

# 光谱诊断辅助水下湿法焊接等离子体成分计算

李志刚, 徐翔, 黄卫, 李洋

(华东交通大学, 载运工具与装备教育部重点实验室, 南昌, 330013)

**摘要:** 对水下湿法焊接等离子体成分的计算一直很少, 文中通过搭建水下湿法焊接试验平台, 对电弧光谱信息进行采集分析, 根据诊断的结果及气泡成分的研究, 确定了计算中所考虑的粒子。在此基础上, 通过对水下湿法焊接电弧等离子体的平衡方程的分析, 基于质量作用定律, 选择五种基本粒子, 将其它粒子用这五种基本粒子表示, 代入守恒方程组, 在特定的压力和温度下计算了各个粒子的数密度, 这种方法和传统的通过求解 Saha 方程等守恒方程组得到等离子体粒子数密度不同。结果表明, 不同温度区占据主要成分的粒子不同, 对电弧等离子体产生的影响也不同, 既可以为进一步研究水下湿法焊接电弧稳定性及焊接质量提供理论依据及基础, 也可以和光谱信息结合进行温度计算及主要温度区间的粒子确定。

**关键词:** 水下湿法焊接; 电弧光谱; 质量守恒定律; 等离子体成分; 数密度

**中图分类号:** TG 456    **文献标识码:** A    **doi:** 10.12073/j.hjxb.20190701002

## 0 序言

近年来随着人们在海洋领域的开拓和跨海大桥、海底管道等工程的开展, 水下湿法焊接技术得到了愈加广泛的应用, 对于水下湿法焊接的研究也越来越多<sup>[1-4]</sup>, 而电弧等离子组分是计算热力学参数, 光学参数的基础, 在水下湿法焊接中, 等离子体的组分会直接对焊接过程的稳定性产生影响, 进而影响焊接质量。因此对水下湿法焊接电弧等离子组分进行研究是很有必要的, 这对于了解水下湿法焊接热等离子体的性质、设计相关的技术工艺具有重要的意义<sup>[5]</sup>。文中通过搭建水下湿法焊接电弧光谱诊断试验平台, 采集水下湿法焊接电弧光谱信息, 对电弧等离子体成分进行诊断分析, 进一步计算了电弧等离子体的数密度随温度的变化趋势, 不同于传统的通过求解 Saha 方程、解离方程等守恒方程组对电弧等离子体的组分进行求解的方法, 文中通过分析水下湿法焊接电弧等离子体平衡状态下的反应方程, 基于质量作用定律来计算水下湿法焊接电弧等离子体各组分数密度随温度变化的规律, 以便与 Saha 方程求解等离子数密度的方法相互验证。

## 1 反应过程

水下湿法焊接的电弧是在气泡中燃烧的, 水下湿法焊接的电弧燃烧情况如图 1 所示, 电弧引燃时, 电弧热能使电弧区域的水瞬间汽化, 产生一个直径约为 6~9 mm 的核心阴极加热空化气泡。气泡的长大、破裂的过程能周期的循环下去<sup>[6]</sup>。焊接电弧与水的直接作用将会导致水分解成 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 而产生的 O<sub>2</sub> 会马上与焊丝材料以及焊接金属中的某些元素反应而产生大量 CO 和 CO<sub>2</sub> 等气体, 根据 Wang 等人<sup>[7]</sup>的研究与测试, 对于水下湿法焊接, 气泡由 62%~92% 的 H<sub>2</sub>, 11%~24% 的 CO, 4%~6%CO<sub>2</sub> 以及气态金属组成, 焊丝成分的不同又会造成其具体所占的比例不同。从波罗的海进行的湿法水下焊接试验得到的气泡组成成分结果(表 1)<sup>[8]</sup> 也很好证明了这一点。

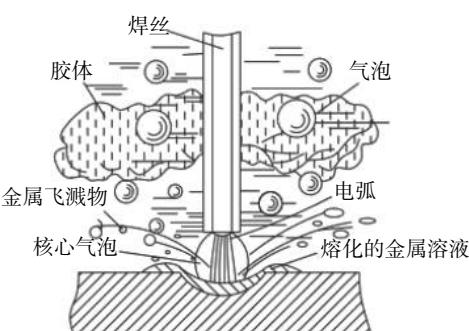


图 1 水下湿法焊接电弧燃烧情况

Fig. 1 Schematic diagram of wet welding arc welding

表 1 波罗的海湿法水下焊接试验气泡组成(体积分数, %)  
Table 1 Bubble composition of the Baltic Sea wet underwater test

焊条类型	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	其它
金红石铁粉型	45	43	8	4
钛型	30	55	10	5

## 2 试验方法

### 2.1 试验设计

搭建水下湿法焊接电弧光谱获取试验平台来采集水下湿法焊接电弧光谱信息, 为模拟不同的水深条件, 将水箱放置在压力罐中, 通过改变压力得到不同的水深条件。

试验中焊接母材为 Q235 钢, 尺寸为 300 mm × 60 mm × 8 mm, 药芯焊丝选用 CH81TNi2, 其它相应的焊接参数如表 2 所示。

表 2 焊接试验参数  
Table 2 Welding experiment parameters

压力 <i>p</i> /MPa	电压 <i>U</i> /V	电流 <i>I</i> /A	送丝速度 <i>v<sub>f</sub></i> /(mm·min <sup>-1</sup> )	焊接速度 <i>v<sub>w</sub></i> /(mm·s <sup>-1</sup> )
0.5	42	280	200	5

选用荷兰 Avantes 公司制造的四通道光纤数字光谱仪测量光谱信号, 其总的光谱通道范围为 200 ~ 840 nm, 为减少焊弧辐射的耗散和衰减对试验不稳定性的影晌, 水箱的光纤探头采集部分设计为具有良好光导性的石英玻璃, 在焊接过程中, 焊炬保持静止, 水箱和工件沿垂直于药芯焊丝的方向以设定速度匀速移动, 以保证固定之后的光纤探头和焊接电弧之间距离的恒定。

### 2.2 诊断结果

由于焊接电弧温度较高, 气体位置被加热到这种温度时会形成独特的等离子体状态, 处于等离子体状态的体系中不仅存在单个分子间的弹性碰撞, 而且由大量的非弹性碰撞。这些作用使分子处于激发态, 并引起分子解离和原子电离过程<sup>[9]</sup>, 因此水下湿法焊接电弧等离子体气泡应该是由原子、分子、各种激发态离子组成的气态混合物。

图 2 为水下湿法焊接电弧光谱图, 借助 NIST 原子光谱数据库对采集的电弧光谱进行分析, 考虑气泡中主要的成分 H<sub>2</sub>, CO 和活泼金属元素 Fe, 因

此对谱线分析时重点考虑 C, H, O 及 Fe 原子及其离子谱线, 诊断结果如表 3 所示。

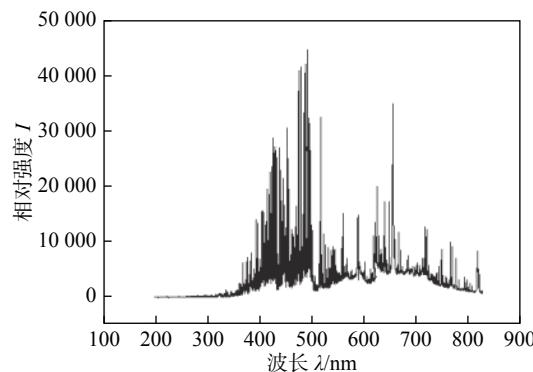


图 2 电弧光谱图

Fig. 2 Arc spectrum

表 3 元素诊断结果  
Table 3 element diagnosis results

元素	识别谱线 $\lambda_1/\text{nm}$	观测谱线 $\lambda_2/\text{nm}$
C I	426.73	426.62
Fe I	375.82	375.68
Fe I	440.48	440.62
Fe I	561.54	516.53
O I	777.19	777.23
H	656.47	656.32
CO	751.28	751.20
C II	513.91	513.94
Fe II	516.65	516.70
Fe II	588.50	588.66
Fe II	685.78	685.57
O II	486.48	486.25
Fe III	396.87	396.73
Fe III	571.29	571.00
Fe III	602.08	602.24

## 3 试验结果与分析

### 3.1 水下湿法焊接等离子体成分确定

在水下湿法焊接电弧温度范围内, 根据文献 [10] 的研究, 单原子结构粒子在等离子体中占据了绝对的比例, 而分子型的粒子所占比例较少, 光谱诊断结果也验证了这一点, 因此结合电离知识, 忽略掉不活泼的金属元素, 在计算中考虑以下等离子体组分: C, C<sup>+</sup>, C<sup>2+</sup>, C<sup>3+</sup>, O, O<sup>+</sup>, O<sup>2+</sup>, O<sup>3+</sup>, Fe, Fe<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, H<sup>2</sup>, H, H<sup>+</sup>, H<sup>2+</sup>, e, CO.

根据研究人员进行的水下湿法焊接试验结果,为了简化计算,在计算中可以考虑设置离子体气泡中H<sub>2</sub>占比为65%,CO占比为30%,Fe为占比5%,忽略掉其它成分,则该三种成分在总成分中所占的摩尔分数为0.65,0.3,0.05.对于不同成分的焊丝,可以根据试验得到的气泡具体成分合理设置不同的比例.

### 3.2 守恒方程组

根据水下湿法焊接电弧等离子体所处的热力学平衡状态,热力学平衡状态下所满足的守恒方程组由原子守恒方程、电荷准中性方程以及压力分布状态方程组成.

#### 3.2.1 原子守恒方程组

$$\sum_{i=1}^N n_i C_{Hi} : \sum_{i=1}^N n_i C_{Ci} = 2y_{H_2} : y_{CO} \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i C_{Hi} : \sum_{i=1}^N n_i C_{Fei} = 2y_{H_2} : y_{Fe} \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i C_{Ci} : \sum_{i=1}^N n_i C_{Oi} = y_{CO} : y_{CO} \quad (3)$$

式中: $n_i$ 是各粒子的数密度; $N$ 是粒子的种类; $C_{Hi}$ , $C_{Ci}$ , $C_{Fei}$ , $C_{Oi}$ 是粒子中含有的H,C,Fe及O原子的个数,例如对CO粒子, $C_{CO}$ ,C=1,O=1.

#### 3.2.2 电荷准中性方程

电弧等离子体对外表现为电中性,因此满足电荷准中性方程,即

$$n_e = \sum n_i^+ + 2 \sum n_i^{++} + 3 \sum n_i^{+++} + \dots \quad (4)$$

#### 3.2.3 压力分布状态方程

电弧等离子粒子数总和符合气体状态方程,即

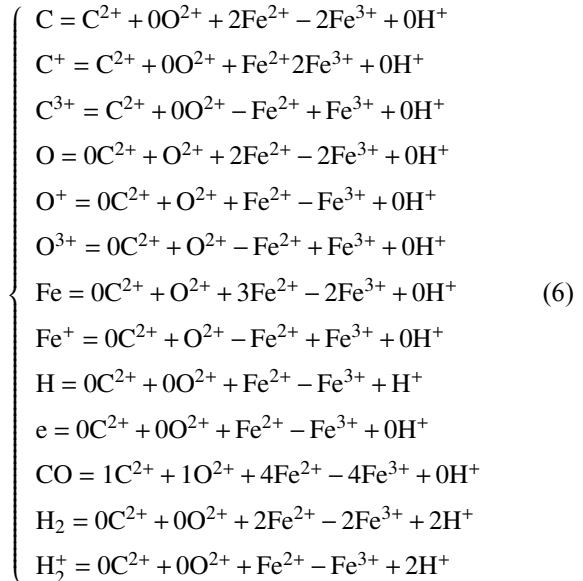
$$\sum_{i=1}^N n_i = \frac{p}{kT} \quad (5)$$

式中: $p$ 为压力; $k$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为温度.

### 3.3 非基本粒子的替换表示

需要求解的等离子体粒子组分有18种,意味着方程有18个未知数,因此在计算中,采用选取5个主要粒子作为计算所采用的基本粒子,根据反应方程将其它的粒子用这5个基本粒子表示,选择的基本粒子为C<sup>2+</sup>,O<sup>2+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Fe<sup>3+</sup>,H<sup>+</sup>.非基本粒子为C,C<sup>+</sup>,C<sup>3+</sup>,O,O<sup>+</sup>,O<sup>3+</sup>,Fe,Fe<sup>+</sup>,e,CO,H<sub>2</sub>,H,H<sub>2</sub><sup>+</sup>.

根据元素守恒以及电荷守恒,非基本粒子和基本粒子的化学反应方程如式(6)所示,即



根据平衡条件每种化学反应符合的质量作用定律,有方程式(7),即

$$\prod_i^{species} n_i^{v_i} = \prod_i^{species} Q_i^{v_i} \quad (7)$$

式中: $Q$ 是粒子单位体积的配分函数, $Q$ 可以通过公式(8)进行计算,即

$$Q_i = \left( \frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \xi_{int,i} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k T}\right) \quad (8)$$

式中: $m_i$ 是粒子*i*的质量; $\xi_{int,i}$ 是粒子*i*内配分函数, $\varepsilon_i$ 是第一电子能级; $h$ 为普朗克常量.

将非基本粒子和基本粒子代入质量作用定律方程(7),得到

$$\left\{ n_{c_j^*} = Q_{c_j}^* \prod_{i=1}^M \left( \frac{n_{c_i}}{Q_{c_i}} \right)^{v_{j,i}} \right\}_{j=1}^{N-M} \quad (9)$$

根据式(9)可以将非基本粒子全部用基本粒子表示出来,以CO粒子为例,即

$$n_{CO} = Q_{CO} \frac{n_{C^{2+}}^1 n_{O^{2+}}^1 n_{Fe^{2+}}^4 n_{Fe^{3+}}^{-4} n_{H^+}^0}{Q_{C^{2+}}^1 Q_{O^{2+}}^1 Q_{Fe^{2+}}^4 Q_{Fe^{3+}}^{-4} Q_{H^+}^0} \quad (10)$$

### 3.4 配分函数的计算

配分函数是联系粒子微观状态和宏观状态的纽带,也是求解电弧等离子体热力学组分必须获得的参数,配分函数的正确性将对求解水下湿法焊接电弧等离子体组分的精度产生直接影响.配分函数分为内配分函数和外配分函数,在计算中,需要对内配分函数进行计算,而对原子及其离子,分子及其离子的配分函数计算需要采用不同的方法.其具体计算方法分别由文献[11]和文献[12]提供的公

式计算, 原子及其离子配分函数计算所需要的数据来自美国国家标准技术研究院(NIST)的最新光谱数据<sup>[13]</sup>, 分子及其离子配分函数所需要的光谱数据取自 Herzberg 的分子光谱表<sup>[14]</sup>.

### 3.5 求解结果与分析

将求解各个粒子组分所需要数据代入(1)~(5)方程组, 方程组中总共有 18 个未知量, 在特定的压力  $p$  和温度  $T$  下, 联立以上方程组进行求解. 对于求解非线性方程组, 可以采用牛顿迭代法求解, 对于非线性方程组, 初值的选择会影响最终结果的求解, 因此采用分段赋值的方法, 计算中压力设定为 0.5 MPa, 温度范围为 1 000~20 000 K.

求得的结果图 3~6 所示, 因所得出的结果数量级较高, 为方便表示, 纵坐标采用对数坐标. 图 3 是  $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $H^+$ ,  $H$ ,  $e$  数密度随温度变化的曲线, 当温度较低时发生的反应为  $H_2 \rightarrow H_2^+ + e$  和  $H_2 \rightarrow H + H$ , 此时  $H_2$  的数密度不断下降,  $H_2^+$  和  $H^+$  的数密度不断升高, 当温度继续升高时,  $H$  原子开始发生电离作用, 生成  $H^+$  离子, 根据研究  $H^+$  可能会对焊接电弧产生抑制作用, 这对研究焊接电弧的稳定性和焊接质量可以提供参考.

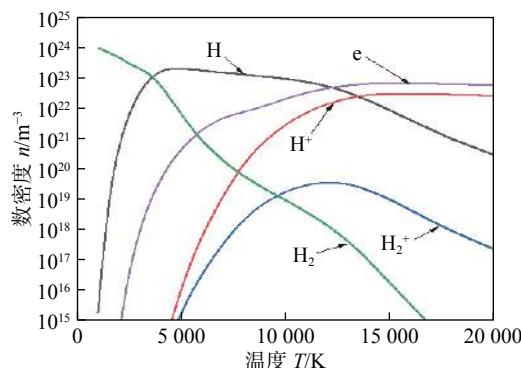


图 3  $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $H^+$ ,  $H$ ,  $e$  粒子数密度

Fig. 3  $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $H^+$ ,  $H$ ,  $e$  particle number density

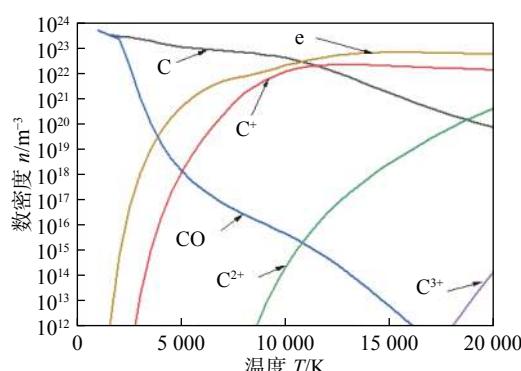


图 4  $CO$ ,  $C$ ,  $C^+$ ,  $C^{2+}$ ,  $C^{3+}$ ,  $e$  粒子数密度

Fig. 4  $CO$ ,  $C$ ,  $C^+$ ,  $C^{2+}$ ,  $C^{3+}$ ,  $e$  particle number density

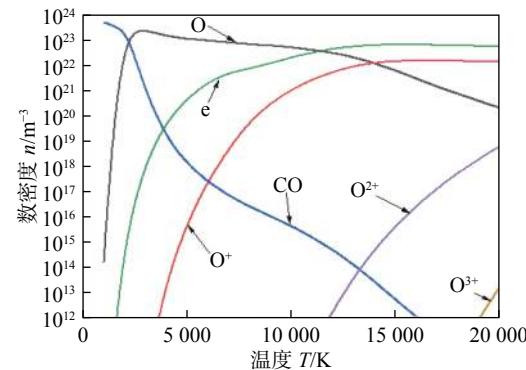


图 5  $CO$ ,  $O$ ,  $O^+$ ,  $O^{2+}$ ,  $O^{3+}$ ,  $e$  粒子数密度

Fig. 5  $CO$ ,  $O$ ,  $O^+$ ,  $O^{2+}$ ,  $O^{3+}$ ,  $e$  particle number density

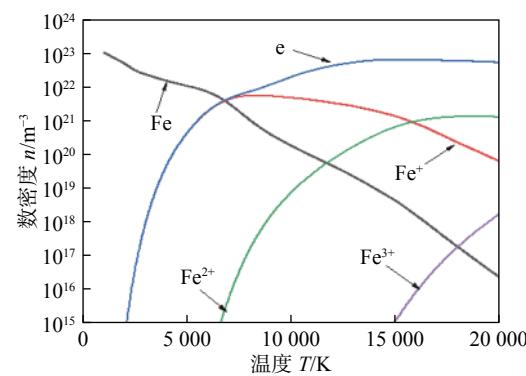


图 6  $Fe$ ,  $Fe^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $e$  粒子数密度

Fig. 6  $Fe$ ,  $Fe^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $e$  particle number density

图 4 是  $CO$ ,  $C$ ,  $C^+$ ,  $C^{2+}$ ,  $C^{3+}$ ,  $e$  数密度随温度变化的曲线, 从图中可以看出, 在较低温度时,  $CO$  电离为  $C$  原子和  $O$  原子, 由于  $C$  原子的电离能较低, 电离出来的  $C$  原子几乎马上电离为  $C^+$ , 随着温度的增加,  $C^+ \rightarrow C^{2+} + e$  反应开始发生, 当温度进一步升高时,  $C^{2+} \rightarrow C^{3+} + e$  的反应也开始发生, 由于  $C^{3+}$  的电离能较高, 在计算的温度范围内,  $C^{3+}$  离子数密度还没有达到最高峰值,  $C^{2+}$  离子数密度也不断上升.

图 5 是  $CO$ ,  $O$ ,  $O^+$ ,  $O^{2+}$ ,  $O^{3+}$ ,  $e$  粒子数密度随温度变化的曲线, 当  $CO$  解离出  $C$  原子和  $O$  原子后, 同  $C$  原子马上电离成  $C^+$  离子不同,  $O$  原子的数密度在一定温度范围内是呈上升趋势的, 之后  $O^+$  离子才在  $O \rightarrow O^+ + e$  反应的作用下生成, 由于  $O^{2+}$  原子具有很强的氧化性, 因此在水下湿法焊接中可以考虑在焊丝中添加脱氧剂以达到改善焊接质量的作用, 由于  $O^{2+}$  的电离能很高, 以至于达到 10 000 K 以上时,  $O^{2+}$  才开始生成, 且在数量级上来看, 其数密度远远低于  $O^+$  离子.

图 6 是  $Fe$ ,  $Fe^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $e$  数密度随温度变化的曲线,  $Fe$  原子作为一开始以蒸气形式存在的粒子, 也是计算中唯一考虑的金属成分, 其数密度随

温度的上升不断下降,Fe原子不断电离为一价态的 $\text{Fe}^+$ ,Fe作为活泼金属元素,其含量会对焊缝质量产生直接影响,如 $\text{FeO}$ 就会对造成焊缝强韧性下降,同时电子的数密度受Fe元素影响很大。

综合对比各图可以看出,在不同的温度区间,占主要比重的是不同粒子,当温度较低(5 000 K以下)时,主要成分为CO, Fe, H<sub>2</sub>, C, O粒子,当温继续升高(5 000~15 000 K),电离出的C<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>粒子占据主要地位,同时C<sup>2+</sup>, O<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>粒子数密度开始快速上升,当温度高于15 000 K时,C<sup>2+</sup>, O<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>粒子数密度继续上升,C<sup>3+</sup>, O<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>粒子数密度也开始快速增大且远没到峰值点。

有研究<sup>[10]</sup>表明水下湿法焊接采用药芯焊丝焊接时在0.1~0.2 m水深条件下电弧等离子体温度在5 000 K左右,且随着水深的增加电弧温度呈上升趋势<sup>[15]</sup>,根据计算结果,在此温度区间内占主要比重的是CO, Fe, H<sub>2</sub>, C, O及电离出的一价态离子,Fe<sup>2+</sup>的电离能较低,在5 000 K时即开始大量电离,因此计算得出的结果与光谱诊断结果相符合,验证了该计算方法的合理性。

## 4 结论

(1) 搭建了水下湿法焊接电弧光谱获取试验平台,对采集的电弧光谱进行了分析诊断,进一步对水下湿法焊接电弧等离子体的组分进行确定,通过分析水下湿法焊接电弧等离子平衡态的化学方程,基于质量作用定律计算了等离子成分的数密度。

(2) 在水下湿法焊接电弧等离子体的成分中,不同温度区占据主要成分的粒子不同,对电弧等离子体产生的影响也不同,可以为进一步研究水下湿法焊接电弧稳定性及焊接质量提供理论依据及基础。

## 参考文献

- [1] 马云鹤,李至尊,孙立,等.水下湿法焊接技术研究进展[J].热加工工艺,2018,47(17): 10~13.  
Ma Yunhe, Li Zhizun, Sun Li, et al. Research progress of underwater wet welding technology[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(17): 10~13.
- [2] Sun Q J , Cheng W Q , Liu Y B , et al. Microstructure and mechanical properties of ultrasonic assisted underwater wet welding joints[J]. Materials & Design, 2016(103): 63~70.
- [3] Bai Qiang, Zou Yan, Kong Xiangfeng, et al. The influence of the corrosion product layer generated on the high strength low-alloy steels welded by underwater wet welding with stainless steel electrodes in seawater[J]. Journal of Ocean University of China, 2017, 16(01): 49~56.
- [4] Grzegorz Rogalski, Dariusz Fydrych, Jerzy Łabanowski. Underwater wet repair welding of API 5L X65M pipeline steel[J]. Polish Maritime Research, 2017, 24(s1): 188~194.
- [5] 王伟宗,荣命哲,Anthony B MURPHY,等.平衡态电弧等离子体统计热力学属性的计算[J].西安交通大学学报,2011,45(4): 86~92.  
Wang Weizong, Rong Minzhe, Anthony B MURPHY, et al. Calculation of statistical thermodynamic properties of equilibrium arc plasma[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2011, 45(4): 86~92.
- [6] 张勇.水下湿法药芯焊丝焊接过程熔滴过渡、气泡行为以及焊缝成形的研究[D].山东:山东大学,2018.
- [7] Wang G R, Yang Q M. Spectroscopic study of temperature of underwater welding arc[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 1997, 33(2): 93~98.
- [8] 史耀武,张新平,雷永平.严酷条件下的焊接技术[M].北京:机械工业出版社,2000.
- [9] 汤文辉,徐彬彬,冉宪文,等.高温等离子体的状态方程及其热力学性质[J].物理学报,2017,66(3): 29~46.  
Tang Wenhui, Xu Binbin, Ran Xianwen, et al. Equation of state of high temperature plasma and its thermodynamic properties[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(3): 29~46.
- [10] 郭伟,郭宁,杜永鹏,等.不同水下环境介质对水下焊接电弧等离子体成分及温度的影响[J].焊接学报,2016,37(10): 13~16.  
Guo Wei, Guo Ning, Du Yongpeng, et al. Effect of different underwater environmental media on plasma composition and temperature of underwater welding arc[J]. Transactions of the China Welding Institution., 2016, 37(10): 13~16.
- [11] 邱德川.大气压下空气电弧组分与折射率计算及其在莫尔偏折中的应用[D].西安:西南交通大学,2017.
- [12] Mayer L A, Mayer M G. Statisticla mechanics[M]. New York, USA: Wiley, 1940.
- [13] Ralchenk O Y, Kramida A E, Reader J, et al. NIST atomicspec-tradatabase[DB/OL].[2019-07-01].<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
- [14] Huber K, Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure: IV Constants of diatomic molecules[M]. New York, USA: Van Nostrand Reinhold, 1979.
- [15] 杨乾铭.水下焊接电弧温度的光谱诊断研究[D].广州:华南理工大学,1996.

**第一作者简介:**李志刚,1971年出生,博士,副教授;主要研究领域为焊接机器人及焊接自动化;发表论文30余篇;Email:[gordon7456@163.com](mailto:gordon7456@163.com).

(编辑: 崔炜)