

# 激光诱导击穿光谱技术定量分析氩气和氮气中的痕量氧含量

杨文斌<sup>1,2</sup>, 李斌成<sup>1,3</sup>, 韩艳玲<sup>1</sup>, 王强<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院光电技术研究所, 四川 成都 610209;

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049;

<sup>3</sup>电子科技大学光电信息学院, 四川 成都 610054

**摘要** 氩气和氮气被广泛用作增材制造中的保护气体,但局部高温及材料中的氧逸出等因素会导致熔融区附近的氧含量与保护气体中的氧含量存在差异,提出采用激光诱导击穿光谱技术检测熔融区附近的痕量氧含量。通过实验测量氧气/氩气和氧气/氮气的击穿光谱,结合氧原子谱线强度与连续背景强度的比值,获得了氩气和氮气中痕量氧含量的检测定标曲线,得到氩气和氮气中氧体积分数的检测限分别为  $31 \times 10^{-6}$  和  $41 \times 10^{-6}$ ;通过分析等离子体的形成和衰退过程发现,氩气等离子体的电子温度比氮气等离子体的高,其衰减比氮气等离子体缓慢,因此在相同的实验条件下,氩气等离子体中的氧原子谱线强度和信噪比均比氮气等离子体的高,从而使得氩气中氧含量的检测限低于氮气中氧含量的检测限。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 痕量氧含量; 定量分析; 检测限

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.1011001

## Quantitative Analysis of Trace Oxygen Concentration in Argon and Nitrogen Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Yang Wenbin<sup>1,2</sup>, Li Bincheng<sup>1,3</sup>, Han Yanling<sup>1</sup>, Wang Qiang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China;*

<sup>2</sup>*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

<sup>3</sup>*School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China*

**Abstract** Argon and nitrogen are widely used as shielding gas in additive manufacturing. However, the high temperature in localized melting area and the release of oxygen in the row materials can cause the difference of oxygen content between melting zone and shielding environment. Laser-induced breakdown spectroscopy is proposed to measure the trace oxygen content in argon and nitrogen near the melting zone. The experimental calibration curves are obtained from laser-induced spectra of oxygen/argon or oxygen/nitrogen mixture gas with different oxygen contents combined with the ratio of oxygen spectral line intensity to continuous background strength. Detection limits of oxygen concentration are determined to be  $31 \times 10^{-6}$  in argon and  $41 \times 10^{-6}$  in nitrogen. By analyzing the formation and decay characteristics of the plasma, we find that the electron temperature of argon plasma is higher than that of nitrogen plasma and the decay of argon plasma is slower than that of nitrogen plasma. Therefore, under the same experimental conditions, spectral line intensity and signal-noise ratio of argon plasma are stronger than that of nitrogen plasma, which lead to lower detection limit of the content of oxygen in argon.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; trace oxygen content; quantitative analysis; detection limit

收稿日期: 2017-04-25; 收到修改稿日期: 2017-05-26

作者简介: 杨文斌(1991—),男,博士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。E-mail: wbyang91@163.com

导师简介: 李斌成(1966—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事光学检测技术、激光光谱痕量气体检测、激光技术与应用方面的研究。E-mail: bcli@uestc.edu.cn(通信联系人)

## 1 引 言

采用增材制造(AM)技术制造的零件因具有晶粒细小、成分均匀、组织致密和综合力学性能优异等特点而被广泛应用于航空航天、电力、石化、船舶等领域<sup>[1]</sup>。在 AM 过程中,为了避免熔融材料被氧化,通常采用氩气或氮气作为保护气体<sup>[2]</sup>。然而,气体的纯度不够高或材料中的氧在高温下逸出等都会导致制造环境中存在一定含量的氧;而且 AM 过程中的温度很高,即使在低氧含量的环境下,金属也很容易与痕量水或痕量氧发生反应生成氧化物<sup>[3]</sup>,从而破坏金属结构的连续性,降低材料的力学性能和疲劳性能。因此,实时监测 AM 过程中保护气体中的氧含量,特别是熔池区域的氧含量具有重要意义。

目前,工业中在线检测氧含量的方法主要有氧化锆法、磁氧法、电化学传感法<sup>[4-5]</sup>和激光光谱法(包括红外傅里叶光谱法、荧光光谱法<sup>[6]</sup>、可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)法<sup>[7]</sup>和光腔衰荡光谱法<sup>[8]</sup>等)。在 AM 过程中,成型舱内的多个运动轴会产生振动,并且在激光烧结过程中会辐射宽波段的杂散光,这些都会干扰磁氧法和激光光谱法的测量结果。此外,氧化锆法需要引入额外的热源,而成型舱需要精确控温,因此,AM 过程中主要采用电化学传感法检测氧含量<sup>[9]</sup>。

AM 过程中的局部高温及原材料熔融时会释放氧,这可能会导致熔融区与环境中的氧含量存在差别,而电化学传感器通常安装在成型舱壁上,无法对熔融区附近的氧含量进行直接检测。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术通过激光聚焦产生的局部高温将样品原子化,并电离产生等离子体,根据原子跃迁谱线的位置和强度得到样品的定性信息和定量信息。该技术作为一种元素分析技术,能够快速、实时、在线检测分析保护气体以及制造材料和成型元件中的氧含量,并且具有采样简单、无需预处理等优点。鉴于此,本文提出利用 LIBS 技术检测氩气和氮气中的痕量氧含量,该技术可望用于 AM 中熔融区附近氧含量的直接检测。为了研究 LIBS 技术检测 AM 环境气体中氧含量的可行性,采用不同氧含量的氩气和氮气击穿光谱,结合氧原子谱线强度与连续背景强度的比值,建立了氩气和氮气中痕量氧含量检测的定标曲线,计算了氩气和氮气中氧含量的检测限。结果显示,利用 LIBS 技术在线检测 AM 环境中的氧含量是可行的(通常要求 AM 环境中氧的体积分数低于 0.5%<sup>[10-12]</sup>);通过分析等离子体的形成和衰退过程,解释了造成氩气和氮气中氧含量检测限差异的原因。

## 2 实验装置

采用 LIBS 技术测量氩气或氮气中氧含量的实验方案如图 1 所示。Nd:YAG 激光器(波长为 1064 nm,脉宽为 18 ns,发散角约为 0.5 mrad)发出的激光经 50 mm 聚焦透镜后被聚焦到腔内,激发氩气或氮气产生等离子体,腔内压力为 101.325 kPa,窗口材料为石英。实验中激发激光脉冲的能量由可变衰减器调节,并由能量计监测。采用 iHR320 型光谱仪采集等离子体发射光谱,收集立体角为 0.01 sr,光谱仪配备 1200 line·mm<sup>-1</sup>全息平面闪耀光栅(光栅色散值为 2.31×10<sup>-6</sup>)及增强电荷耦合器件(ICCD)阵列,通过控制 ICCD 触发信号与激光信号之间的延迟  $t_d$  及 ICCD 的积分时间  $t_w$  来优化信噪比。在光谱采集过程中,ICCD 延迟时间  $t_d=1.0 \mu\text{s}$ ,积分时间  $t_w=5 \mu\text{s}$ ,采用多次平均的方法来降低噪声干扰及信号波动。光谱仪入口狭缝宽度为 50  $\mu\text{m}$ ,利用 He-Ne 单纵模激光器(中心波长为 632.8 nm,脉冲的半峰全宽 FWHM 为 0.29 pm)对仪器的展宽进行标定。拟合结果显示,仪器的展宽为洛伦兹线型,FWHM 为 0.127 nm。

实验中所用氩气、氮气和氧气的纯度均不小于 99.999%,这 3 种气体均由成都侨源气体股份有限公司提供。在高纯氮气中, $\varphi(\text{O}_2)\leq 3.0\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{H}_2)\leq 1.0\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{CO}+\text{CO}_2+\text{CH}_4)\leq 1.0\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{H}_2\text{O})\leq 3.0\times 10^{-6}$ 。在高纯氩气中, $\varphi(\text{H}_2)\leq 0.5\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{O}_2)\leq 1.5\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{N}_2)\leq 4.0\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{CO}+\text{CO}_2+\text{CH}_4)\leq 1.0\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{H}_2\text{O})\leq 3.0\times 10^{-6}$ 。在高纯氧气中, $\varphi(\text{H}_2)\leq 0.5\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{Ar})\leq 2.0\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{N}_2)\leq 5.0\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{CO}_2)\leq 0.5\times 10^{-6}$ , $\varphi(\text{H}_2\text{O})\leq 2.0\times 10^{-6}$ 。通过控制氧气/氩气、氧气/氮气混合气体的分压来配制不同浓度的混合气体。配制过程如下:1)先用极限真空度约为 800 Pa 的真空泵多次换气(换气次数为 15~20 次),然后用较大流量的高纯氩气或氮气长时间吹洗腔体及配气管道;2)将一定分压的氩气(或氮气)与氧气充分混合,得到混合气体;3)利用氩气(或氮气)稀释混合气体,使混合气体中的氧含量

降低至稀释前的 1/2;4)重复稀释多次即可得到不同浓度的混合气体。利用上述方法配制了 8 组氧气/氩气和氧气/氮气混合气体。测量过程中,每个浓度下的光谱测量 5 次,每次测量结果为 25 个光谱的平均值,每个浓度下光谱中氧谱线强度的相对标准偏差(RSD)小于 7%。

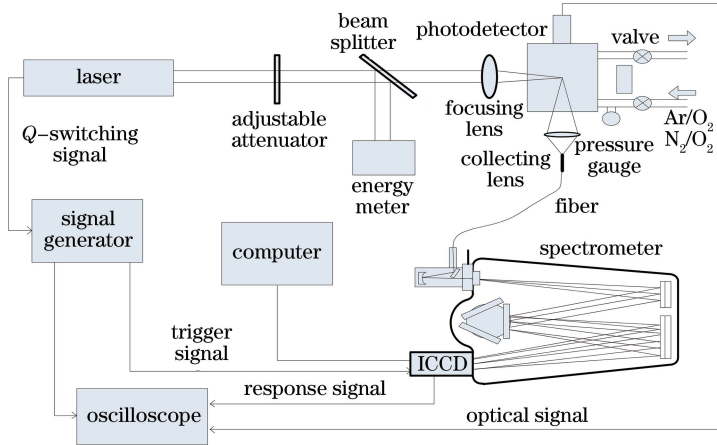


图 1 采用 LIBS 技术测量氧含量的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental device for measuring oxygen content by laser-induced breakdown spectroscopy

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 激光诱导击穿光谱

激光诱导氧气/氩气、氧气/氮气的击穿光谱如图 2 所示,内插图图为  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线附近的放大图。由图 2(a)可见,氩离子谱线主要分布在小于  $550 \text{ nm}$  的波段,氩原子谱线主要分布在大于  $650 \text{ nm}$  的波段。由图 2(b)可见,在  $740 \sim 750 \text{ nm}$  波段有强烈的氮原子谱线,在  $380 \sim 550 \text{ nm}$  波段除了存在氮原子谱线外,还存在氮离子谱线、氮分子谱带以及氮分子的离子谱带。在氧气/氩气、氧气/氮气击穿光谱中均能观察到  $777.3 \text{ nm}$  的氧原子谱线,并且受氩和氮原子谱线的干扰较小,由于氧含量较低,并未观测到氧原子的离子谱线。

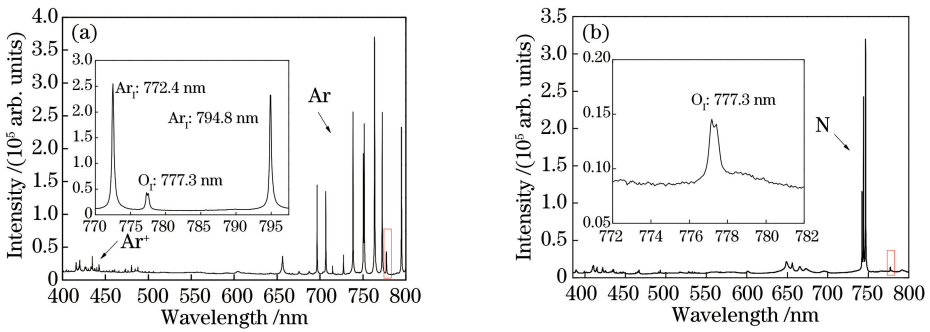


图 2 (a)氧气/氩气和(b)氧气/氮气的激光诱导击穿光谱

Fig. 2 Laser induced-breakdown spectra of (a) oxygen/argon and (b) oxygen/nitrogen

当氧含量较低时, $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线的强度很弱,信噪比较差。为了增加  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线的强度,改善信噪比,实验中适当增大了 ICCD 的增益,此时  $Ar_1:772.4 \text{ nm}$  或  $N_1:742.364 \text{ nm}$ 、 $N_1:744.229 \text{ nm}$ 、 $N_1:746.831 \text{ nm}$  谱线的强度已达到饱和。另外, $N_1:742.364 \text{ nm}$ 、 $N_1:744.229 \text{ nm}$ 、 $N_1:746.831 \text{ nm}$  谱线距离  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线较远,超出了扫描式光谱仪单次扫描的最大波长范围。为了减小不同激光脉冲激发的等离子体状态的差异和光谱强度波动对氧含量测量结果的影响,实验中只选取了  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线附近的光谱进行测量,并且考虑到连续背景辐射强度只与基体元素的浓度有关,利用  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线附近的连续背景强度对实测光谱进行归一化处理。基于小波分析结合软阈值降噪方法<sup>[13]</sup>,利用连续背景辐射强度对实测光谱进行归一化处理,得到了不同氧含量下的击穿光谱,如图 3 所示,纵坐标为实测光谱强度与连续背景强度之比。在氧气/氩气的击穿光谱中,由于  $Ar_1:772.4 \text{ nm}$  谱线的干扰, $O_1:777.3 \text{ nm}$  左侧区域并未完全

重合,光谱强度存在一定波动;而在氧气/氮气的击穿光谱中, $O_1:777.3\text{ nm}$ 附近无干扰谱线,背景区域完全重合。由于气体中存在一定浓度的氧气、水蒸气等含氧的气体,故而在纯氩气(纯度不小于99.999%)的击穿光谱中仍能观察到 $O_1:777.3\text{ nm}$ 谱线,而在纯氮气(纯度不小于99.999%)的击穿光谱中, $O_1:777.3\text{ nm}$ 谱线的强度非常微弱。

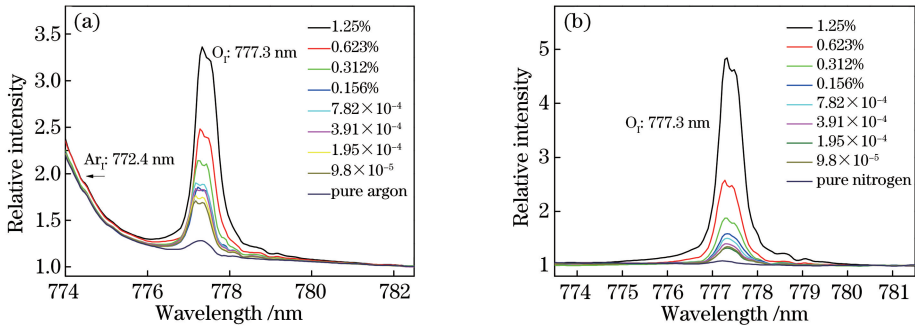


图3 不同氧含量下(a)氧气/氩气和(b)氧气/氮气的激光诱导击穿光谱

Fig. 3 Laser induced-breakdown spectra of (a) oxygen/argon and (b) oxygen/nitrogen at different oxygen contents

### 3.2 定标曲线及检测限

实测光谱信号包含了高频噪声、中频谱峰和低频背景。噪声主要包含光子散粒噪声、暗电流噪声、闪烁噪声和热噪声<sup>[14]</sup>;中频信号主要为原子谱线、离子谱线或分子谱线,谱线强度为<sup>[15]</sup>

$$I_{ul} = N \frac{g_u \exp[-E_u/(kT_{exc})]}{Z(T_{exc})} A_{ul} h\nu_{ul}, \quad (1)$$

式中 $I_{ul}$ 为高低能级跃迁的谱线强度, $N$ 为粒子数, $Z(T_{exc})$ 为配分函数, $T_{exc}$ 为激发温度, $A_{ul}$ 为跃迁系数, $h$ 为普朗克常数, $\nu_{ul}$ 为跃迁频率, $g_u$ 为高能级简并度, $E_u$ 为高能级能量, $k$ 为玻尔兹曼常数。在激发条件相同的情况下,谱线的强度与元素含量呈线性关系。低频背景主要来源于自由电子的韧致辐射和电子从自由态到束缚态的跃迁<sup>[16]</sup>,发射系数为

$$\epsilon_c = \left[ \frac{16\pi e^6}{3c^2 (6\pi m_e^3 k)^{1/2}} \right] \frac{n_e n_i}{\lambda T_e} \left\{ \xi \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right] + G \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right\}, \quad (2)$$

式中 $n_e$ 和 $n_i$ 分别为电子和离子的数密度, $T_e$ 为电子温度, $\xi$ 为自由-束缚跃迁修正因子, $G$ 为自由-自由跃迁 Gaunt 因子, $c$ 、 $m_e$ 、 $e$ 、 $\lambda$ 分别为光速、电子质量、电荷和波长。由于氧含量很低,连续背景辐射强度完全由电子温度和基体元素(即氩或氮)的含量确定。结合沙哈公式 $\frac{n_e n_i}{n_a} = 2 \frac{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{h^3} \frac{Z_i}{Z_a} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k T_e}\right)$ 可得谱线强度 $I_{ul}$ 与连续背景强度 $I_c$ 之比为<sup>[16]</sup>

$$R(\lambda) = \frac{I_{ul}}{I_c} = 2 \times 10^{-5} \frac{A_{ul} g_u}{Z_i} \frac{1}{T_e} \frac{\exp\left(\frac{E_i - E_u - \Delta E_i}{k T_e}\right)}{\xi \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right] + G \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right)} \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \frac{N}{(1-\alpha)N_m}, \quad (3)$$

式中 $n_a$ 为原子数, $Z_i$ 为离子的配分函数, $Z_a$ 为原子的配分函数, $E_i$ 为电离势, $\Delta E_i$ 为电离势的修正项, $\alpha$ 为电离度, $N$ 、 $N_m$ 分别为待测元素和基体元素的粒子数, $A_{ul}$ 为跃迁几率, $E_u$ 为上能级能量, $\Delta\lambda$ 为计算背景强度的光谱范围。上述推导过程中利用了LTE假设(即 $T_{exc} = T_e$ )、背景强度与发射系数的关系( $I_c = \epsilon_c \Delta\lambda$ )及原子数与电离度的关系 $[n_a = (1-\alpha)N_m]$ <sup>[17]</sup>。可见,氧原子谱线与背景辐射强度之比与氧元素和基体元素(氩或氮)浓度之比呈线性关系,利用原子谱线与背景辐射强度之比建立的定标曲线在一定程度上能够降低激光诱导等离子体不稳定性产生的影响。

选择 $O_1:777.3\text{ nm}$ 作为分析谱线,该谱线实际上是 $2s^2 2p^3(4S^0)3p$ 态3个不同角动量( $J=3,2,1$ )对应的能级向 $2s^2 2p^3(4S^0)3s$ 态跃迁时发射的3条特征谱线的叠加。由于光谱仪分辨率的限制,氧原子的3条谱线重叠得较为严重,特别是 $777.417\text{ nm}$ 和 $777.539\text{ nm}$ 的谱线,因此利用曲线拟合确定的谱线强度会有较大误差,并且利用曲线拟合方法分离重叠峰的误差会随重叠度的增加而增大<sup>[18]</sup>。这3条谱线的上能级能量差

很小,分别为  $3.67 \text{ cm}^{-1}$  和  $2.02 \text{ cm}^{-1}$ ,并且跃迁几率均为  $3.69 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ <sup>[19]</sup>,因此这 3 条谱线的相对强度非常稳定,即  $I_1:I_2:I_3 \approx g_1:g_2:g_3$  ( $g$  为上能级简并度),利用这 3 条谱线的强度之和建立定标曲线能在一定程度上改善由曲线拟合引起的误差。利用洛伦兹线型函数对降噪后的光谱进行拟合,即

$$I(\lambda) = \sum_{i=1}^M I_i \frac{2}{\pi} \frac{\gamma_i}{4(\lambda - \lambda_i^0)^2 + \gamma_i^2} + I_b, \quad (4)$$

式中  $I(\lambda)$  为实测光谱,  $M$  为谱峰个数,  $I_b$  为背景信号,  $I_i$ 、 $\lambda_i^0$ 、 $\gamma_i$  分别为第  $i$  条谱线的强度、中心波长和半峰全宽。然后将氧原子 3 条谱线对应的强度之和作为  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线的强度,由于洛伦兹线型满足归一化,因此等效于利用峰面积建立定标曲线。建立的氧原子谱线强度关于氧元素含量的定标曲线如图 4(a) 和图 4(c) 所示,图中横坐标为氧含量,纵坐标为  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线强度,数据点上的竖线代表 5 次测量结果的标准差,拟合优度  $R^2$  分别为 0.9692、0.9532,斜率分别为  $1.946 \times 10^3$ 、 $0.5505 \times 10^3$ 。当氧含量较低时,  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线强度的波动很大,且与氧含量的线性关系不明显。利用原子谱线与背景辐射强度之比建立的定标曲线如图 4(b) 和图 4(d) 所示,拟合优度  $R^2$  分别为 0.9805、0.9762,原子谱线与连续背景强度之比在氧含量较低时与氧含量具有较好的线性关系,并且波动较小。可见,利用原子谱线与背景辐射强度之比建立的定标曲线更具优势,说明该方法能在一定程度上对实验波动进行补偿和校正。然而,由于实验所用氙气和氮气中含有一定的含氧气体,或可能存在配气管漏气、含氧物质渗透等,导致建立的定标曲线的截距不为零,并且使得  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线强度以及原子谱线与背景辐射强度之比在氧含量较低时出现较大波动。由检测限公式<sup>[20]</sup>  $L_{\text{LOD}} = 3\sigma/K$  ( $L_{\text{LOD}}$  为检测限,  $\sigma$  为空白背景标准差,  $K$  为定标曲线斜率)可计算得到氙气和氮气中氧含量的检测限分别为  $31 \times 10^{-6}$  (利用  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线强度与连续背景强度之比建立的定标曲线计算检测限时,  $\sigma$  为最低氧含量样品背景信号的相对标准偏差,  $\sigma = 0.0025$ ,  $K = 0.2389$ ) 和  $41 \times 10^{-6}$  ( $\sigma = 0.0066$ ,  $K = 0.4665$ )。可见,氙气中氧含量的检测限低于氮气中氧含量的检测限。此外,在图 3(a) 中纯氙气 [ $\varphi(\text{O}_2) \leq 10 \times 10^{-6}$ , 小于计算所得检测限] 的激光诱导击穿光谱中可清晰地看到氧的特征谱线。其原因可能为:1) 空白背景噪声难以确定,导致计算所得背景噪声偏大;2) 氧含量较低时的信号强度波动较大,导致定标曲线的斜率存在一定偏差,而检测限的计算值依赖于定标曲线的斜率,因此致使检测限偏高;3) 腔内壁吸附的含氧物质的释放、腔体内外存在的化学势梯度导致含氧物质的渗透以及腔体和配气管道可能存在的漏气等因素可能导致腔内气体中氧的体积分数略高于  $10 \times 10^{-6}$ ,从而导致在纯氙气的激光诱导击穿光谱中也能观察到氧的谱线。

对于  $1.064 \mu\text{m}$  波长的纳秒激光而言,其对等离子体的加热机制主要为逆韧致吸收,粒子通过与电子碰撞获得能量,温度和电子数密度作为表征等离子体状态最重要的参数,直接影响着等离子体形成、演化的动力学过程以及等离子体中的能量传输效率。利用沙哈-玻尔兹曼公式  $\ln\left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1}\right) - \ln\left[2 \frac{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{n_e}\right] - \ln\left(\frac{I_2 \lambda_2}{g_2 A_2}\right) = -\frac{E_1 - E_2 + E_i - \Delta E_i}{k T_e}$ <sup>[21]</sup> 计算氧气/氙气等离子体的电子温度,结果为  $1.7 \times 10^4 \text{ K}$ 。其中,下标 1 和 2 分别代表高低电离态,  $A$  为离子碰撞展宽参数。利用玻尔兹曼公式  $\ln\left(\frac{I_2 \lambda_2}{g_2 A_2}\right) = -\frac{E_2}{k T_e} + \ln\left(\frac{N h c}{Z}\right)$ <sup>[22]</sup> 计算得到氧气/氮气等离子体的电子温度为  $1.1 \times 10^4 \text{ K}$ 。利用  $\text{Ar}_1:794.8 \text{ nm}$  和  $\text{N}_1:746.8 \text{ nm}$  原子谱线 Stark 展宽公式  $\omega_s \approx 2[1 + 1.75A(1 - 0.75r)] n_e \times 10^{-16} \omega$ <sup>[23]</sup> 可计算得到氧气/氙气和氧气/氮气等离子体的电子数密度分别为  $1.55 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  和  $1.47 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。其中:  $\omega$  为与电子温度有关的电子碰撞参数;  $r$  为离子之间的平均距离与 Debye 长度的比值,并且忽略了离子对线宽的影响。在等离子体形成阶段,氙气等离子体具有更快的级联增长速率<sup>[24]</sup>,因此具有更高的温度和电子数密度。氙气和氮气的热导率分别为  $178.11 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  和  $261.08 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,因此氮气等离子体通过热传导冷却的速率比氙气等离子体的速率大<sup>[25]</sup>。此外,弹性碰撞是电子能量损失的主要机理,氙气等离子体的电子能量损失和碰撞冷却速率均比氮气等离子体的小<sup>[26]</sup>。基于上述原因,在相同的实验条件下,氙气等离子体的温度高于氮气等离子体的温度(与实验结果一致),并且氙气等离子体的降温过程更缓慢,从而导致氙气等离子体中  $O_1:777.3 \text{ nm}$  谱线的强度和信噪比均比氮气等离子体的高,由于检测限与信号强度和信噪比密切相关,因此氙气中氧含量的

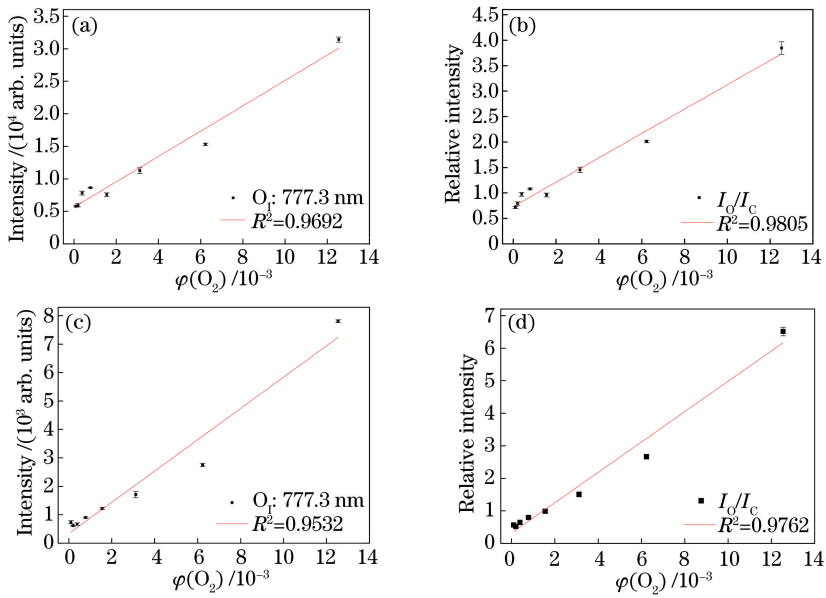


图 4 利用(a)氧气/氩气等离子体和(c)氧气/氮气等离子体的氧谱线强度建立的定标曲线；

利用(b)氧气/氩气等离子体和(d)氧气/氮气等离子体的氧谱线强度与背景强度之比建立的定标曲线

Fig. 4 Calibration curves from oxygen spectral line intensity of (a) oxygen/argon plasma and (c) oxygen/nitrogen plasma; calibration curves from the ratio of oxygen spectral line intensity of (b) oxygen/argon plasma and (d) oxygen/nitrogen plasma to background intensity

检测限低于氮气中氧含量的检测限。

## 4 结 论

针对 AM 环境中氧含量实时在线检测的需求,提出了采用 LIBS 检测痕量氧的方法,计算得到了氩气和氮气中氧含量的检测限分别为  $31 \times 10^{-6}$  和  $41 \times 10^{-6}$ 。基于实测光谱,根据沙哈-玻尔兹曼公式和玻尔兹曼公式计算得到氩气和氮气等离子体的电子温度分别为  $1.7 \times 10^4$  K 和  $1.1 \times 10^4$  K;基于氩和氮原子谱线 Stark 展宽计算得到氩气和氮气等离子体的电子数密度分别为  $1.55 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  和  $1.47 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。通过分析等离子体的形成和衰退过程发现:氩气对激光的吸收强于氮气对激光的吸收,导致氩气等离子体的温度和电子数密度比氮气等离子体的高;氩气的热导率和碰撞冷却速率比氮气的小,导致氩气等离子体的温度衰减缓慢。因此,在相同的实验条件下,氩气等离子体中氧原子谱线的强度和信噪比均比氮气等离子体的大,从而使得氩气中氧含量的检测限低于氮气中氧含量的检测限。建立的 LIBS 实验装置能够满足常规 AM 过程的需求。然而在氧含量很低时,利用分压比配制的混合气中氧含量的实际值与理论值可能存在较大偏差,并且腔体内外存在化学势梯度及配气管漏气等因素,可能导致含氧物质通过管道接口等连接处缓慢渗透进入腔内,造成氧含量的测量值偏离理论值,从而导致上述定量分析结果呈现较大波动。因此,在后续研究中需要改进配制低氧含量混合气的方法,提高配气精度,通过优化 LIBS 实验参数(激光能量、光谱信号采集延迟时间和积分时间等)及改进后期数据处理(降噪、重叠峰分离等)等方法进一步提高信噪比。此外还要对更精确的定量分析方法(如偏最小二乘法等)进行研究,以实现低含量氧的更准确检测。

## 参 考 文 献

[1] Wang Huaming. Materials' fundamental issues of laser additive manufacturing for high-performance large metallic components[J]. Acta Aeronauticaet Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2690-2698.  
 王华明. 高性能大型金属构件激光增材制造:若干材料基础问题[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2690-2698.

[2] Bandyopadhyay A, Bose S. Additive manufacturing [M]. Boca Raton: CRC Press, 2016: 104.

[3] Gu D D, Meiners W, Wissenbach K, et al. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms[J]. International Materials Reviews, 2012, 57(3): 133-164.

- [4] Courouau J L, Trabuc P, Laplanche G, *et al.* Impurities and oxygen control in lead alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 301(1): 53-59.
- [5] Baltes N, Beyle F, Freiner S, *et al.* Trace detection of oxygen-ionic liquids in gas sensor design[J]. *Talanta*, 2013, 116: 474-481.
- [6] Baleizão C, Nagl S, Schäferling M, *et al.* Dual fluorescence sensor for trace oxygen and temperature with unmatched range and sensitivity[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(16): 6449-6457.
- [7] Zhou X, Yu J, Wang L, *et al.* Sensitive detection of oxygen using a diffused integrating cavity as a gas absorption cell [J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 241: 1076-1081.
- [8] Zhou Sheng, Han Yanling, Li Bincheng. Trace moisture measurement with 5.2  $\mu\text{m}$  quantum cascade laser based continuous-wave cavity ring-down spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(12): 3848-3852.  
周胜, 韩艳玲, 李斌成. 5.2  $\mu\text{m}$  量子级联激光器光腔衰荡光谱技术的痕量水汽检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(12): 3848-3852.
- [9] Yan Hengfeng. Key techniques research on SLM 3D printing equipment for dental application[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016.  
晏恒峰. 牙科激光选区熔化 3D 打印设备关键技术研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2016.
- [10] Read N, Wang W, Essa K, *et al.* Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: process optimisation and mechanical properties development[J]. *Materials & Design*, 2015, 65: 417-424.
- [11] Niu H J, Chang I T H. Selective laser sintering of gas atomized M2 high speed steel powder[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(1): 31-38.
- [12] Zhang B C, Dembinski L, Coddet C. The study of the laser parameters and environment variables effect on mechanical properties of high compact parts elaborated by selective laser melting 316L powder [J]. *Materials Science and Engineering*, 2013, 584: 21-31.
- [13] Schlenka J, Hildebrand L, Moros J, *et al.* Adaptive approach for variable noise suppression on laser-induced breakdown spectroscopy responses using stationary wavelet transform[J]. *Analytical Chimica Acta*, 2012, 754: 8-19.
- [14] Zhang B, Sun L X, Yu H B, *et al.* A method for improving wavelet threshold denoising in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2015, 107: 32-44.
- [15] Yu Yang, Zhao Nanjing, Wang Yin, *et al.* Research on the characteristics of lead contained in lead slime by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(7): 0715001.  
余洋, 赵南京, 王寅, 等. 含铅污泥中铅的激光诱导击穿光谱特性研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(7): 0715001.
- [16] Bastiaans G J, Mangold R A. The calculation of electron density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1985, 40(7): 885-892.
- [17] Moon H Y, Smith B W, Omenetto N. Temporal behavior of line-to-continuum ratios and ion fractions as a means of assessing thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chemical Physics*, 2012, 398: 221-227.
- [18] Zhang B, Yu H B, Sun L X, *et al.* A method for resolving overlapped peaks in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(9): 1087-1097
- [19] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, *et al.* Atomic spectra database (ver. 5.3) [Z/OL]. [2017-04-25]. <http://physics.nist.gov/asd>.
- [20] Gold K, Loening K L, McNaught A D, *et al.* Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1987.
- [21] Yalcin S, Crosley D R, Smith G P, *et al.* Influence of ambient conditions on the laser air spark[J]. *Applied Physics B*, 1999, 68(1): 121-130.
- [22] Sun Yanna, Man Baoyuan, Gao Xun, *et al.* Time evolution characteristics of Zn plasma spectra induced by femtosecond laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(1): 0115002.  
孙艳娜, 满宝元, 高勋, 等. 飞秒激光诱导 Zn 等离子体发射光谱时间演化特性[J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 0115002.
- [23] Griem H R. Spectral line broadening by plasmas[M]. New York: Academic Press, 1974: 350.
- [24] Harilal S S, Bindhu C V, Nampoory V P N, *et al.* Influence of ambient gas on the temperature and density of laser produced carbon plasma[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(2): 167-169.
- [25] Iida Y. Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1990, 45(12): 1353-1367.
- [26] Rumsby P T, Paul J W M. Temperature and density of an expanding laser produced plasma[J]. *Plasma Physics*, 1974, 16: 247-260.