空気の不活性成分のピストン圧縮自着火への寄与*

古谷 正 広*¹, 太田 安 彦*¹
日比野 光 宏*², 服部 剛*³

Inert Species Participation of Air in Piston Compression Ignition

Masahiro FURUTANI, Yasuhiko OHTA,
Mitsuhiro HIBINO and Tsuyoshi HATTORI

The effect of inert species on low-temperature piston-compression ignition is examined. Pseudo-air is prepared, replacing inert species in the air with pure argon. Lean mixtures are composed of leaded or unleaded gasoline as a fuel and the pseudo-air or real air as an oxidizer. Cool-flame ignition delay τ_1 shows no differences. A distinction between the two oxidizers can be found in blue flame ignition delay τ_2 under considerably lean conditions at equivalence ratios of 0.7. An anti-knock additive, tetramethyl lead, does not seem to be responsible for this distinction. When the pseudo-air is used as an oxidizer, onset of cool and blue flames in a pancake chamber shows a sliced-pineapple-like structure having a central core and a ring portion near the cylinder wall. Only when air is used as an oxidizer, does a blue flame appear in the ring portion in the vicinity of the cylinder wall earlier than in the central core. Inert species, nitrogen or argon, would participate as the third body in elementary chemical reactions appearing in preflame periods. Argon may be quite inert chemically, but nitrogen or nitrogen compounds probably act as a chemical species on the preflame reactions in low-temperature ignitions.

Key Words: Combustion, Ignition, Internal Combustion Engine, Knocking, Chemical Reaction

1. は じ め に

従来のアンティノック剤に代わる、ピストン圧縮自着火の新しい抑制法を見いだそうとして、前炎反応期間中に生じるフォルムアルデヒドの生成・消滅の過程を人為的に操作しようと試み、その第1段階として、燃料よりも高沸点・高分子量の炭化水素系化合物の蒸気を混合気に混ぜるという手法を提案した⁽¹⁾。その手法で着火が抑制されることが検証されたが、その過程で、着火前反応の素反応に空気中の窒素が関与しているような感触を得た。空気を酸化剤としたときには著しい着火抑制効果が得られるが、空気に含まれる窒素などの不活性成分をArやHeで置き換えると、まったく効果が発揮されないのである。空気中の窒素がピストン圧縮自着火前反応に大きく作用するという指摘はいまだないから、このことはそこで提案した着火抑制手法だけに特有の現象かもしれないが、一般に着火の基礎実験は窒素を与えず、ArやHeで燃料と酸化剤の混合物を希釈して、衝撃波管や急速圧縮機で行われ

ているので、そうした実験は実機のノッキングと異なる現象を扱っているのではないかという不安がある。低温度自着火前反応の素反応群には第3体を含む素反応がいくつもあって、第3体が窒素であるかArであるかによって反応速度が異なることは十分にあり得る。また窒素が直接かわる素反応も存在するかもしれない。そういうことで着火前反応への窒素の関与の有無を吟味しておくことが必要となった。そのためにここでピストン圧縮自着火実験を行い、空気中の不活性成分を変えて調べたところ、着火の挙動にかなりの差があることが見いだされたので報告する。

これまでアンティノック剤として成功したのはアルキル鉛のみであるが、その着火抑制機構は明確になっているとはいえない。現在ではアルキル鉛の燃料への添加は社会的要請により許されなくなっているけれども、アルキル鉛による抑制機構を見直すことは着火抑制法を開発するうえで有意義であると思われる。そういうことからここでは燃料として無鉛ならびに有鉛のガソリンを用い、系に存在する窒素の効果を調べると同時に、アルキル鉛添加の際の窒素の効果もあわせて知ろうとしている。

* 原稿受付 平成5年7月19日。

*¹ 正員, 名古屋工業大学 (〒466 名古屋市昭和区御器所町)。

*² 学生員, 名古屋工業大学大学院。

*³ 元: 名古屋工業大学学生, 現: 三菱自動車工業 (〒166 東京都港区芝5-33-8)。

2. 実験装置および方法

急速圧縮機で予混合気を急速圧縮してピストン圧縮低温度着火を起こす。急速圧縮機はこれまでも用いているもので⁽²⁾、ボア・ストロークは $\phi 65 \times 140$ mm である。シリンダ壁に指圧計と石英透過窓が取付けられている。Emelus 冷炎バンドを広く通す青色ガラスフィルタ(東芝化成製: V-42)と 1 P 28 形光電子増倍管とで観測される青色発光(350~520 nm)を検出することによって冷炎の発現が同定される。熱炎発現の同定は赤色ガラスフィルタ(東芝化成製: R-62)と同上の光電子増倍管とで観測できる赤色発光(590~640 nm)による⁽³⁾。

用意された燃料は無鉛ガソリンと、これに四メチル鉛入りのメチル液を加えた有鉛ガソリンであり、リサーチ法オクタン価はそれぞれ 90.0, 96.2 である。無鉛ガソリンの初留点は 35.0°C, 50%留出点 83.5°C, 終留点 176.5°C である。酸化剤としては空気と O_2/Ar 混合擬似空気($O_2:Ar=21:79$)が用意され、これらの燃料と酸化剤とで当量比 1.0, 0.7, 0.6, 0.5 の予混合気を作られる。希薄な予混合気を使うのは過濃予混合気よりも不活性成分の違いの影響が強くと期待されるからであり、量論の予混合気は比較の対象にするためである。実験がなされた圧縮終わり温度の範囲は 534~765 K であり、圧縮終わりの圧力は 1 MPa に揃えられている。ここでの圧縮終わり温度はガス法則を用いて圧縮終わり圧力から出したものである。その範囲は圧縮終わりから冷炎発現までの冷炎着火遅れ τ_1 が熱炎発生までの本来の着火遅れの大半を占める「冷炎支配域」と着火遅れが負の温度係数をもついわゆる「負の温度係数域」を含んだものである。ガソリンはピストン圧縮着火のさい、*n*-ブタンや iso-オクタンなどのような単一の純物質の、比較的オクタン価の高いものと極めて近い着火挙動を示す⁽⁴⁾。

パンケーキ形の燃焼室の正面を可視化して、低温度炎から生じる自発光を観測した。用いられた光学系は既報⁽⁵⁾と同じものである。光学ガラス(BK-7)の取付けられたシリンダヘッドに変更して、燃焼室内部をイメージインテンシファイア(浜松ホトニクス Nighit Viewer C 2100, 素子は V 1389 P)を介して高速度カメラで撮影した。シリンダ壁から、7.5 mm までは死角になっている。フィルムは Kodak 7222(ASA 200)で、撮影速度は約 1 000 f. p. s. である。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化剤が空気か O_2/Ar 擬似空気かによる着火

の差異 まず有鉛ガソリンを燃料とする量論の予混合気について、酸化剤中の不活性成分を変えて着火遅れを計測した。圧縮完了から熱炎発現までの遅れを全着火遅れ τ_T と定義して、それと圧縮終わり温度との関係をアレニウスプロットしたものが図 1 である。図 1 の中の記号 Δ は空気が酸化剤の場合を、 $\square$ は O_2/Ar 擬似空気が酸化剤である場合を示す。この量論の τ_T にはこれらの不活性成分の種類による明確な差は見られない。

予混合気を希薄にし、当量比を 0.7 としたときの全着火遅れ τ_T を図 2 に、圧縮が完了してから冷炎が発現するまでの遅れ(冷炎着火遅れ) τ_1 を図 3 に、冷炎発現以降青炎発現までの遅れ(青炎着火遅れ) τ_2 を図 4 に示す。ここでは青炎発現から熱炎発現までを表す τ_3 を、通常なされているように青炎着火遅れ τ_2 に含めてある。 τ_1 は酸化剤が空気の場合より O_2/Ar 擬似空気の場合のほうが若干長くなっているが大差はない。 τ_2 は全温度域で空気の場合が長い。冷炎支配域の低温側での τ_2 は、 O_2/Ar 擬似空気では単調に短くなっていくが、空気では 560 K ($1000/T=1.78$) 付近から再び長くな

図 1 量論の有鉛ガソリン/空気と有鉛ガソリン/ O_2/Ar の全着火遅れ τ_T のアレニウスプロット

図 2 当量比 0.7 の有鉛ガソリン/空気と有鉛ガソリン/ O_2/Ar の全着火遅れ τ_T のアレニウスプロット

って、明らかに両者に差が見られるようになる。

図5はO₂/Ar 擬似空気で作った当量比0.7の混合気を冷炎支配温度域で圧縮自着火させたときの青色光、赤色光、圧力の時間履歴である。横軸は圧縮完了以降の時間、縦軸は圧力と発光であり、発光は下に振るように描かれている。図5は図2の中のAの条件にあたる着火である。圧縮が完了してから最初に出てくる圧力上昇と青色光は冷炎によるものである。この圧力

図3 当量比0.7の有鉛ガソリン/空気と有鉛ガソリン/O₂/Arの冷炎着火遅れ τ_1 のアレニウスプロット

図4 当量比0.7の有鉛ガソリン/空気と有鉛ガソリン/O₂/Arの青炎着火遅れ τ_2 のアレニウスプロット

図5 当量比0.7の有鉛ガソリン/O₂/Arの冷炎支配域での圧力と青色光と赤色光の履歴

上昇は停滞し、青色光は自己縮退している。その後青炎が発現して圧力と赤色光が急激に立ち上がって、最終的に熱炎に至る。図6は図5とほとんど同じ圧縮終わり温度・圧力の下で酸化剤を空気としたときのものである。これは図2ではBの条件に相当する。青色光と圧力の履歴から空気のほうがO₂/Ar 擬似空気の場合よりも冷炎の自己縮退が強いことがわかる。熱炎での圧力上昇や発光強度は空気のほうが弱い傾向にある。

さらに混合気を希薄にして当量比を0.5として着火遅れを調べた。O₂/Ar 擬似空気では当量比0.7と同じ温度域で着火が得られ、そのときの τ_2 は当量比0.7の1.3~1.6倍になる。 τ_1 は当量比0.7とほぼ同じであった。酸化剤が空気、当量比0.5の場合には当量比0.7でなら着火する温度域ではまったく着火しなかった。そこで、空気が酸化剤の当量比0.6の混合気が着火に至るかどうかを調べたが、圧縮終わり温度が550~670 Kの範囲でしか着火に至らなかった。着火に至る場合の τ_1 と τ_2 は当量比0.7のときとほぼ同じ長さであった。

空気とO₂/Ar 擬似空気とではチャージの熱容量と圧縮後の冷却速度が異なる。低温度自着火前反応は、活性基の生成と併行して熱も出るという連鎖・熱反応である。酸化剤によって熱容量が違えば着火遅れに影響が現れる⁽⁶⁾。空気とO₂/Ar 擬似空気とでは混合気の比熱比が違うので、同じ圧縮終わり圧力を得るためにチャージの量を違えてある。ここでは熱容量そのものではなく、燃料1 molあたりのチャージの熱容量を比較した。当量比0.7の予混合気で、ここでの圧縮終わり温度の範囲のほぼ中央である610 Kでは空気の場合はO₂/Ar 擬似空気の約1.4倍の熱容量になる。冷却速度については、空気あるいはO₂/Ar 擬似空気のみを圧縮して、圧縮完了後の圧力履歴から熱伝達率 h を

図6 当量比0.7の有鉛ガソリン/空気の冷炎支配域での圧力と青色光と赤色光の履歴

算出して⁽⁷⁾比較した。このときの圧縮終わりの温度、圧力は 650 K、1 MPa である。圧縮が完了してから 100 ms までの熱伝達率 h を幾何平均した値は空気のほうが O_2/Ar 擬似空気よりも約 2 倍大きいことがわかった。

これらは同じ圧縮終わり温度であっても、空気のほうが温度が下がりやすく、発熱によって加熱され難いことを示している。着火遅れが空気のほうが長いのは単にこのためであるだけであるのかどうかを考えておかねばならない。酸化剤が空気であっても O_2/Ar 擬似空気であってもともに青炎着火遅れ τ_2 については負

の温度係数域が存在する。空気の熱容量が大きく、冷えやすいという性質だけで着火遅れが定まっているのであれば、負の温度係数域での τ_2 の長さは空気の場合のほうが O_2/Ar 擬似空気よりも短くならなければならないが、そうはならない。図 4 に示されているように冷炎支配域の低温側に向かって、酸化剤が O_2/Ar 擬似空気の場合に青炎着火遅れ τ_2 が一定値に収束するのに対して、空気の場合には再び長くなっていくことも酸化剤の熱的環境だけとはいえないことを示している。

3.2 アルキル鉛の影響の有無

これまでに出てきた差異がアルキル鉛を添加した効果であるかどうかを明らかにするために、燃料を無鉛ガソリンに変えて、当量比 0.7 の混合気で着火遅れを調べた。図 7 は双方の全着火遅れ τ_T の比較である。有鉛ガソリンと無鉛ガソリンでは、有鉛ガソリンの着火遅れが全体的にやや長くなっているだけで、各着火遅れの大小関係や、発光、圧力履歴に見られる差異は、有鉛ガソリンにおいても無鉛ガソリンにおいても同じ傾向で見られる。混合気中の不活性成分が窒素かアルゴンかによって着火

図 7 当量比 0.7 の無鉛ガソリン/空気と無鉛ガソリン/ O_2/Ar の全着火遅れ τ_T のアレニウスプロット

図 8 当量比 0.7 の有鉛ガソリン/空気の冷炎支配域での圧力と青色光と赤色光の履歴と火炎の発現形態

遅れに現れる差異はアルキル鉛が添加されていることによるものでないことがわかる。

3・3 酸化剤が空気か O_2/Ar 擬似空気かによる低温炎発現形態の差異 低温炎の発現形態は低温酸化反応が燃焼室内の温度分布やピストンによるかき上げ渦の影響を受けて空間的にどのような不均一性をもって進行していくのかを推し量る一つの指標であろう。図5と図6とで n 期の青色光の発光履歴が異なっていることは酸化剤が空気か O_2/Ar 擬似空気かによって低温炎の発現形態が違っていることを示唆している。そこで当量比0.7の有鉛ガソリン/空気と当量比0.7の有鉛ガソリン O_2/Ar 予混合気をそれぞれ圧縮着火させて、その自発光を高速度撮影した。圧縮終わり温度、圧力を図5や図6とほぼ同じになるように設定した。空気を酸化剤とした場合には冷炎の発光強度は O_2/Ar 擬似空気の場合に比べて小さく、冷炎の発現形態をとらえるために高速度カメラの撮影速度を1000 f. p. s.にまで落とさねばならなかった。

酸化剤が空気の場合の撮影結果を圧力、青色光、赤色光の履歴を添えて図8に示す。圧力履歴の英字と写真の英字が対応している。図8には示していないが、時期Aと時期Bの間には等間隔に4コマある。冷炎は非常に淡いものの、こまA-2に見られるとおり視野全域に発現している。しかし、燃焼室中心のバルク

部と壁に近い周辺部を区別することができる。つまり、その構造はパイナップルを輪切りにしたようなもの(Sliced Pineapplelike Structure)⁽⁷⁾になっている。青炎はこまE-2にとらえられている。青炎はシリンダ壁に寄った場所から先に発現している。その後の熱炎はこまE-4から写っている。F'列はF列のフィルムを若干浅く焼き付けたもので、F'列はさらに浅く焼き付けたものである。F'やF'列を見るとシリンダ壁に寄った場所から熱炎は発現し、その後燃焼室の全域に広がっていることがわかる。

酸化剤が O_2/Ar 擬似空気の場合の撮影結果と圧力、青色光、赤色光の履歴が図9である。圧縮終わり温度・圧力は、図8とほぼ同じになっている。冷炎は、こまA-2に明確に写っている。冷炎の発光強度は異なるものの、形態そのものは空気が酸化剤の場合とよく似ている。冷炎に特徴的な自己縮退に伴って冷炎の輝度が落ちてゆき、再び輝度が強くなって青炎となる。青炎は冷炎の中から浮き上がるように発現する⁽⁸⁾。空気の場合に比べてコントラストが悪く明確ではないが圧力と青色発光の履歴から判断すると青炎はこまC-2に相当する。青炎の発現はシリンダ壁に寄った所とバルク部とでほぼ同時であり、酸化剤が空気である場合とはこの点で大きく異なる。青炎が発現した後、引き続いて強い発光と圧力上昇を伴って熱炎が発生しており、それがこまC-3である。露出が適正ではないために見にくい、熱炎の発現開始位置はシリンダ壁に寄った場所が先である。既報⁽⁵⁾で報告したように、量論の n -ブタン O_2/Ar 予混合気であっても熱炎が発現する位置はシリンダ壁に寄った場所である。こまC-4によく発達した熱炎が写っている。熱炎の構造を見るためにC列のフィルムを浅く焼き付けたものがC'列である。こまC'-4に若干の構造は見いだせるが、空気の

図9 当量比0.7の有鉛ガソリン/ O_2/Ar の冷炎支配域での圧力と青色光と赤色光の履歴と火炎の発現形態

場合のような明確な構造は見られない。

冷炎が発現するまでの着火遅れは酸化剤によらずほぼ等しく、そのときの発現形態もよく似ているのに対し、発現形態が異なっている青炎の場合には着火遅れも異なることがわかる。

O_2/Ar 擬似空気での青炎の発現形態を見ると、冷炎の発現によって、そこでの前炎反応が進行して、温度が上昇した場所から順序正しく青炎が発現し始めると解釈できる。空気でも冷炎の発現は O_2/Ar 擬似空気の場合とほぼ同じであるのに、青炎発光はシリンダ壁に寄った場所から始まり、それに遅れてバルク部で青炎が出てくる。熱伝達率 h は、空気の場合のほうが大きいし、バルク部よりもシリンダ壁近傍のほうが温度が高いとは考え難い。空気の場合にはバルク部での前炎反応が抑制されているように見える。

このように酸化剤中の不活性成分が異なると圧縮着火の挙動が変わるのであるが、この差異が生じる理由として以下のようなことが挙げられよう。つまり、着火遅れ期間ですでに NO が生成されている可能性が高いこと⁽²⁾、圧縮着火低温度炎ではイオンを生成するほど激しい反応が含まれていること⁽⁹⁾、窒素系の化学種である芳香族アミンがアンティノック作用をもつこと、などを併せると、窒素系の化学種が低温度着火前反応に直接にかかわっていると考えられる。もちろん第3体を含む素反応に対して、第3体が窒素か Ar かによって、その反応の反応速度に差が現れることも十分に考えられる。

4. お わ り に

有鉛および無鉛ガソリンの低温度ピストン圧縮着火の挙動を調べて、酸化剤が空気か O_2/Ar 擬似空気かによって着火過程に差が見られることを示した。

量論では空気と O_2/Ar 擬似空気との間で、熱炎発現までの全着火遅れ τ_r に有意差を見いだし難いが、当量比が 0.7 以下になると、空気のほうが O_2/Ar 擬似空気に比べて長くなる。冷炎着火遅れ τ_l は予混合気の当量比にも、また酸化剤が空気であるか O_2/Ar 擬似空気であるかによっても影響されず、両者でほぼ同

じ長さになる。青炎着火遅れ τ_2 は酸化剤が空気の場合のほうが O_2/Ar 擬似空気の場合よりも長くなる。空気の場合のほうが冷炎での圧力上昇と発光の強度が弱く、なかでも冷炎支配域の着火では冷炎の自己縮退が強い。これら着火過程に現れる差異は、有鉛ガソリンでも無鉛ガソリンでも生じるので、四メチル鉛添加の効果に由来するものではない。

冷炎の発現形態は、酸化剤が空気である場合でも O_2/Ar 擬似空気である場合でもほぼ同じであるが、青炎の発現形態は、空気の場合にはシリンダ壁に寄った場所から発現し始め、燃焼室の中心寄りバルク部からの発光はこれに遅れる。低温度着火前反応の連鎖・熱的な性質のゆえに、 Ar に比べて窒素における熱容量の増加は着火遅れを長くする効果をもつが、単に温度・熱的環境だけではなくて、窒素系化学種の低温度着火前反応への関与がうかがえる。

同一基材の有鉛・無鉛ガソリンをご提供いただいた三菱石油株式会社に謝意を表す。

文 献

- (1) 古谷・太田, ピストン圧縮着火の新しい抑制法, 第 11 回燃焼機関シンポジウム前刷集, (1993), 97.
- (2) 太田・高橋, 急速圧縮着火炎の NO 生成, 機論, 50-450, B(1984), 478.
- (3) Ohta, Y. and Furutani, M., Identification of Cool and Blue Flames in Compression Ignition, *Archivum Combust.*, 11-1/2(1991), 43.
- (4) Ohta, Y., ほか 3 名, n -Butane Ignition in a Wide Range of Temperatures, *Prog., Astronaut. Aeronaut.*, 113 (1988), 225.
- (5) 古谷・ほか 2 名, ピストン圧縮着火低温度炎の発現形態, 機論, 58-559, B(1993), 946.
- (6) Ohta, Y., ほか 3 名, Effect of Mixture Dilution or EGR on Low-Temperature Autoignition under Piston Compression, *Proc. COMODIA 90*, (1990), 111.
- (7) 古谷・ほか 3 名, ピストン圧縮着火に対する圧縮比の影響と容器壁の効果, 第 30 回燃焼シンポジウム前刷集, (1992), 490.
- (8) Ohta, Y. and Takahashi, H., Homogeneity and Propagation of Autoignited Cool and Blue Flames, *Prog. Astronaut. Aeronaut.*, 95(1985), 236.
- (9) 古谷・ほか 3 名, 圧縮着火低温度炎におけるイオンの生成, 機論, 57-534, B(1991), 609.