酸素アセチレン焰に関する研究 (第5報)*

— 焰の燃焼組成について —

大西 巖**, 水野政夫**, 木原通博***

Studies on the Properties of the Oxy-Acetylene Flame (Report 5)*

— On the Composition of Combustion Gas —

By Iwao Onishi,** Masao Mizuno** and Michihiro Kihara***

Abstract

In this report, the oxidize ability of oxy-acetylene flame was defined as follow,
 (total oxygen quantity in flame)-(oxygen quantity that is equivalent
 to acetylene in flame)
 oxidize ability = $\frac{\text{total quantity of combustion product}}{\text{total quantity of combustion product}}$

Authors have introduced the new idea what is called the atomic rate in order to calculate the oxidize ability.

The relations among the oxidize ability $[O]/[S]$ and the mixed ratio O_2/C_2H_2 of flame, the distance from outlet of tip were shown in Fig. 6. The oxidize ability $[O]/[S]$ shown in Fig. 6 was calculated from analytical result of combustion gas shown in Table 1.

I. 緒 言

ガス溶接された溶着金属の化学組成, 局部的にはその組織, 機械的性質と燃焼中のガス組成, 温度との間には密接な関係のあることは周知の通りである。しかしながらこれらの関係についてはもちろん, その個々についての研究報告も少く, 不明りような点が多い。本報はこの

Fig. 1 Relation between compositions of combustion gas and mixed ratio

種の問題を解明するための一端として, 先ず酸素アセチレン焰の燃焼組成について行った実験結果を取まとめたものである。

Fig. 2 External appearance and point of gas analysis on oxy-acetylene flame has various mixed ratio.

W.C.; white cone, A.F.; acetylene feather
 O.E.; over envelope
 torch; high pressure type
 C_2H_2 ; 220mmHg, 6.2l/min,
 O_2 ; 0.5~1.0kg/cm², 6.2~8.6l/min

* 原稿受付 昭和35年3月9日

** 正員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Osaka University

*** 正員 KK宇都鉄工所 Member, Ube Iron Work Co., Ltd.

Table 1 Analytical Results of Combustion Products

Mixed ratio O_2/C_2H_2	Distance from tip (<i>l</i>) mm	Kind of flame*	Compositions of combustion products vol. %						K_w
			CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	O ₂	R (N ₂)	
1.00 ₁	18	[W. C.]	64.2	0.5	31.2	1.0	0.3	2.8	4.2
	30	[A. F.]	55.9	2.5	25.0	4.0	0.2	12.4	3.7
	50	[O. E.]	42.4	5.9	15.4	8.6	0.3	27.4	4.0
1.07 ₈	18	[W. C.]	61.2	3.2	28.2	3.7	0.3	3.5	2.4
	32	[A. F.]	52.0	3.9	19.5	8.5	0.5	15.5	5.7
	45	[O. E.]	43.7	6.3	14.3	10.7	0.3	24.8	5.2
1.14 ₄	15	[W. C.]	59.8	3.8	24.2	7.7	0.2	4.5	5.0
	30	[O. E.]	50.0	5.5	20.2	8.6	0.5	15.2	3.9
	50	[O. E.]	37.6	9.7	11.3	12.2	0.4	28.8	4.1
1.17 ₈	14	[W. C.]	58.6	4.6	22.5	9.2	0.2	4.9	5.2
	26	[O. E.]	51.5	6.1	17.7	11.3	0.4	13.0	5.3
	50	[O. E.]	37.3	9.6	9.6	13.8	0.6	29.0	5.4
1.25 ₇	14	[W. C.]	56.2	7.0	19.3	12.0	0.5	5.0	5.0
	25	[O. E.]	49.5	8.4	15.5	13.3	0.3	13.0	5.1
	40	[O. E.]	40.4	10.7	10.8	14.7	0.3	23.2	5.2
1.34 ₇	13	[W. C.]	53.0	9.6	16.3	15.0	0.3	5.8	5.1
	25	[O. E.]	45.6	11.4	12.8	15.5	0.5	14.2	4.9
	40	[O. E.]	37.1	13.3	8.3	16.8	0.5	24.0	5.6
1.37 ₈	13	[W. C.]	51.2	11.0	16.0	15.5	0.3	6.0	4.5
	25	[O. E.]	44.0	12.2	11.3	16.7	0.3	15.5	5.3
	40	[O. E.]	35.2	14.7	7.7	17.2	0.5	24.7	5.3

* [W. C.] : top of white cone, in acetylene feather
 [O. E.] : top of acetylene feather, in over envelope
 (W. C.) : top of white cone, in over envelope
 (O. E.) : in over envelope
 (A. F.) : in acetylene feather $K_w = p_{CO} \cdot p_{H_2O} / p_{CO_2} \cdot p_{H_2}$

Fig. 1^{1),2)} は混合比の異なった酸素アセチレン焰の白色錐尖端における理論的火焰温度（実際の温度は約10%程度低いといわれている）に基づき、その温度における解離度より計算した燃焼生成物のモル分率を一括して図示したものである。この両資料^{1),2)}を比較して注目すべき点は未反応または解離した酸素は両者とも考慮されているが、後者²⁾の組成中に原子状の O, OH, H などが存在することである。前者¹⁾の計算に用いられた（温度—解離度）線図にも 0.1 atm における $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 線図が挿入されており、原子状解離組成は理論的には当然考慮されなくてはならない問題である。しかしながら燃焼ガスの組成が CO, CO₂, H₂, H₂O のみでもかなり複雑であるのに、焰が空气中より巻込んだ窒素のほかに解離生成物である O, OH, H, NO などをも含ませることはますますその取扱いを複雑化することとなる。われわれは被加熟物に対する焰の影響、特にガス溶接のごとく焰によって金属が溶融された場合、その熔融金属がどの程度酸化されるかを判定する上において、焰の特性をあらわす簡単でしかも適切な何らかの数値が欲しい訳である。

従来この種の目的に用いられて来た混合比は主として

Fig. 3 Apparatus for gas collecting

A : tip
 B : iron plate
 C : porcelain tube
 D : water absorber
 (CaCl₂ + P₂O₅)
 E : cock
 F : gas receiver
 G : manometer

白色錐尖端における理論的なガス組成を代表するに過ぎず、なお不十分な点もあり、また O, OH, H, NO などを含ませるとなると従来の方法では処理し難いと考えられるので、きわめて大胆ではあるが以下に述べるような方法で酸素アセチレン焰の酸化度の

表示を試みた。

すなわち従来用いられている成分ガスの分子分圧を以てする表示を更に原子にまで分解し、その割合（以下原子率と呼ぶ）を焰の特性を示す基準に用いようとするものである。

II. 酸素アセチレン焰の混合比を実用範囲内で変化させた場合における焰各部のガス分析結果

a) 実験方法ならびに結果

アセチレン流量を一定に保ち、その混合比を $O_2/C_2H_2 = 1.0 \sim 1.4$ の間において7通りに変化させ、それぞれの焰について Fig. 2 に示した各位置より採取した試料ガスの分析結果は Table 1 の如くである。試料ガスの採取は Fig. 3 の装置によって行った。すなわち鋼板 (B) 中央の小孔に磁製管 (C) を装入し、焰の任意の個所がちょうどその先端に当るよう、火口の位置を調整する。試料ガスの捕集器 (F) はあらかじめ水分吸収管 (D) とともに 1 mm Hg 以下の真空状態にして置き、焰を乱さない程度の早さで三方コック (E) を操作して、先ず

(F₂)に燃焼ガスを捕集回路途中の空気とともに吸引し、次いで(F₁)に試料ガスを吸引、採取する。(F₁), (F₂)内の捕集ガスは温度、圧力補整を行い、これと(D)の重量増加より水蒸気量を求めた。(F₂)内の試料ガスは水銀置換によりビュレット内に圧送し、ヘンペル・ガス分析器でCO₂, CO, H₂の順に分析を行い、残ガス(R)は窒素と見なした。水素の分析中において炭化水素系のガスは検出されなかった。

本実験に用いた火口(1.6 mmφ)からの焰はその太さが約2.5~3 mmφで、試料ガスは内径5 mmφの磁製管を通して採取されている。この磁製管は採取中その端部が軟化し、したがって試料ガスは白色錐尖端においても焰の噴出方向に垂直な面上のある広さを持った部分から採取されたこととなる。しかしながら金属面に焰を当てた場合、溶池は白色錐の太さよりも広い面積を持って形成されるから、実作業においても溶池表面は白色錐尖端近傍のガス組成で覆われており、この点試料ガスの採取は実際に即したものと考えられる。

b) 焰に混入した窒素(空気)量

窒素は混合比の増大とともに、試料ガスの採取位置がしだいに火口に接近するにもかかわらず、その量が増加している。これはアセチレン流量を一定とし、酸素流量のみを増加させて混合比を変えたため、各混合比の焰の噴出速度が異なっていることに起因するものと考えられる。

分析結果より焰中に混入した窒素(空気)量を計算により求めると次のごとくである。混合比既知の酸素アセチレン混合ガスが火口の前において($x_{O_2} + z_{N_2}$)モルの空気を補給されながら燃焼しているとき、焰中の任意の点のガス組成は次式で示される。すなわちアセチレン1モルに対しては

ただし AO_2 : 一次酸素のモル数、したがって

$$A = O_2/C_2H_2$$

x_{O_2} , z_{N_2} , aCO , bCO_2 , cH_2 , dH_2O , yO_2 は各ガスのモル数

Table 2 Computation of Mixed Nitrogen or Air in Flame

Mixed ratio O ₂ /C ₂ H ₂	Distance from tip (l) mm	Analytical value		Nitrogen, mol. $z = \frac{3[N_2]}{1-[N_2]}$	Oxygen, mol. $x = \frac{z}{3.76}$	Mixed air mol.
		N ₂ vol. %	[N ₂]			
1.00 ₁	18	2.8	0.028	0.0865	0.023	0.110
	30	12.4	0.124	0.425	0.113	0.538
	50	27.4	0.274	1.132	0.301	1.433
1.07 ₈	18	3.5	0.035	0.109	0.029	0.138
	32	15.5	0.155	0.550	0.146	0.696
	45	24.8	0.248	0.988	0.263	1.251
1.14 ₄	15	4.5	0.045	0.141	0.038	0.179
	30	15.2	0.152	0.538	0.143	0.681
	50	28.8	0.288	1.212	0.322	1.534
1.17 ₈	14	4.9	0.049	0.155	0.041	0.196
	26	13.0	0.130	0.448	0.119	0.567
	50	29.0	0.290	1.225	0.326	1.551
1.25 ₇	14	5.0	0.050	0.158	0.042	0.200
	25	13.0	0.130	0.448	0.119	0.567
	40	23.2	0.232	0.906	0.241	1.147
1.34 ₇	13	5.8	0.058	0.185	0.049	0.234
	25	14.2	0.142	0.496	0.132	0.628
	40	24.0	0.240	0.948	0.252	1.200
1.37 ₈	13	6.0	0.060	0.192	0.051	0.243
	25	15.5	0.155	0.534	0.142	0.676
	40	24.7	0.247	0.984	0.262	1.246

(1) 式において

$$\text{炭素に関しては } aCO + bCO_2 = 2 \text{ mol} \quad (2)$$

$$\text{水素に関しては } cH_2 + dH_2O = 1 \text{ mol} \quad (3)$$

$$\text{空気に関しては } z_{N_2} = 3.76x_{O_2} \quad (4)$$

酸素に関しては

$$AO_2 + x_{O_2} = AO_2 + \frac{z_{N_2}}{3.76} = \frac{aCO}{2} + bCO_2 + \frac{dH_2O}{2} + y_{O_2} \quad (5)$$

が成立する。右辺の各ガスのモル%は分析結果より既知であり、その値は次式で示される。

$$\begin{aligned} \text{各ガスのモル\%} &= \frac{\text{各ガスのモル数}}{aCO + bCO_2 + cH_2 + dH_2O + y_{O_2} + z_{N_2}} \\ &\times 100 = \frac{\text{各ガスのモル数}}{3 + y_{O_2} + z_{N_2}} \quad (6) \end{aligned}$$

各ガスのモル%を〔 〕で示すと、これらの関係式より混入した窒素のモル数は

$$z_{N_2} = \frac{A(1-[O_2])\{[CO_2] + \frac{[CO] + [H_2O]}{2} + [O_2]\}}{\{[CO_2] + \frac{[CO] + [H_2O]}{2} + [O_2]\} - \frac{1-[O_2]}{3.76}} \quad (7)$$

で現わされるが、分析結果より $[O_2]$ は微量であり、これを無視し、また極端に計算を簡略にするため(6)式より

$$\begin{aligned} [N_2] &= \frac{z}{a+b+c+d+y+z} \approx \frac{z}{3+z} \\ \therefore z_{N_2} &\approx \frac{3[N_2]}{1-[N_2]} \quad (8) \end{aligned}$$

となる。

この簡略式 (8) を用い Table 1 の $N_2\%$ より z_{N_2} , y_{O_2} を算出した結果は Table 2, 混入窒素量と焰中での位置との関係は Fig. 4 のごとくである。

Fig. 4 Quantity of mixed nitrogen v.s. distance from tip

c) Table 1 において問題となる今一つの事項はアセチレン錐内部から採取した分析試料にも遊離炭素が全く認められず, CO/CO_2 , H_2/H_2O の値も Fig. 1 の理論値と著しく喰違っていることである。酸素アセチレン焰の標準焰 (中性焰) は第 2 報³⁾ においても触れたごとく $O_2/C_2H_2=1.0$ ではなく, 10~20% の余剰酸素が必要であり, 本実験で用いた吹管では Fig. 3 に示されたように $O_2/C_2H_2 \approx 1.18$ 付近で得られている。混合比がこれ以下の焰では一次酸素の不足からアセチレン錐が認められるが, その内部では未反応の遊離炭素とともに, 未反応の酸素も存在している訳である。したがってこの部分より採取した試料ガス中にはさらに反応を進めうる要素は十分に内蔵されており, 磁製採取管内面にも遊離炭素は付着せず, 分析結果に未反応の炭素酸素が認められなくとも格別不思議ではない。しかしながら, われわれの採取した焰各部の試料ガスはすでに著しく燃焼状態から平衡移動を生じたものであることは上記の例からも明白で, 試みに分析結果より水性ガス反応の平衡恒数を求めると, 分析操作の不便に基ずくと推定される 1~2 の例を除き $K_w \approx 0.5$ 前後の値が得られ, Nernst の簡略式から逆に試料ガスの平衡温度を算出すると $2000^\circ K$ となる。これはほぼ磁製管の灼熱部分に相当した温度と考えられる。

III. 原子率の求め方および焰の酸化能の定義

C-O-H-N 系の混合ガス (または燃焼生成物, N は燃料ガス, または空気中の窒素のいずれでもよい。もし他の組成があるなら加えてもよい) の分子分圧を

$(CO), (CO_2), (H_2), (H_2O), (O_2), (N_2), \dots$

とする。この系に含まれる原子は C, O, H, N であり, これらの原子率をそれぞれ

$[C], [O], [H], [N]$

これらの総和を $[S]$ で示す。 $[C] \dots [S]$ は次のごとく定義する。

$[C] = (CO) + (CO_2)$

$[H] = 2(H_2) + 2(H_2O)$

$[O] = (CO) + 2(CO_2) + (H_2O) + 2(O_2)$

$[N] = 2(N_2) = 2\{1 - (CO) - (CO_2) - (H_2) - (H_2O) - (O_2)\}$

$[S] = [C] + [H] + [O] + [N]$

これら $[C] \dots [S]$ の種々の組合せを適宜用いることにより酸素アセチレン焰の特性, しかも白色錐尖端部のみならず, 広く焰各部の性質を示す極めて簡素化された数値として示し得ることになる。

溶接に用いられる酸素アセチレン焰は通常, 標準焰またはその近傍の混合比を持ち, Fig. 2 よりも明らかごとく, アルミニウム溶接に用いられるアセチレン 2 倍過剰焰といえども $O_2/C_2H_2 > 1.0$ であり, 焰中には過剰の一次酸素が存在している。したがって実用範囲の混合比の酸素アセチレン焰では白色錐尖端でも組成的にはいくぶんは酸化性を帯びていることとなり, 熔融金属に与える影響は一応, 問題視する必要があるので上記の原子率の概念を先ずこれに応用することとし, 次のごとく組合せを試みた。

今 1 モルのアセチレンに A モルの酸素が加えられて燃焼した場合, 白色錐尖端において理論的には

i) $A=1$ モル なら

ii) $A > 1$ モル のときは $A \equiv (1+x+y)$ と考え

すなわち 1 モルの酸素はアセチレンの熱解離によって

生じた $2C$ と反応して、白色錐尖端で $2CO$ となつて消費される。さらに余分に加えられた $(x+y)$ モルの酸素は CO , H_2 の一部と反応して $2xCO_2$, $2yH_2O$ となるが、高温では

のごとき解離も起る。このうち (11) はほとんど零と見なしでも差支えない。そのほかに

なる反応も考えられるが現在の段階では一応省いておく。焰中において酸化に関与するものは CO_2 , H_2O および未反応の O_2 であり (12)~(14) 式の解離を考慮に入れた場合もその源は CO_2 , H_2O であるからこの両成分の生成源である酸素、換言すればアセチレン中の C を CO に酸化する以外の酸素の、全体における割合は焰の酸化性、または酸化能を示す一つの数値として採用することができる。このように定義した酸化に関与する酸素の原子率を全酸素の原子率 $[O]$ と区別するため $[O]$ で、酸化能を $[O]/[S]$ で示すことにする。 $[O]$ は次式で示すことができる。

$$[O] = \frac{1}{2}[O]_{inCO_2} + [O]_{inH_2O} + [O]_{inO_2} \\ = [O] - [O]_{inCO} - \frac{1}{2}[O]_{inCO_2} \cdots \cdots (15)$$

白色錐尖端における理論的な燃焼生成物を示した Fig. 1 を用い原子率を計算して $[O]/[S]$, $[O]/[S]$ を求めると Fig. 5 の如くである。白色錐尖端における理論的な反応式はアセチレン 1 モルに対しては (1) 式であらわされる。(ただし x_{O_2} , z_{N_2} は除く) 生成系のモル数は温度

Fig. 5 Relation between $[O]/[S]$ or $[O]/[S]$ and mixed ratio on primary flame

により (2), (3) 式の範囲内で変動し、また解離度の用い方いかんによっては O , H など加わるが、混合比が同一なら $[O]/[S]$ あるいは $[O]/[S]$ は全く同じ値となる。これは当然の結果であり白色錐尖端における $[O]/[S]$, $[O]/[S]$ は理論的に求めた燃焼組成より複雑な手数を経て計算しなくとも、直接既知の混合比より簡単に算出できる訳であるが、白色錐尖端以外の点においては若干異なってくる。

IV. ガス分析値 (Table 1) より求めた焰各部の $[O]/[S]$

Table 1 の分析値より $[O]/[S]$ を求めた結果は Fig. 6 の如くである。この場合は前節と異なり空気の混入があり、未反応の酸素はきわめて微量である。 $[S]$ は空気

Fig. 6 Relation between distance from tip and $[O]/[S]$

の混入に伴い増大するが、 $[O]/[S]$ もほぼ直線的に増加している。

前節において述べたごとく原子率なる概念を導入して白色錐尖端の理論的な燃焼生成ガスの組成より求めた $[O]/[S]$ は既知混合比から、より一層簡単に求められ、極言すればこの種の考え方は一つの手段に過ぎず白色錐尖端部のみの理論的な取扱いではほとんど効果が認められない。しかしながら実際酸素アセチレン焰を用いる場合には、たとえば単にガス溶接に範囲を限定すれば、溶接操作中において、白色錐尖端の最高温度部が絶えず溶池に触れていることが最も望ましいのであるが、運棒のため溶池には焰のもっと先の部分が当てられることが多く、焰各部の特性を熟知しておく必要がある。もし混合比と混入した空気量が既知なら複雑な、また多少物理的意義に欠けたともいえる原子率なる概念を採用するまでもなく、焰各部の特性は表示し得る筈であるが、混入空

気量と焔の噴出状況との関係が明確でない現在の段階では、焔各部の組成は採取ガスの分析に依存する外はない。Table 1 から (7) 式を用いて混入空気を求めるのはたとえ近似式 (8) を用いてもかなり手数を要する。この空気量と混合比より直接求めた $[O]/[S]$ は Fig. 6 に併記したごとく誤差範囲内でよく一致する。ただし窒素の算出に際し未反応の酸素を無視したため Fig. 6 において混合比より求めた $[O]/[S]$ はやや低値を与えている。

前節の場合と異なり分析値を基礎とする本例では上記二様の方法のうち、前者のほうが明らかに計算の手数と誤差を省くに役立っているといえる。

V. $[O]/[S]$ の極限值

$O_2/C_2H_2=1.0\sim 2.5$ の酸素アセチレン焔について、その $[O]/[S]$ を数値的に求めた結果は Fig. 7 の如くで、酸素アセチレン焔の酸化能はこの範囲内で示される。

空気の混入を考えない場合、白色錐尖端の $[O]/[S]$ は $O_2/C_2H_2=1.0$ における零から、混合比の増大に伴い、

Fig. 7 Oxidize ability $[O]/[S]$ v.s. quantity of mixed air and mixed ratio

$O_2/C_2H_2=2.5$ における 0.333 まで、しだいに増加する。

しかし焔に空気が混入すると $[O]/[S]$ は最初の混合比が

- i) $O_2/C_2H_2=1.802$ ならば常に一定値 (0.211) をとる。すなわち空気の混入がない場合の $[O]$ は 0.802 モル, $[S]$ は 3.802 モルであるから

$$[O]/[S]=0.802/3.802=0.211$$

であり、この値は空気中における酸素量

$$\frac{O_2}{O_2+N_2}=\frac{1}{4.76}$$

に等しいからである。

- ii) $O_2/C_2H_2<1.802$

空気中より供給された酸素のため $[O]/[S]$ は限りなく 0.211 に接近するよう増大する。

- iii) $O_2/C_2H_2>1.802$

空気中より酸素も供給されるが、窒素で希釈され $[O]/[S]$ はしだいに 0.211 に限りなく接近するよう減少する。

VI. 結 言

従来用いられてきた酸素アセチレン焔の混合比とは別に、広く酸素アセチレン焔各部の特性を表示するため、原子率なる概念を導入し、先ず $[O]/[S]$, すなわち焔に供給された全酸素からアセチレンと同じモル数だけを控除した残りの割合を求め、これを焔の酸化能と定義した。

これと溶着金属の関連性については次報で報告する予定である。

$[O]/[S]$ は原子率を用いなくとも簡単に求めることができるが、焔の分析値より求める場合はかなり複雑な手数を要し、原子率によるほうが簡単である。

焔の分析は Fig. 3 のごとき装置、方法で行ったが、その結果は明らかに燃焼中の焔のガス組成そのものではなく、被加熱物表面の温度に相当した焔の組成と考えられる。

文 献

- 1) G.V. Slottman; Oxygen Cutting (1951)
- 2) 斉藤隼人: 溶接技術, vol. 2 No. 6 (1954)
- 3) 大西, 水野他: 溶接学会誌 vol. 23, No. 9~10 (1954)