

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ КАЛИБРОВКА КОНЦЕНТРАЦИЙ C, Mn, Si, Cr, Ni и Cu В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПО НЕОБРАБОТАННЫМ СПЕКТРАМ С НИЗКИМ РАЗРЕШЕНИЕМ

М. В. Бельков, Д. А. Борисевич, К. Ю. Кацалап*, М. А. Ходасевич

УДК 543.42:669.14

Институт физики НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; e-mail: k.catsalap@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 23 июня 2021)

По необработанным лазерно-искровым эмиссионным спектрам низкого разрешения, зарегистрированным для эталонных образцов низколегированных сталей, построены многопараметрические модели для калибровки концентраций шести химических элементов (C, Mn, Si, Cr, Ni и Cu), представляющих собой основные технологические примеси и легирующие добавки. Многопараметрические модели содержания C (среднеквадратичное отклонение калибровки по проверочной выборке 0.06 %) и Mn (0.12 %) являются количественными с достаточной для практического применения точностью, полуколичественными для Si (0.09 %) и Ni (0.07 %) и качественными для Cr (0.13 %) и Cu (0.08 %).

Ключевые слова: многопараметрическая калибровка, метод частичных наименьших квадратов, лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, низколегированные стали.

Multivariate models were developed on the base of raw low-resolution LIBS spectra of reference samples of low-alloyed steels for calibration of the concentrations of six chemical elements (C, Mn, Si, Cr, Ni, and Cu), which are the main technological and alloying additives. The multivariate models for C (RMSE=0.06% for test dataset) and Mn (0.12%) content are quantitative with an accuracy sufficient for practical application, semi-quantitative for Si (0.09%) and Ni (0.07%), and qualitative for Cr (0.13%) and Cu (0.08%).

Keywords: multivariate calibration, partial least squares, laser-induced breakdown spectroscopy, low-alloyed steels.

Введение. В последние годы специалисты в области лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) добились существенного улучшения характеристик как лабораторных спектрометров, так и аппаратуры, предназначенной для использования в полевых условиях. В настоящее время для применения коммерчески доступны портативные и автономные инструменты, осуществляющие классификацию образцов или калибровку их количественных показателей с помощью методов ЛИЭС. Этот вид спектроскопии обеспечивает экспрессный анализ, для которого не требуется или требуется минимальная пробоподготовка, что дает значительное преимущество по сравнению с химическими методами определения состава образцов, среди которых особое место занимают сплавы на основе железа. Сталь и сплавы на основе железа — широко распространенные материалы, применяемые в строительстве, машиностроении, автомобилестроении и других отраслях деятельности человека. Для улучшения свойств сталей применяют легирование хромом, марганцем, никелем, вольфрамом, ванадием, ниобием, титаном и другими элементами. Содержание в сталях легирующих до-

MULTIVARIATE CALIBRATION OF CONCENTRATIONS OF C, Mn, Si, Cr, Ni, and Cu IN LOW-ALLOYED STEELS FROM RAW SPECTRA WITH LOW RESOLUTION OBTAINED BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY METHOD

M. V. Belkov, D. A. Borisevich, K. Y. Catsalap*, M. A. Khodasevich (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: k.catsalap@ifanbel.bas-net.by)

бавок и технологических примесей определяет их физические, химические и технологические свойства. Так, неотъемлемой составляющей сталей (до 2.1 %) является углерод, увеличивающий их прочность, твердость и упругость (до 1.2 %), но снижающий пластичность и вязкость. С ростом содержания хрома повышаются твердость, прочность и коррозионная стойкость сталей и незначительно уменьшается пластичность. Кремний и марганец, являющиеся естественными примесями, служат активными раскислителями. Никель придает сталям коррозионную стойкость, высокую прочность и пластичность и влияет на коэффициент теплового расширения, медь также увеличивает антикоррозионные свойства сталей. Следовательно, методы количественного анализа для определения концентрации легирующих добавок и технологических примесей актуальны для классификации или сортировки сталей. Традиционно для этого в сталелитейной промышленности используются масс-спектрометрия [1], оптическая эмиссионная спектроскопия с искровым разрядом [2], индуктивно-связанной плазмой [3] и тлеющим разрядом [4]. Методы ЛИЭС привлекательны в качестве альтернативных из-за уникальной возможности быстрого многоэлементного анализа на открытом воздухе и сравнительной дешевизны приборной реализации, достаточной для практического применения с приемлемой точностью. На сегодняшний день ЛИЭС считается полуколичественным методом [5]. Несмотря на это, множество работ посвящено применениям ЛИЭС как для классификации исследуемых материалов, так и для проведения количественного анализа [6—8]. Результаты качественного и количественного анализа применения ЛИЭС трудно поддаются сравнению вследствие различий в выборе большего количества экспериментальных параметров [9], связанных с лазерным источником (длина волны, длительность импульса, энергия), спектрометром (спектральный диапазон и разрешение) и детектированием (чувствительность, временная задержка и интервал измерения), и экспериментальных условий (количество предварительных и измерительных лазерных импульсов, количество накоплений, наличие обдува газом, условия фокусировки лазерного излучения), которые существенно влияют на измеренные спектры. Обработка спектров также играет важную роль в однопараметрических и многопараметрических количественных моделях и может приводить к существенно различающимся по точности результатам. Поскольку для переносных и мобильных приборных реализаций общие размеры измерительной аппаратуры существенно ограничены, возможность использовать спектрометры с высоким спектральным разрешением отсутствует. Классический подход с построением калибровочного графика по интенсивности изолированной аналитической линии малоприменим. Особую актуальность приобретают многопараметрические модели, обрабатывающие весь регистрируемый спектр.

В настоящей работе на основе лазерных эмиссионных спектров низкого разрешения, зарегистрированных для эталонных образцов низколегированных сталей, осуществлена многопараметрическая калибровка концентраций шести химических элементов (C, Mn, Si, Cr, Ni и Cu), представляющих собой основные технологические примеси и легирующие добавки. Особенность моделей — минимальная обработка спектров, которая заключается в оптимизации нормировки на выделенную линию железа в отсутствие коррекции базовой линии. Представлены результаты сравнения отклонения калибровки концентраций рассматриваемых элементов с помощью многопараметрической и однопараметрической моделей, обученных и проверенных на одинаковых выборках образцов низколегированных сталей.

Экспериментальная установка. Основные узлы установки (рис. 1): твердотельный лазер 1 с блоком управления 4, формирующий пакеты импульсов; оптический блок 2 для фокусирования лазерного излучения на поверхность образца и сбора излучения плазмы; спектрометр 5 с многоканальным приемником излучения 6 для оцифровывания спектров; координатный столик 3 для перемещения образца относительно луча лазера; персональный компьютер 7, несущий функции управления оборудованием и обработки сигнала. Образец можно поместить в камеру с обдувом аргоном для улучшения условий регистрации. Передающая часть оптического блока фокусирует излучение лазера на поверхность образца, закрепленного на координатном столике. Приемная часть оптического блока собирает излучение плазмы в световод, выход которого совмещен с входной щелью спектрометра. Для возбуждения лазерно-эрозионной плазмы использован производимый в Институте физики НАН Беларуси двухканальный YAG:Nd-лазер [10] с модуляцией добротности, излучающий пакеты сдвоенных импульсов в периодическом режиме.

Пакеты сдвоенных импульсов позволяют многократно повысить поступление вещества в плазму, а также улучшают ее параметры, увеличивая как полезный сигнал, так и соотношение сигнал/шум за счет подавления непрерывного излучения. Расстояние от поверхности образца до оптического блока

8 см. На этом расстоянии лазерно-эрозионная плазма образцов уверенно возбуждается и спектры ее излучения достаточно интенсивны. На поверхности каждого образца проведены измерения в пяти различных точках. Для устранения влияния поверхностных загрязнений предусмотрено обескрячивание в течение 3 с.

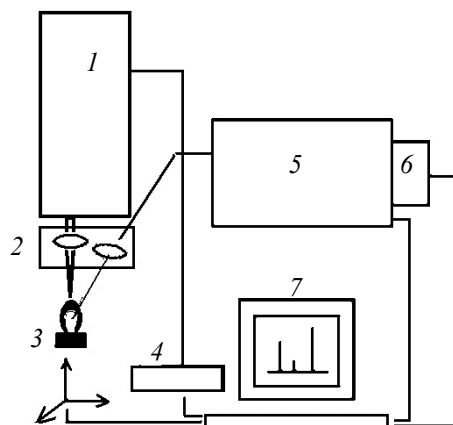


Рис. 1. Блок-схема установки

Малогабаритный спектрометр FireFly 4000 обеспечивает регистрацию и представление в цифровом виде эмиссионных спектров плазмы, возбуждаемой излучением вышеуказанного лазера. Параметры системы регистрации: область 190—440 нм, спектральное разрешение 0.4 нм, шаг по спектру 0.1 нм, разрядность АЦП 14 бит, время экспозиции 200 мс, интерфейс передачи данных USB 2.0. Лазер, координатный столик и система регистрации имеют интерфейсы управления от ПК. В качестве объектов измерений использованы наборы эталонных образцов низколегированных сталей УГ0д-УГ7д, УГ9д (производства ИСО, Россия) и 51/1-58/1, 72-76, 101-103, 110-125 (IMZ, Польша).

Для определения представительности набора сталей на этапе планирования эксперимента найдены парные коэффициенты корреляции содержания элементов в выбранных образцах с абсолютными значениями от 0.01 (для Si и Cr) до 0.28 (для Mn и Cu). Таким образом, концентрации шести элементов в наборе образцов слабо коррелированы, что гарантирует независимость калибровочных моделей для рассматриваемых легирующих добавок и технологических примесей.

Многопараметрическое моделирование. Поскольку к измеренным спектрам не применяется коррекция базовой линии, однопараметрическая калибровка характеризуется неудовлетворительным качеством. Использован многопараметрический метод — частичных наименьших квадратов (PLS) [11, 12], затем по сформированным для применения PLS обучающим выборкам образцов построены однопараметрические модели, качество которых определено по проверочным для PLS выборкам. Проведено корректное сравнение одно- и многопараметрических моделей калибровки. Для повышения качества многопараметрической калибровки к измеренным в диапазоне 190—440 нм спектрам не применяются методы выбора спектральных переменных.

После измерения спектров сформированы матрицы данных: матрица спектров размером 44×3630 и матрица концентраций размером 44×6, где 44 — количество эталонов низколегированных сталей, 3630 — количество спектральных переменных, 6 — количество калибруемых химических элементов. Калибровка проводилась в диапазонах: для $C \leq 0.8$, $Mn \leq 2.0$, $Si \leq 1.2$, $Cr \leq 1.0$, $Ni \leq 0.8$ и для $Cu \leq 0.5$ %. Такой выбор определяется малым количеством эталонов с более высокими концентрациями элементов, что существенно ухудшает качество моделирования. Кроме того, из рассмотрения удалялись эталоны с повторяющимися концентрациями. Такой выбор приводит к возможности использования 33 эмиссионных спектров эталонов для калибровки концентрации C, 39 Mn, 34 Si, 33 Cr, 31 Ni и 38 для Cu. Этого количества достаточно [13] для калибровки по трем и менее латентным структурам, учитываемым в многопараметрических моделях. Из этих спектров половина — обучающая выборка в соответствии с алгоритмом Кеннарда—Стоуна [14], который является одним из стандартных методов формирования выборок для многопараметрического анализа, оставшаяся половина — проверочная.

После формирования выборок образцов осуществлена минимальная предобработка спектров с целью учета содержания железа в исследуемых эталонах от 93.4 % (образец УГЗд) до 99.8 % (обра-

зец 110). Такой учет может быть реализован нормировкой спектров на интенсивность на характерной длине волны эмиссии железа и вычитанием спектра образца, состоящего из чистого железа. Вычитание из всех спектров единственного, соответствующего максимальному содержанию железа, не приводит к изменению многопараметрических калибровочных моделей, так как в многомерном пространстве спектральных переменных такой вид преобразования сводится лишь к параллельному переносу всего множества точек, изображающих измеренные спектры. В качестве характерных длин волн линий железа выбраны: 238.1260, 248.1860, 248.9819, 252.0609, 259.8924, 274.5950 и 283.8209 нм. Выбор линии железа для нормировки спектров осуществлен на примере калибровки содержания углерода. Выбор оптимального количества латентных структур для построения многопараметрической модели описан ниже, приведены результаты сравнения калибровки по спектрам, нормированным на интенсивности на длинах волн, ближайших к указанным линиям железа. Сравнение проведено по остаточным отклонениям прогноза для обучающей выборки RPD_{training} (residual predictive deviation [15]) и проверочной выборке RPD_{test} (табл. 1). RPD равно отношению стандартного отклонения калибруемого параметра в выборке и среднеквадратичного отклонения предсказанной величины от эталонной. Видно, что при нормировке на интенсивность на $\lambda = 252.0609$ нм остаточные отклонения в обеих выборках, содержащих 17 и 16 эталонов, близки, что указывает на устойчивость модели. Хотя RPD_{test} для этого случая и уступает аналогичным величинам для PLS-моделей, базирующихся на спектрах с нормировкой на $\lambda = 283.8209$ и 259.8924 нм, соответствующие величины RPD_{training} значительно меньше. Таким образом, именно рассмотренная нормировка на $\lambda = 252.0609$ нм использована для построения калибровок содержания всех шести элементов.

Для оптимизации количества латентных структур в каждой многопараметрической модели проведен поиск минимального среднеквадратичного отклонения предсказания по проверочной выборке $RMSE_P$ (root mean square error of prediction). На рис. 2, а представлены зависимости среднеквадратичного отклонения для обеих выборок для калибровочных моделей содержания углерода. Видно, что три латентные структуры являются оптимальным количеством переменных для многопараметрического моделирования концентрации углерода в исследуемом наборе эталонов низколегированных сталей. Результаты построенной по этому количеству латентных структур PLS калибровки концентрации углерода приведены на рис. 2, б, характеристики калибровочных моделей шести элементов — в табл. 2.

Т а б л и ц а 1. RPD для обучающей и проверочной выборок образцов при калибровке концентрации углерода

λ , нм	Оптимальное количество латентных структур	RPD_{training}	RPD_{test}
238.1260	3	3.27	2.93
248.1860	3	3.11	3.03
248.9813	1	2.11	2.65
252.0609	3	3.28	3.35
259.8924	1	2.07	3.48
274.5950	1	1.90	2.66
283.8209	2	2.45	4.85

Т а б л и ц а 2. $RMSE$ и RPD для многопараметрических моделей калибровки концентрации шести элементов

Элемент	$RMSE_{\text{training}}$, %	$RMSE_{\text{test}}$, %	RPD_{training}	RPD_{test}
C	0.065	0.064	3.28	3.35
Mn	0.127	0.121	4.09	4.27
Si	0.060	0.087	3.82	2.64
Cr	0.109	0.134	2.78	2.26
Ni	0.100	0.071	1.91	2.67
Cu	0.030	0.083	4.93	1.75



Рис. 2. Зависимости среднеквадратичного отклонения для калибровочных моделей содержания углерода (а) и соотношение между предсказанной с помощью PLS-модели и эталонной концентрациями углерода (б)

Для построения однопараметрических калибровочных моделей использованы аналитические линии исследуемых элементов для образцов из обучающей выборки. Для углерода рассмотрены аналитические линии 193.090, 229.314, 247.499, 257.63, 294.88 и 426.726 нм, для марганца 229.214, 259.39 и 293.98 нм, для кремния 229.514, 251.278 и 287.818 нм, для хрома 224.95, 309.432 и 313.404 нм, для никеля 303.732 и 313.704 нм, для меди 324.40 и 326.96 нм. Линейная аппроксимация, построенная по интенсивностям на ближайшей к аналитическим линиям длине волны в эмиссионных спектрах, использована для валидации модели по проверочной выборке. Поскольку однопараметрическая модель оперирует спектральными отсчетами, а многопараметрическая — концентрацией элемента, для их сравнения использована безразмерная величина $RMSE_{norm}$ среднеквадратичного отклонения калибровки, нормированная на разность максимального и минимального значений калибруемого параметра. В табл. 3 представлены длины волн лучших однопараметрических моделей калибровки концентрации шести элементов и $RMSE_{norm}$ для одно- и многопараметрических калибровок. Видно, что однопараметрические модели существенно уступают по точности многопараметрическим.

Т а б л и ц а 3. Длины волн лучших однопараметрических моделей калибровки концентрации шести элементов и $RMSE_{norm}$ для одно- и многопараметрических калибровок

Элемент	Однопараметрическая калибровка		Многопараметрическая калибровка
	λ , нм	$RMSE_{norm}$	$RMSE_{norm}$
C	257.61	3.00	0.20
Mn	259.40	0.33	0.16
Si	287.83	1.06	0.32
Cr	313.36	1.05	0.38
Ni	303.70	5.58	0.31
Cu	324.41	0.73	0.40

Закключение. Анализ результатов калибровки концентрации шести элементов в низколегированных сталях по лазерным эмиссионным спектрам, обработка которых заключается в нормировании на интенсивность на длине волны одной из линий железа, показывает, что многопараметрические модели оценки содержания C и Mn являются количественными с достаточной для практического применения точностью ($RPD > 3$ [16] для обеих выборок), полуколичественными для Si и Ni ($2.5 < RPD < 3$) и качественными для Cr и Cu ($RPD < 2.5$).

-
- [1] **Y. Wei, R. S. Varanasi, T. Schwarz, L. Gomell, H. Zhao, D. J. Larson, B. Sun, G. Liu, H. Chen, D. Raabe, B. Gault.** *Patterns*, **2**, N 2 (2021) 1—14
- [2] **S. Grünberger, S. Eschlböck-Fuchs, J. Hofstadler, A. Pissenberger, H. Duchaczek, S. Trautner, J. D. Pedarnig.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **169** (2020) 1—11
- [3] **M. W. Vaughan, P. Samimi, S. L. Gibbons, R. A. Abrahams, R. C. Harris, R. E. Barber, I. Karaman.** *Scr. Mater.*, **184** (2020) 63—69
- [4] **Ch. J. Rao, S. Ningshen, J. Philip.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **172** (2020) 1—10
- [5] **D. Syvilay, J. Guezenc, B. Bousquet.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **161** (2019) 1—34
- [6] **F. B. Gonzaga, C. Pasquini.** *Spectrochim. Acta: At. Spectrosc.*, **69** (2012) 20—24
- [7] **H. Kim, Sang-Ho Na, Song-Hee Han, S. Jung, Y. Lee.** *Opt. Laser Technol.*, **112** (2019) 117—125
- [8] **M. Cui, Y. Deguchi, Ch. Yao, Zh. Wang, S. Tanaka, D. Zhang.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **167** (2020) 1—7
- [9] **V. Motto-Ros, D. Syvilay, L. Bassel, E. Negre, F. Trichard, F. Pelascini, J. El Haddad, A. Harhira, S. Moncayo, J. Picard, D. Devismes, B. Bousquet.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **140** (2018) 54—64
- [10] **T. A. Labutin, A. M. Popova, S. M. Zaytsev, N. B. Zorova, M. V. Belkov, V. V. Kiris, S. N. Raikov.** *Spectrochim. Acta B*, **99** (2014) 94—100
- [11] **S. Wold, M. Sjöström, L. Eriksson.** *Chemom. Intell. Lab. Systems*, **58**, N 2 (2001) 109—130
- [12] **M. D. Peris-Díaz, A. Krężel.** *TrAC Trends Analytic. Chem.*, **135** (2021) 1—21
- [13] **ASTM Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis, Designation: E1655-05** (2012) 1—29
- [14] **S. Nawar, A. M. Mouazen.** *Computers and Electronics in Agriculture*, **151** (2018) 469—477
- [15] **K. H. Esbensen, P. Geladi, A. Larsen.** *NIR News*, **25**, N 5 (2014) 24—28
- [16] **E. V. dos Santos Pereira, D. D. de Sousa Fernandes, M. C. de Araújo, P. H. Diniz, M. I. Maciela.** *LWT – Food Sci. and Technology*, **127** (2020) 1—10