

激光与光电子学进展

基于 LIBS 技术的不锈钢精细分类方法

白伟洋, 陈蔚芳*, 杨成杰, 洪运, 王睿昕

南京航空航天大学机电学院, 江苏 南京 210001

摘要 为了避免铬系、镍系不锈钢被视为普通钢材回收,需要在回收不锈钢时进行分类。提出了一种基于激光诱导击穿光谱(LIBS)技术结合随机森林(RF)算法对不锈钢进行精细分类的方法。选用 201、304、316、430 4 种牌号的不锈钢作为实验样品,以 Cr、Ni、Mn、Mo、Fe 5 种元素的 12 条分析谱线作为输入特征量,建立了基于 RF 算法的分类模型。结果表明,300 组数据进行 100 次分类实验的平均识别正确率达到 98.28%,建模时间为 0.418 s,标准差为 0.20%,单组数据的平均分类时间仅为 0.019 s。该结果证明了 RF 分类模型具有很好的稳定性和效率,因此所提基于 LIBS 技术的分类方法可用于不锈钢的在线快速分类领域。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 不锈钢; 分类; 随机森林

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.2330001

Fine Classification Method of Stainless Steel Based on LIBS Technology

Bai Weiyang, Chen Weifang*, Yang Chengjie, Hong Yun, Wang Ruixin

College of Mechanical & Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,

Nanjing 210001, Jiangsu, China

Abstract To avoid chromium and nickel series stainless steel being regarded as ordinary steel, it is necessary to perform classification when recovering stainless steel. In this study, a stainless steel fine classification model based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and the random forest algorithm is proposed. Four grades of stainless steel 201, 304, 316, and 430 were selected as experimental samples, and 12 analytical spectral lines of Cr, Ni, Mn, Mo, and Fe were used as input characteristic quantities. The results show that the average recognition accuracy of 100 classification experiments on 300 groups of data is 98.28%, the modeling time is 0.418 s, the standard deviation is 0.20%, and the average classification time of a single group of data is only 0.019 s, indicating that the proposed classification model has good stability and efficiency. Owing to LIBS technology, the proposed model can be used in the field of online rapid classification of stainless steel.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; stainless steel; classification; random forest

1 引言

不锈钢具有良好的耐腐蚀、耐高温、耐磨损、外观精美等特性,在国防、汽车、化工、电力、建筑、环保、家电等领域得到广泛应用,在国民经济中的应用还将日益增加,目前,我国已成为全球最大的不锈钢生产国和消费国^[1]。我国的镍、铬资源极度贫乏,主要依靠进口,随着不锈钢产业的快速发展,由此引起的镍、铬等资源不足问题越来越突出。为了更好地回收再利用不锈钢废料中的镍、铬资源,需要对不锈钢废料按牌号进行分类^[2]。打磨机、化学药水等传统的分类方法检测

效率低、操作复杂,光谱枪虽然检测速度快,但是部分牌号难以区分。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术通过脉冲激光聚焦样品表面形成等离子体,进而对等离子体发射光谱进行分析以确定样品的物质成分及含量。由于其具有无需对样品进行预处理、非接触检测、快速检测等特点^[3],已广泛应用于物理^[4]、化学、农业^[5]、工业等领域。

近年来,国内外已有许多学者将 LIBS 技术应用与不锈钢分类的研究。Kashiwakura 等^[6]采用内标法绘制了不锈钢中铬、镍和钼的定标曲线,由此检测出不锈钢中铬、镍和钼的含量,实现了 6 种不锈钢的分类。

收稿日期: 2022-02-08; 修回日期: 2022-04-01; 录用日期: 2022-06-22

通信作者: *meewfchen@nuaa.edu.cn

Goode 等^[7]采用多变量的方法,将样本光谱与数据库中光谱进行匹配,7 种不锈钢样品的分类正确率为 93%。Shin 等^[8]将挑选出的特征谱线两两结合组成谱线对,筛选出发射线上能级差异最小的 16 对谱线对,把每一对的光谱强度比值用于分类分析,显著提高了不锈钢分类的正确率。Kong 等^[9]采用主成分分析(PCA)和人工神经网络相结合的方法对不锈钢进行分类,并指出使用适当、仔细选择的光谱分区可以提高分类准确度,其分析时选择 357~367 nm 范围内的光谱获得了 100% 的分类正确率。

本文将 LIBS 技术与随机森林(RF)算法结合,采集 201、304、316、430 4 种不锈钢样品的光谱数据,经过预处理后选择 Cr、Ni、Mn、Mo、Fe 5 种元素的 12 条特征谱线的光谱数据作为输入量,建立了一种应用于不锈钢的快速分类模型,实现了不锈钢的快速分类。

2 实验部分

2.1 LIBS 装置

激光诱导击穿光谱实验装置如图 1 所示。该系统主要由 Nd:YAG 激光器(Dawa-100,北京镭宝光电技术有限公司,北京)、数字延时脉冲发生器(DG535,Stanford Research Systems,美国)、光谱仪(AvaSpec Multi-Channel Spectrometer,Avantes,荷兰)和主控计算机组成。数字延时脉冲发生器发出两路脉冲信号,一路触发激光器产生激光,另一路经过一定延时后触发光纤探头采集光谱信息,激光经过 45° 反射镜反射后再由聚焦透镜聚焦于不锈钢样品,激发出等离子体,光纤探头将采集到的光谱信息传输至光谱仪,最后计算机对光谱数据进行处理分析。

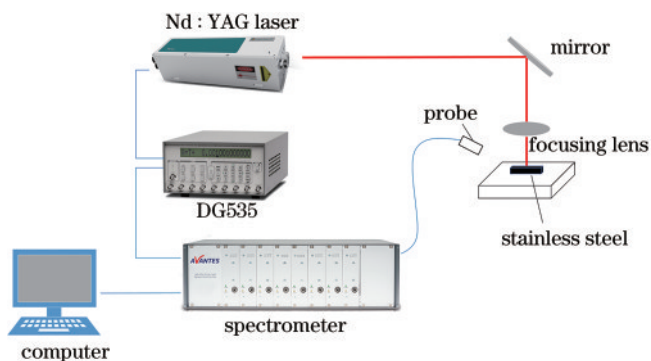


图 1 激光诱导击穿光谱实验装置图
Fig. 1 Experimental setup of laser-induced breakdown spectroscopy

2.2 实验样品与数据采集

实验样品为 4 种常用的不锈钢,美标牌号分别为 201、304、316、430,样品实物如图 2 所示,4 种不锈钢样品的主要非 Fe 元素含量如表 1 所示。由于 LIBS 技术单点多次检测的重复性较差,为了提高模型的稳定性,每块样品中随机选择 15 个不同的位置采集 LIBS 光谱

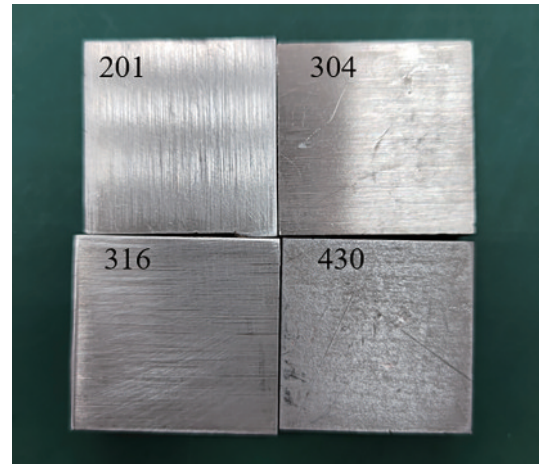


图 2 不锈钢样品
Fig. 2 Stainless steel sample

表 1 不锈钢样品元素含量
Table 1 Element content of stainless steel sample

Experimental sample	Mass fraction / %			
	Cr	Ni	Mo	Mn
201	16-18	3.5-5.5	0	5.5-7.5
304	18-20	8-10.5	0	≤2
316	16-18	10-14	2-3	≤2
430	16-18	≤0.6	0	≤1

数据,每种样品各 6 块,共 24 块样品采集到 360 组光谱数据。

3 结果与讨论

3.1 实验参数设置

激光能量、延迟时间(触发激光器发出激光到触发光谱仪采集光谱数据之间的时间)和激光聚焦点在样品上的深度会影响光谱信号的质量。本文选择谱线强度、相对标准偏差(RSD)和信背比(SBR)作为评价指标,分别改变激光能量、延迟时间、聚焦深度进行实验,以 Cr 425.5089 nm、Ni 440.5146 nm、Mn 257.5537 nm、Mo 386.5071 nm、Fe 234.3264 nm 5 条谱线作为分析谱线,分别分析了激光能量、延迟时间、聚焦深度的变化对谱线强度、RSD 和 SBR 的影响。不同激光能量、延迟时间、聚焦深度下的谱线强度、RSD 和 SBR 的变化如图 3(a)~(i)所示,根据图 3 所示的实验结果,选择激光能量 100 mJ、延迟时间 1 μs、聚焦深度 2 mm 作为实验参数。

3.2 光谱预处理与特征谱线选择

光谱仪采集到的光谱信息包含探测器噪声、激光功率波动等干扰信息,这些干扰信息不能完全依赖设备的改进而消除,因此在利用光谱数据进行定性定量分析之前,还要完成有效的预处理过程。以 304 不锈钢的一组实验数据为例,原始光谱以及对其进行 Savitzky-Golay 滤波(S-G 滤波)和基线校正后得到的

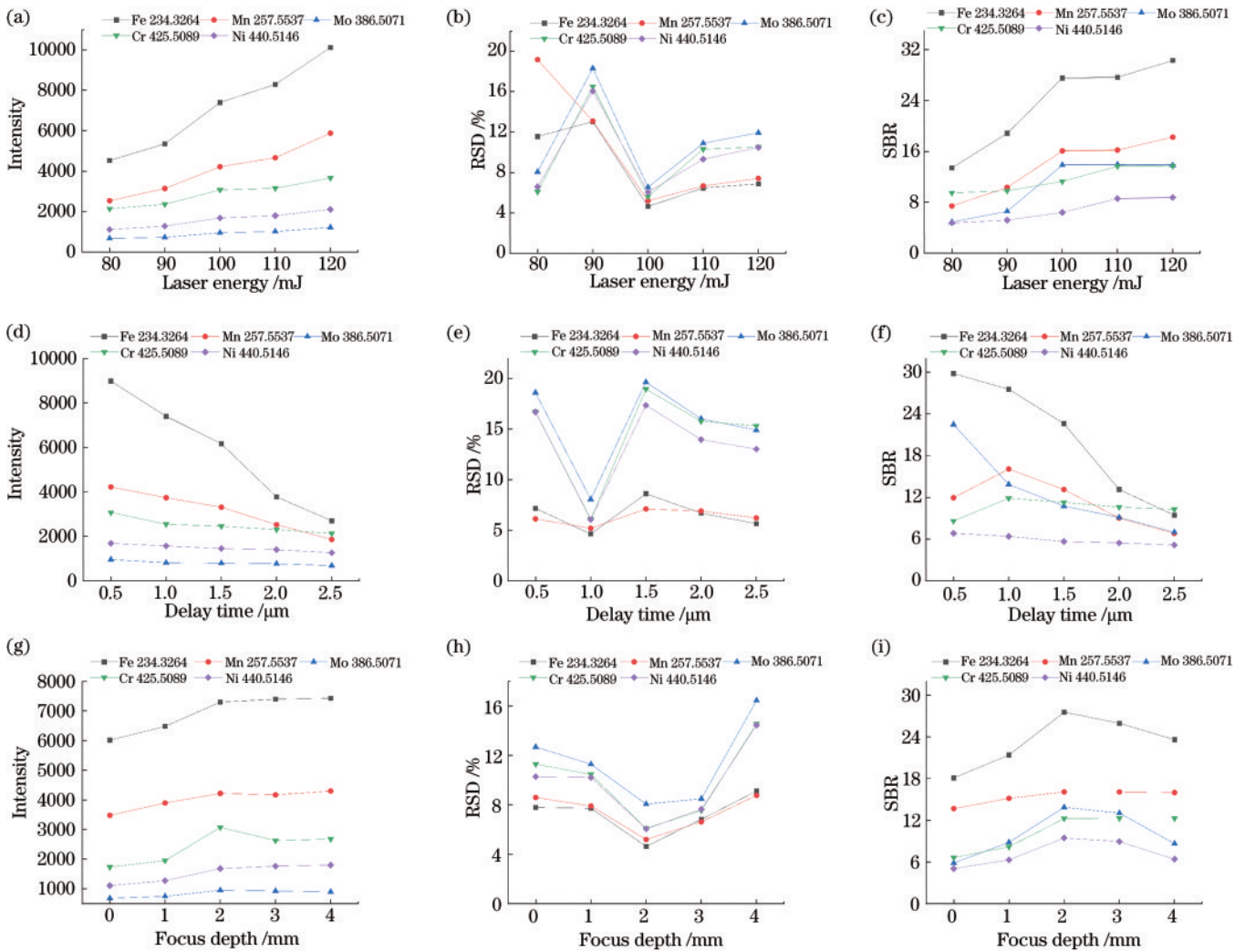


图 3 不同参数对谱线强度、相对标准偏差和信背比的影响。(a)~(c)激光能量的影响;(d)~(f)延迟时间的影响;(g)~(i)聚焦深度的影响

Fig. 3 Effects of different parameters on signal intensity, relative standard deviation, and signal-to-background ratio. (a)~(c) Effects of laser energy; (d)~(f) effects of delay time; (g)~(i) effects of focus depth

光谱图如图 4 所示。由图 4 可知,经过基线校正和 S-G 滤波后光谱信号的背景噪声得到了很好的去除,基线稳定在 0 附近,谱图的毛刺噪声得到改善,并且光谱信号中的重要谱峰信息也得到了很好的保留。

实验采集的光谱范围为 200~800 nm,共有近 13000 个数据点,若选择全谱数据作为输入量,则会导致分类模型的训练过程和预测过程都需要处理庞大的

数据,工作量大、耗时长。由表 1 可知,4 种不锈钢样品中 Cr、Ni、Mo、Mn 元素的质量分数差异较为明显,因此可根据这 4 种元素的质量分数对其进行分类。在 NIST 数据库中,每种元素都有大量对应的特征谱线,按照谱线应位于波峰位置且强度较高、附近没有其他干扰谱线的选择原则,在上述 4 种元素中选取了 9 条谱线作为分析谱线。传统内标法引入一个内标线作为对

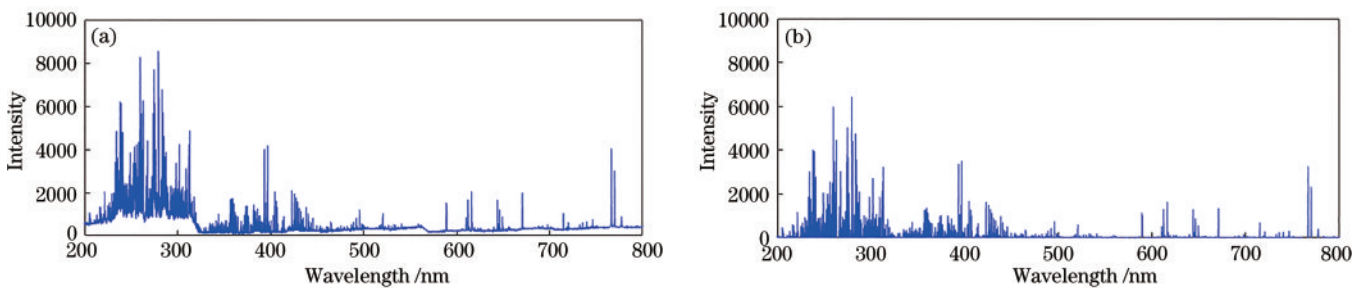


图 4 304 不锈钢原始光谱和预处理后的光谱图。(a)原始光谱;(b)预处理后光谱

Fig. 4 Original spectrum and spectrum after pretreatment of 304 stainless steel. (a) Original spectrum; (b) spectrum after preprocessing

比,利用分析线光谱强度与内标线谱线强度的比值作为该分析谱线的相对强度,从而补偿源自基体效应或者仪器参数波动等影响因素造成的谱线强度波动,因此,参照内标法,为了减小基体效应或者设备本身的参数波动等因素造成的谱线强度的波动,将 Fe 元素作为内标元素,引入 3 条 Fe 元素的谱线,最终选择 5 种元素的 12 条分析谱线如表 2 所示,以其对应谱线强度作为输入量构建分类模型。

表 2 分析谱线
Table 2 Analytical spectral line

Element	Analytical spectral line /nm
Cr	396.1228, 425.5089, 427.5379
Ni	341.4527, 352.6081, 440.5146
Mo	386.5071
Mn	257.5537, 259.3023
Fe	234.3264, 238.1051, 302.0019

3.3 随机森林分类模型

随机森林算法由 Breiman 和 Cutler 提出,该算法结合了 Breiman 的“Bootstrap aggregating”思想和 Ho 的“random subspace”方法,属于非传统式的机器学习算法。其实质是一个包含多个决策树的分类器,每棵决策树处理的是一个训练样本子集,最后取所有决策树中分类结果最多的那类为最终的结果。训练阶段,通过决策树的节点分裂筛选特征,对样本进行层层细分,直至将每个训练样本子集分类正确。测试阶段,直接基于训练出的特征进行样本分类,因此测试速度较快。

本实验使用 Matlab 中的 randomforest-matlab 工具包构建随机森林分类模型。对建模结果影响较大的参数包括决策树棵数、每个决策树随机选择的特征数目和树的深度,每个决策树随机选择的特征数目通常不作调整,randomforest-matlab 工具包中每棵决策树都完全生长不作剪枝,因此,本实验通过调整决策树的棵数对模型的结果进行优化。建模和测试的流程如图 5 所示。

为了提升随机森林分类模型的泛化性,将采集到的 360 组光谱数据的顺序打乱,把经过随机排列后的前 100 组数据作为训练集,余下的 260 组数据作为验证集。定义 201/304/316/430 4 种不锈钢的编号依次为 1、2、3、4,则模型输入量为每组数据 12 条分析谱线的强度及该组数据对应的编号。若分类模型输出的编号与输入的编号一致,则说明分类结果正确,否则,结果错误。通过改变模型中决策树的棵数(设置为 50, 100, 150, ..., 1000),建立不同的分类模型,使用验证集对模型进行验证,得到了决策树棵数对随机森林分类模型的影响如图 6 所示,通常决策树的数量越多,建模时间越久、模型的性能越好,本实验中,决策树棵数增长到 400 时测试集的分类正确率第一次达到最大值 98.11%,此后在最大值附近波动,为了减少建立模型花费的时间,确定模型中决策树的棵数为 400。

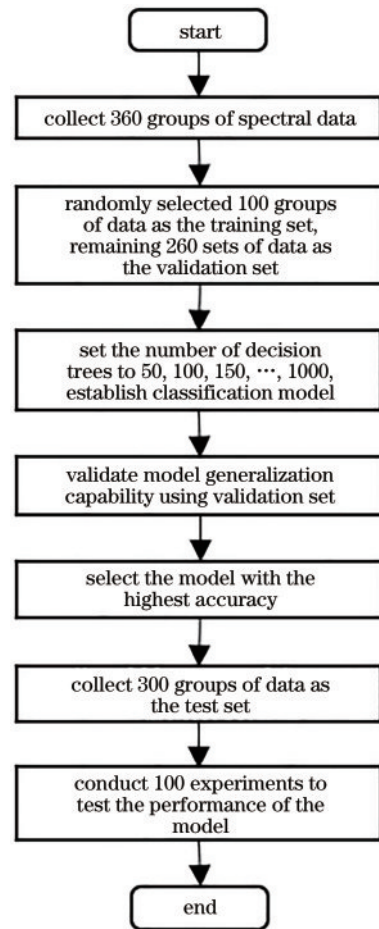


图 5 分类模型建立和测试流程图

Fig. 5 Classification model establishment and test flow chart

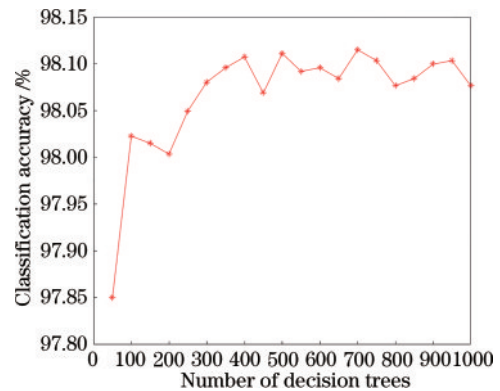


图 6 决策树棵数对分类正确率的影响

Fig. 6 Influence of decision tree number on classification accuracy

为了测试分类模型的性能,以 400 棵决策树、13 个输入特征作为 RF 算法的参数构建分类模型,每种样品重新采集 75 组数据(4 种样品共 300 组)作为测试集,进行 100 次分类实验。100 次分类实验的正确率如图 7 所示,平均分类正确率为 98.28%,标准差为 0.20%,平均建模时间为 0.418 s,结果表明,该分类模型的精度较高、稳定性好,并且建模时间短、效率高。此外,随机选取了 100 组数据进行单组分类实验,对单组分类时间进行了测试,结果显示,单次分类的平均时

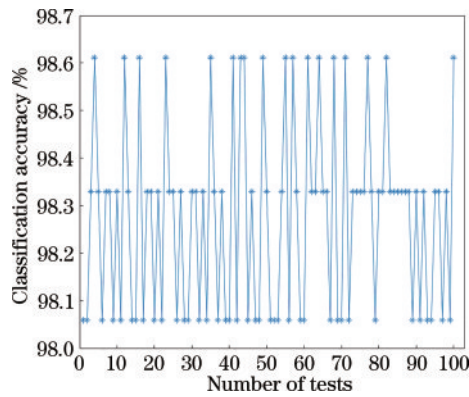


图7 100次实验的分类正确率

Fig. 7 Classification accuracy of 100 experiments

间仅有 0.019 s,说明 LIBS 技术结合 RF 算法建立的分
类模型具有运用到工业在线分类中的可行性。

4 结 论

本文对 LIBS 检测不锈钢的激光能量、延迟时间和
聚焦深度等实验参数进行了优化,优化后的实验参
数如下:激光能量为 100 mJ,延迟时间为 1 μ s,聚焦深
度为 2 mm。采用上述参数进行实验,建立了基于
LIBS 技术结合 RF 算法的 201、304、316、430 4 种牌
号的不锈钢分类模型,模型的平均分类正确率为
98.28%,标准差为 0.20%,平均建模时间为 0.418 s,
单组数据的平均分类时间为 0.019 s。以上结果说明,
LIBS 结合 RF 算法对不锈钢进行分类是可行的,并且
建立的模型正确率和效率较高,可将其应用于不锈
钢的在线分类领域。

参 考 文 献

- [1] 陈青月, 潘建, 朱德庆, 等. 不锈钢尘泥球团预还原-熔
炼回收有价值金属[J/OL]. 中国有色金属学报: 1-20.
[2021-01-19]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20211109.2009.007.html>.
Chen Q Y, Pan J, Zhu D Q, et al. Recovery of valuable
metals from stainless steel dust and sludge pellets by pre-
reduction-smelting[J/OL]. The Chinese Journal of
- Nonferrous Metals: 1-20. [2021-01-19]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20211109.2009.007.html>.
- [2] 卢春生, 陈自斌, 张进莺. 《废不锈钢回收利用技术条
件》标准的研究与制定[J]. 铁合金, 2019, 50(4): 38-41.
Lu C S, Chen Z B, Zhang J Y. Research and
development on the standard of recycling stainless steel
scrap[J]. Ferro-Alloys, 2019, 50(4): 38-41.
- [3] Xing P J, Dong J H, Yu P W, et al. Quantitative
analysis of lithium in brine by laser-induced breakdown
spectroscopy based on convolutional neural network[J].
Analytica Chimica Acta, 2021, 1178: 338799.
- [4] 于丹, 孙艳, 冯志书, 等. 通过圆偏振光提高飞秒激光
诱导击穿光谱的发射强度[J]. 中国激光, 2021, 48(1):
0111001.
Yu D, Sun Y, Feng Z S, et al. Improving emission
intensity of femtosecond laser-induced breakdown
spectroscopy by using circular polarization[J]. Chinese
Journal of Lasers, 2021, 48(1): 0111001.
- [5] 马晓, 李安, 王宪双, 等. 小样本量复合肥中氮磷钾高精
度预测光谱方法[J]. 中国激光, 2021, 48(23): 2311003.
Ma X, Li A, Wang X S, et al. Spectral method for
predicting nitrogen, phosphorus, and potassium in small
amount of compound fertilizer[J]. Chinese Journal of
Lasers, 2021, 48(23): 2311003.
- [6] Kashiwakura S, Wagatsuma K. Rapid sorting of stainless
steels by open-air laser-induced breakdown spectroscopy
with detecting chromium, nickel, and molybdenum[J].
ISIJ International, 2015, 55(11): 2391-2396.
- [7] Goode S R, Morgan S L, Hoskins R, et al. Identifying
alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a
time-resolved high resolution echelle spectrometer[J].
Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, 15(9):
1133-1138.
- [8] Shin S, Moon Y, Lee J, et al. Improvement in
classification accuracy of stainless steel alloys by laser-
induced breakdown spectroscopy based on elemental
intensity ratio analysis[J]. Plasma Science and
Technology, 2020, 22(7): 074011.
- [9] Kong H Y, Sun L X, Hu J T, et al. Selection of spectral
data for classification of steels using laser-induced breakdown
spectroscopy[J]. Plasma Science and Technology, 2015,
17(11): 964-970.