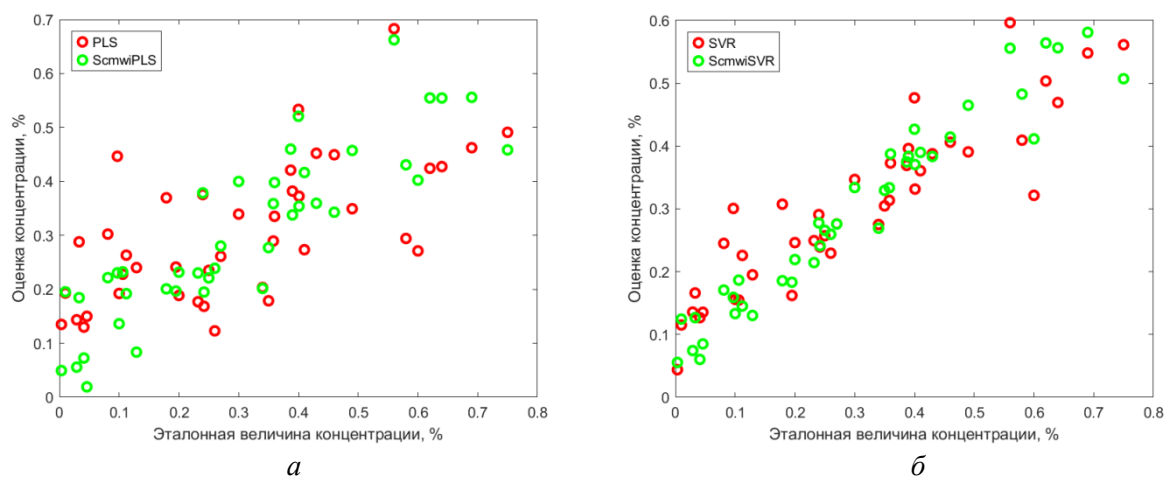


Рис. 2. Калибровочные зависимости концентрации C

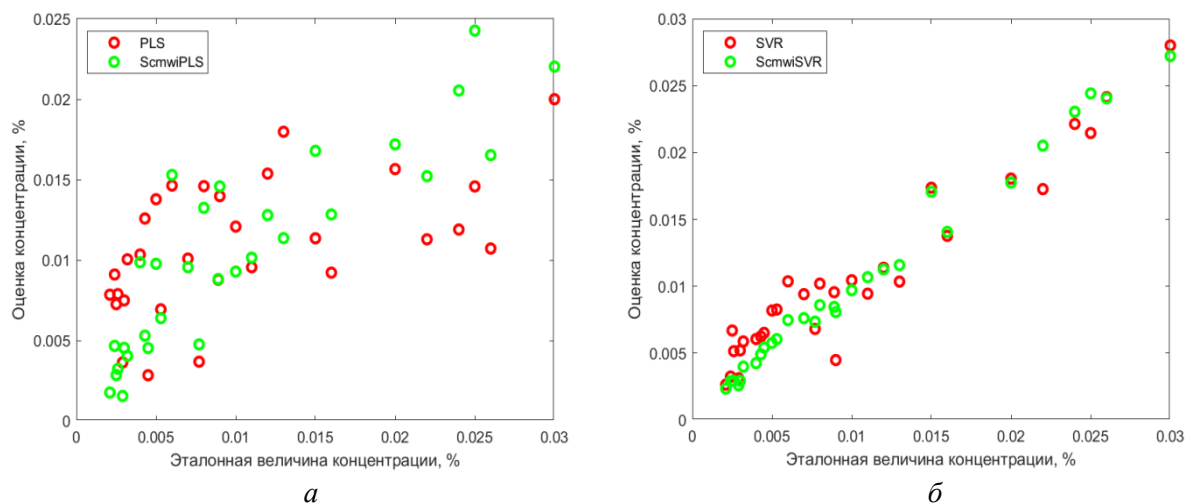


Рис. 3. Калибровочные зависимости концентрации S

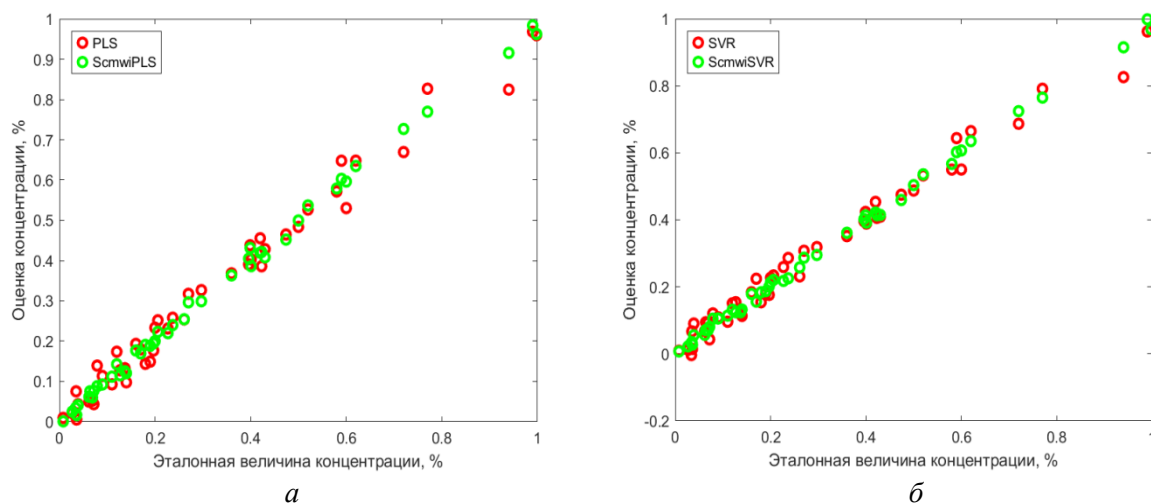


Рис. 4. Калибровочные зависимости концентрации Cr

Показателями качества многопараметрических моделей являются средне-квадратичное отклонение (root mean square error – RMSE) и остаточное отклонение (residual prediction deviation – RPD), представляющее собой отношение стандартного отклонения концентрации в рассматриваемой выборке к RMSE.

В таблице представлены показатели качества для линейных и нелинейных моделей с выбором спектральных переменных для калибровки концентраций 10 химических элементов в низколегированных сталях.

Из приведенных результатов видно, что лишь линейная модель scmwiPLS для нахождения концентрации S является качественной ($RPD < 3$), все остальные модели являются количественными ($RPD \geq 3$). Для всех элементов кроме Mn нелинейные модели характеризуются более высокой точностью по сравнению с линейными. Следует отметить точность калибровки содержания S в низколегированных сталях, которая, насколько нам известно, ранее не была получена в указанной спектральной области.

Среднеквадратичное и остаточное отклонения калибровок концентрации химических элементов в эталонных образцах низколегированных сталей по эмиссионным лазерным спектрам в диапазоне длин волн 172-507 нм с шагом 0,1 нм методами частичных наименьших квадратов и регрессией на опорные вектора с выбором спектральных переменных методом поиска комбинации движущихся окон оптимальной ширины

Элемент	Диапазон концентрации, %	RMSE, %		RPD	
		scmwiPLS	scmwiSVR	scmwiPLS	scmwiSVR
C	0,8	0,101	0,069	2,0	3,0
Mn	2,0	0,020	0,024	25,4	21,4
Si	1,2	0,021	0,017	10,2	12,5
Cr	1,0	0,013	0,012	19,8	22,6
Ni	0,7	0,046	0,021	4,0	9,0
Cu	0,65	0,008	0,007	17,6	20,2
V	0,35	0,010	0,006	10,3	17,6
S	0,03	0,004	0,001	2,1	7,2
Ti	0,3	0,013	0,007	5,7	10,2
Al	0,05	0,004	0,003	3,3	4,4

Анализ характеристик созданных нелинейных многопараметрических калибровочных моделей подтверждает достаточность достигнутой точности определения концентраций легирующих добавок и технологических примесей для практического применения разработанного лазерного эмиссионного анализатора состава сталей.

Работа выполнена при финансовой поддержке заданий 1.1 и 1.5 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций».

Библиографические ссылки

1. A Comparative Analysis Study of Machine Learning Algorithms in the Quantitative Analysis of LIBS Steel / Ji-Shi Zheng [et al.] // Journal of Network Intelligence. 2024. Vol. 9, iss. 1. P.313–328.
2. Enhancing LIBS analysis accuracy of C element in low-carbon alloy steel by automatic segmented modelling with nonlinear-regression-based spectral line selection and Mahalanobis distance kernel space classification / S. Zhang [et al.] //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2025. Advance Article.
3. Multielement simultaneous quantitative analysis of trace elements in stainless steel via full spectrum laser-induced breakdown spectroscopy / Q. Ma [et al.] // Talanta. 2024. Vol. 272. ArtID 125745.
4. Garson G.D. Partial Least Squares (PLS-SEM) // Statistical Publishing Associates, 2016.
5. Selection of Spectral Variables in Multivariate Calibration of C, Mn, Si, Cr, Ni, and Cu Concentrations in Low-Alloy Steels by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / M. V. Belkov [et al.] // Optics and Spectroscopy. 2022. Vol. 130, No. 8. P. 488–494.
6. Belkov M. V. Nonlinear Multivariate Calibration of Lowalloy Steel Composition by Applying Support Vector Regression to Low-Resolution Spectra of Compact Libs Setup / M. V. Belkov, K Yu Catsalap, M. A. Khodasevich // Plasma physics and plasma technology (PPPT-11): XI International Conference, Minsk, Belarus, September 15–19, 2025: contributed papers / [editors: N. V. Tarasenko, A. A. Nevar]. – Minsk : Kovcheg, 2025. P. 292–295.
7. Guenther N., Schonlau M. Support Vector Machines // The Stata Journal: Promoting Communications on Statistics and Stata. 2016. Vol. 16, No. 4. P. 917–937.
8. Zhang Z. M. Baseline Correction Using Adaptive Iteratively Reweighted Penalized Least Squares / Z. M. Zhang, S. Chen, Y. Z. Liang // Analyst. 2010. Vol. 135. P. 1138–1146.