ピストン圧縮自着火の新しい抑制法*

古谷正広^{*1}, 太田安彦^{*1}

A Novel Method of Eliminating Piston-Compression Ignition

Masahiro FURUTANI and Yasuhiko OHTA

A novel method for eliminating piston-compression ignition is proposed. Cool-flame degeneration/blue-flame generation is the key factor influencing whether the final hot flame will occur or not. Any late generation of formaldehyde other than from the fuel itself is deduced to be efficient for the retardation of the hot-flame onset. A method devised based on this concept consists of vapor addition to the mixture; vapor of a low-volatile chemical compound which has very low vapor pressure and higher boiling point than that of the fuel is used. Confirmation experiment is carried out using a rapid-compression machine. Silicone oil (dimethylpolysiloxane) is used as the typical source of vapor. The vapor content of silicone oil does not exceed 0.4 percent of the fuel vapor. Air, when used as the oxidizing agent, is found to efficiently eliminate hot ignition; this is not so when 21O₂/79 Ar is used instead.

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

1. はじめに

アンチノック性の高い燃料を使うのがノッキング抑制の伝統的な方法であり、基材燃料にアンチノック剤を添加してオクタン価を上げるという手法がとられていた。アンチノック剤として最も有名でかつ広く用いられてきたアルキル鉛は Midgley⁽¹⁾ が 1921 年にその卓効を見いだしたものである。しかし四エチル鉛をはじめとするアルキル鉛は有毒であることと排気浄化触媒保護のため、近年急速にガソリンの無鉛化が進行して、ガソリンのオクタン価はここ数十年上がっていない。

オクタン価調合剤としてアルコールやエーテル類が注目されているが、アルキル鉛ほどにわずかな量で著しい効果を発揮し、かつ安価であるアンチノック剤は他にまだ知られていない。また、アルキル鉛がどのようにしてアンチノック性を与えるのかについては十分解明されていたとはいえない。社会的要請からすでに添加物には、アルキル鉛などのように、使うことが許されなくなっているものもあるけれども、その機構を

知れば、現在においても着火前反応を解明するための多くの情報を与えることになる。

メタンやベンゼンは冷炎を生成することなしに青炎から始まって熱炎に至るが、それ以外のたいていの燃料では低温度圧縮自着火の比較的低温の領域では必ず冷炎を生成した後、青炎、熱炎が起こる。後者の冷炎を生成する燃料に対しては、過酸化物の添加はノックの促進に、ホルムアルデヒドの添加はノックの抑制に働くことはよく知られている。一方、前者の青炎から始まる燃料にはホルムアルデヒドの添加は逆にノック促進に働く。この相反する作用を的確に操作することができれば、自着火を抑制したり促進したりできるはずである。冷炎はそれ自体ホルムアルデヒドの生成源であるが、低温度圧縮自着火の比較的低温の領域では、冷炎が自己縮退した後にしか青炎は発現しない。つまり冷炎で作られたホルムアルデヒドが消費されていくことが次段の青炎の出現を許す鍵になっている。

いったん青炎が発現すれば、それをその段階にとどめて、熱炎に移行しないようにすることは、特別な条件下以外には、ほぼ不可能といえ、青炎の発現、ひいては熱炎の発現であるから、自着火の抑制はひとえに青炎発現の抑制にかかっている。これまでに唯一アンチノック剤として成功したアルキル鉛も冷炎から抑制

* 原稿受付 平成5年5月19日。

^{*1} 正員, 名古屋工業大学工学部 (〒466 名古屋市昭和区御器所町)。

するのではなく、青炎の生成を抑えているのもこのことと対応している。

これまで著者らは低温度炎の性質を、特に青炎の性質を調べてきて、低温度炎がイオン化している⁽²⁾ことや、希薄予混合気においても反応があたかも過濃であるかのように進む⁽³⁾ことを知った。このような性質をふまえて青炎発現の機構を検討したとき、自着火を抑制し得る可能性がいくつかあることに気付いた。いくつかのうちの一つとして、与えられた燃料の低温酸化反応の段階にいくぶん遅れて、分解が起こり酸化反応が継続するような物質を混合気に加えておくことホルムアルデヒドの生成・消滅の時期が変わるということが考えられる。高沸点の炭化水素系化合物の蒸気を予混合気に混入するというはこの趣旨に沿ったその一つの方法であると推測される。添加される物質としては燃料の終留点よりも高い沸点をもつ炭化水素系の化合物がよいということになろう。このような物質は、本来オクタン価が低いから、その添加量は極微量でなければならない。

ここでは、この新しい自着火抑制の概念が本当に意味のあるものかどうかを確かめるために、高沸点添加蒸気としてシリコンオイル(ジメチルポリシロキサン)、油回転真空ポンプ作動油、火花点火機関の潤滑油などの蒸気を選び、予混合気に混ぜて急速圧縮機を用いてピストン圧縮して、そこでの自着火抑制効果を検証した。またあわせて、熱炎に至る前炎反応の挙動を観察することによって、自着火を抑制する機構についての新しい知見を得ることを目指した。

2. 実験装置および方法

ピストン圧縮自着火炎は急速圧縮機で予混合気を急速圧縮して作られる。燃焼室はパンケーキ形で、ボアは 65 mm, ストロークは 140 mm である。シリンダヘッドには指圧計が、シリンダ側面には発光を観測する

図 1 シリコン油の蒸気を予混合気に混入するための装置の概念図

ための石英透過窓が取付けられている。

用意された燃料は *n*-ヘプタンと *n*-ブタンである。*n*-ヘプタンでは自着火低温度炎が明確に現れ、条件を選ぶことによって空間的にかなり均一な低温度炎を実現できる。*n*-ブタンは *n*-ヘプタンより高い温度域で急速圧縮機を使っても、冷炎と青炎とをそれぞれ区別でき、かつ着火に至る過程がガソリンに似ている⁽⁴⁾という理由で選ばれている。酸化剤として、空気の不活性成分をアルゴンに変えたアルゴン疑似空気 ($O_2 : Ar = 21 : 79$), ヘリウムに変えたヘリウム疑似空気 ($O_2 : He = 21 : 79$) ならびに空気の 3 種類が用意される。アルゴンやヘリウムを不活性ガス成分として疑似空気を作ると、空気では到達できないより高い圧縮終わり温度が得られる。さらに反応にかかわる窒素の影響を評価することにもなる。予混合気の混合比は自着火のしやすさを重視して量論とした。調べた温度、圧力の範囲は *n*-ヘプタン/空気については 478~553 K, 0.92~1.01 MPa, *n*-ブタン/空気については 562~657 K, 0.69~0.7 MPa, *n*-ブタン/アルゴン疑似空気については 556~730 K, 0.59~0.66 MPa, *n*-ブタン/ヘリウム疑似空気については、578~723 K, 0.60~0.68 MPa である。

これらの予混合気に混入するための蒸気を得る高分子量の油としてはシリコンオイル(信越シリコン: KF 96), 油回転真空ポンプ作動油(日本真空技術: ULVOILR-7), および火花点火機関用潤滑油(三菱モータオイル: SAE 20 W-40, SE)とした。これらの油は蒸気圧が低く、常温では化学的に安定であり、ピストン圧縮以前には予混合気に含まれている燃料と化学反応を起こさない。シリコン(ジメチルポリシロキサン)は 473 K までは極めて安定であるが、この温度以上では急速に酸化され、ホルムアルデヒドなどの揮発性の酸化物を盛んに生成する。分解は 498 K から

図 2 干渉フィルタ、色ガラスフィルタの透過率と光電子増倍管の相対感度

始まり、自着火点は 723 K 前後である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。油回転真空ポンプ作動油の具体的な組成は不明であるが鉱油系である。

図 1 が高沸点油の蒸気を予混合気に入混する装置の概念図である。前述したように添加する蒸気の量は微量でなければならない。そこで図 1 中の油の入った容器の上部に油の蒸気を作り、その蒸気を予混合気とともに燃焼室に導入した。量が少ないので蒸気の入混量の定量は十分に行われていないが、油回転真空ポンプ作動油の蒸気圧⁽⁷⁾ から算出した入混量は予混合気中の燃料の 0.4% 程度である。

予混合気を高沸点の油の蒸気を入混することによって熱炎を抑制し得るかどうかを知るには、まず油の蒸気の入混されていない予混合気を急速圧縮機でピストン圧縮自着火させ、次に、蒸気の入混した予混合気を同じ温度、圧力まで急速圧縮して前のものと比べる。その際に、圧力と化学発光の履歴を取って、熱炎発現の有無を調べる。これ以降、蒸気の入混されていないものが本来の予混合気であるので、その意味で「通常の予混合気」と呼ぶ。

ここでは以下の化学発光を観測する。冷炎の発生をよく捕捉する青色光 (350~520 nm)、熱炎の発生をよく捕捉する赤色光 (590~640 nm)、燃料の分解過程と密接な関係にある 516.5 nm (C^{*} バンド相当)、青炎の発生をとらえる 306.4 nm (OH^{*} バンド相当) である。シリンダ壁に取付けられた石英製の透過窓からの光を特定波長のみを透過する干渉フィルタ、もしくは色ガラスフィルタで分光し、それを 1P28 形光電子増倍管 (分光感度域 180~650 nm) で感知させる。用いた干渉フィルタと色ガラスフィルタの透過率、光電子増倍管の相対感度を図 2 に示す。

図 3 負の温度係数域での量論の *n*-ヘプタン/空気予混合気の圧力と青色光の履歴

3. 実験結果および考察

3・1 熱炎抑制効果の確認 高沸点油の蒸気を予混合気添加到することによって、熱炎が抑制される状況を示す。通常量論 *n*-ヘプタン/空気予混合気による圧縮自着火の圧力と青色光の時間履歴が図 3 である。図 3 では横軸に圧縮が完了してからの時間が、縦軸に圧力と発光とが取られ、圧力は上に、発光は下に振るように描かれている。

圧縮が完了してからの最初の圧力上昇と青色光は冷炎の発現によるものである。圧力の上昇速度と青色光の強度がいったん小さくなり、冷炎に特徴的な自己縮退を知らせる。青炎が発現すると再び圧力が上昇して青色光の強度も大きくなり、その後、熱炎に至っている。圧縮が完了してから冷炎が発現するまでの冷炎着火遅れ τ_1 は 7.1 ms であり、冷炎が発現してから青炎が発現するまでの青炎着火遅れ τ_2 は 6.7 ms であって $\tau_1 \approx \tau_2$ となっている。このような圧縮自着火は冷炎支配域の高温域から負の温度係数域の低温側に属する温度域⁽²⁾ のものである。

図 3 と同じ予混合気にシリコンの蒸気を混ぜて図 3 とほぼ同じ圧縮終わり温度、圧力まで急速圧縮したときの状況を図 4 に示す。ここでの青色光の計測感度は図 3 のその 10 倍に上げられている。圧縮完了からの最初の圧力の上昇は、それに伴う青色光が縮退していることから、冷炎によるものであると知られる。冷炎が縮退した後、圧力は単調に低下するのみで青炎や熱炎へ至らず、自着火が抑制されている。

しかしここでの冷炎着火遅れ τ_1 は 3.8 ms で通常の予混合気のおよそ半分まで短くなっている。この自着火抑制法はアルキル鉛と同様、冷炎ではなく青炎に対して効果を発揮することがわかる。青色光の発光強度は蒸気が添加されているときのほうが弱い。図 4

図 4 シリコン油の蒸気を量論の *n*-ヘプタン/空気予混合気に入混した場合の圧力と青色光の履歴

の実験の直後に通常の予混合気を圧縮自着火させたが、図3とほぼ同じ圧力と発光の履歴が得られるから、この抑制効果は気相のみが主体になる現象であって、壁などによる効果ではないことが知られる。

3.2 添加する油の蒸気の種類による効果の差

上にシリコンを添加した場合を示した。シリコンの分子構造は四メチル鉛によく似ているので、その分子構造が熱炎を抑制するという効果をもっている可能性を検討しておかなければならない。そこで、混入する蒸気の種類を変えてシリコンと同様の効果が得られるかどうかを調べた。自着火させる予混合気は量論の *n*-ヘプタン/空気予混合気であり、用いた油は真空ポンプ作動油と火花点火機関潤滑油である。それぞれの蒸気をシリコンと同じ要領で混入した予混合気を図3の場合とほぼ同じ圧縮終わり温度、圧力まで急速圧縮して、圧力と青色光の履歴をシリコンの場合と比較した。ここで調べた蒸気のいずれにおいても熱炎は抑制され、圧力履歴や青色光の履歴に明確な差異は認められなかった。これらの油の性状はどれも高分子量の炭化水素系化合物に分類される。検証した油の種類は多くないけれども、熱炎を抑制するためには高分子量の油であればその種類をほとんど問わないようである。

3.3 高沸点油蒸気を混ぜた空気を急速圧縮したときの化学発光 ここで混入した蒸気が化学的に着火前反応に作用するのであれば、蒸気が酸化される際に化学発光が観測されるかもしれない。圧縮自着火のどの時期から蒸気の化学反応が始まるかが明らかになるのを期待して、シリコンの蒸気を空気に混ぜて、それを急速圧縮して圧力と発光を観測した。圧縮終わり温度を 568 K とし、量論の *n*-ヘプタン/空気予混合気なら典型的な三段着火になる温度とした。この圧縮終わり温度はシリコンが酸化されるに足る温度でもある。

図5 シリコン油の蒸気を空気に混入した場合の C₂ バンド、青色化学発光と圧力の履歴

る。

図5に示すものは、青色光と 516.5 nm (C₂ バンド相当) を観測した結果である。圧縮が完了する直前から青色光が検出され、これとは干渉しない 516.5 nm (C₂ バンド相当) が若干見られる。ここでは示さないが 306.4 nm (OH^{*} バンド相当) の発光は検出されない。化学発光に関係するものは燃焼室内にはシリコンの蒸気以外にないから、ここでの混入法によって燃焼室に導入されたシリコンの蒸気が圧縮完了の時期から熱分解と初期の酸化反応を起こして発光することがわかる。

青色光の波長域はホルムアルデヒドのバンドを中心とする Emeleus の冷炎バンドの外へも広がっている。しかし、青色光よりも長い波長の 516.5 nm (C₂ バンド相当) は強くなく、短い 306.4 nm (OH^{*} バンド相当) は見られないことや、シリコンが酸化されるとホルムアルデヒドが生成されることを考え合えると、ここでの青色光はこの波長域にあるホルムアルデヒドの脱活であるとみなしてもよさそう。

図4などのように油蒸気を予混合気に混ぜた場合には、青色光は冷炎発現時に初めて観測される。シリコン単独のときと、燃料と一緒に入っているときとで酸化過程は同じではないだろうが、シリコンから生成されるホルムアルデヒドが燃料そのものの冷炎前反応によって消費されるということがこの理由として考えられる。油蒸気を混入した場合には冷炎着火遅れ τ_i が短くなる。冷炎着火遅れ τ_i はホルムアルデヒドの生成が盛んになるまでの遅れでもある。シリコン蒸気が予混合気に混じっている場合には、燃料と燃料よりもオクタン価の低い油蒸気との双方からホルムアルデヒドが前炎反応中に供給されて、冷炎着火遅れ τ_i が短くなるということが考えられる。

油回転真空ポンプ作動油と火花点火機関潤滑油についてもシリコンと同様に、燃料を入れない圧縮実験を行ったが、いずれの油でも青色光のみが観測された。油回転真空ポンプ作動油や火花点火機関潤滑油は炭化水素系のものであるので、ホルムアルデヒドが生成されても不思議ではない。Salooja⁽⁶⁾ は四エチル鉛から生成されるホルムアルデヒドがアンチノック機構の一部になっているといっている。ここでは四エチル鉛のアンチノック機構について議論しないが、油蒸気から生成されるホルムアルデヒドがここでの手法の自着火抑制効果に関与していると考えられる。

3.4 種々の燃料に対する効果 ここでの抑制手法が示す挙動は、冷炎反応と密接な関連をもつ。このことは *n*-ヘプタンのような冷炎が明確に強く現れる

燃料でないと熱炎抑制効果が発揮されないこともないではなかろう。そこで、 n -ヘプタンに比べて冷炎が著しく弱い n -ブタンを燃料に選び、その自着火に対するこの手法の抑制効果を調べた。実際の火花点火機関でノックが発生するときのガスの温度は負の温度係数域から青炎支配域の温度に相当する。そこで、量論の n -ブタン/空気予混合気を負の温度係数域で圧縮自着火させた。圧縮終わりの圧力は、 n -ヘプタンに比べて低く設定されている。これは既報⁽⁴⁾において広い温度範囲での n -ブタンの着火遅れを測定しており、そのときの圧縮終わり圧力にここでの条件を合せることによって、ここでの結果の解釈を容易にするためである。得られたトレースを図6に示す。観測している発光は青色光である。 n -ブタンでは n -ヘプタンに比べ冷炎による圧力上昇が明確ではないために圧力の計測感度は n -ヘプタンのときの2倍に上げられている。これ以降の n -ブタンについての圧力と青色光の計測感度はこれと同じである。図6は冷炎着火遅れ τ_1 が青炎着火遅れ τ_2 に比べて非常に短くなるという、いわゆる負の温度係数域の高温側での典型的な圧縮自着火とな

図6 負の温度係数域での量論の n -ブタン/空気予混合気の圧力と青色光の履歴

図7 火花点火機関用潤滑油の蒸気を量論の n -ブタン/空気予混合気に混入した場合の圧力と青色光の履歴

っている。圧縮が完了した後、圧力の減衰速度が若干鈍っているところがあるが、青色光の履歴と併せて見るとこれは冷炎発現によるものであることがわかる。

火花点火機関用潤滑油が混じった予混合気を急速圧縮したときの結果を図7に示す。圧縮が完了してから圧力と青色光の履歴が自己縮退しているから冷炎は発現していると知られる。しかし冷炎が発現してから圧力は減衰するだけであり、急激な圧力上昇を伴う熱炎は発現しておらず、強い抑制効果が得られている。

冷炎支配域での n -ブタンの圧縮自着火についても、ここでの自着火抑制手法の効果を調べたが、これまでと同様に熱炎は完全に抑制された。

3.5 混合気に含まれる窒素とアルゴンとの差異

青炎支配域は低温度酸化反応が関与する温度域のうちで最も高い温度域である。この温度域で発現する圧縮自着火に対するここでの熱炎抑制手法の効果を次に調べた。用いられた予混合気は量論の n -ブタン/アルゴン疑似空気であり、この混合気に添加する蒸気は、シリコンもしくは火花点火機関用潤滑油のそれである。アルゴン疑似空気を使ってここで必要な高い温度を得ている。

図8に火花点火機関用潤滑油の蒸気が予混合気に混入されているときの結果を示す。ここでは、圧力と同時に熱炎の発現を明確に指示する赤色光を観測している。圧力の急上昇を伴って赤色光が現れる。熱炎が抑制されていないことは明白である。この自着火に先だって通常の予混合気を自着火させたその着火遅れは図8のそれとほとんど同じ長さであった。

ここで自着火が抑制されなかった理由として二つのことが考えられる。まず、温度域の違いによる着火前反応の相違である。ここでの手法の効果がアルキル鉛のものと似ていることを先に述べた。アルキル鉛のア

図8 火花点火機関用潤滑油の蒸気を量論の n -ブタン/酸素/アルゴン予混合気に混入した場合の圧力と赤色光の履歴

ンチノック機構と有機過酸化物との関連が指摘されており、有機過酸化物が着火前反応に関与することが比較的少ないと考えられる青炎支配の温度域では、ここでの手法では熱炎が抑制されないかもしれないと危惧される。

これとは別に考えられるのは酸化剤が空気からアルゴン疑似空気に変ったことである。これまで熱炎が抑制されていた場合の酸化剤は空気であり、熱炎が抑制されなかった図8の酸化剤はアルゴン疑似空気である。そこで、酸化剤が空気であるなら熱炎が必ず抑制される冷炎支配域や負の温度係数域で、酸化剤をアルゴン疑似空気として、ここでの抑制手法が効果を発揮するかどうかを調べた。これらのどちらの温度域でも熱炎の発現を抑制し得なかった。さらに酸化剤をヘリウム疑似空気として同様の実験を行ったが、やはりこの場合にも熱炎が生じた。このことは予混合気に混入される油蒸気が火花点火機関用潤滑油のそれであろうと、シリコーンのそれであろうと同様であった。

ここで提案している熱炎抑制法は高沸点・高分子量の油蒸気を混入しただけでは実現されず、酸化剤が空気でなければならないことがわかる。ここでの熱炎抑制が固相表面とかかわる不均一反応で起こるのであれば酸化剤がアルゴン疑似空気である場合でも熱炎は抑制されるはずであるから、ここでの熱炎抑制は窒素系の化学種と油蒸気からの生成物が関与する気相の不均一反応によってなされることがわかる。さらにシリコーンは *n*-ヘプタンや *n*-ブタンをその中に溶かし込むが、ここでの自着火抑制が燃料をシリコーンが取り込むために起こるのではないこともあわせて示されている。

著者らは、圧縮自着火での一酸化窒素(NO)の生成を先に調べた⁽⁹⁾。当量比0.8の *n*-ヘプタン/空気予混合気により、ここの急速圧縮機で圧縮自着火が作り出された。NOの濃度は、赤外域5.3 μm バンド化学発光の検出、硝酸イオン電極法、および化学発光式分析器を併せて用いることによって調べられた。その結果、熱炎の瞬間に2500~4800 ppmのNOが生成されていて、自着火では、熱炎の後流でNOが生成されているのではなく、着火遅れ期間中に生成され始めることが示されている。NOが熱炎の抑制に大きな役割をもっているとしても、不活性ガス成分が窒素である空気で予混合気を作っても自着火は起こるから、NO自体が熱炎抑制効果をもつわけではない。窒素系の化学種の低温度着火前反応への影響はどの程度であるかはまだ明確ではないが、熱炎の抑制は油の蒸気を混入しなければ起こらないので、窒素系の化学種と高沸点・高

分子量の炭化水素化合物との関係に注目する以外にはない。

芳香族アミンはアンチノック性をもっている。この機構の詳細は明らかではないものの、芳香族アミンは分子中に窒素原子を含んでおり、窒素系の物質の関与する自着火抑制効果がここにも示唆されている。

4. おわりに

空気を酸化剤として作った予混合気に、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添加してピストン圧縮すると、冷炎は発現するものの、自着火熱炎の発現を完全に抑制することができる。この自着火の抑制には、酸化剤が空気の場合のように、系に窒素が含まれていることが必要であり、アルゴン疑似空気やヘリウム疑似空気を用いたのではまったく抑制効果が得られない。自着火が抑制されるためにはその誘導期間に生じる窒素の関与する化合物が大きく影響していることが示唆されている。

ここで見られる熱炎の抑制効果は、アルキル鉛が与える効果とよく似ており、冷炎をやや促進し、青炎と熱炎の発生を抑制する。

実機のノッキングは低温度圧縮自着火のうちの低温領域(冷炎支配域)で起こるのではなく、低温度圧縮自着火ではあるものの、むしろ比較的高温の領域(おもに青炎支配域)で起こるから、ノックが起こる際に自己縮退する冷炎が観測されているわけではない。そのためここで提案する手法が直ちに実機のノッキングの抑制法に使えるかどうかは、明確ではなく、さらに調べる必要がある。しかしながら、広い温度範囲で検証されたとはいえないものの、アルキル鉛以上の効果が得られており、実機のノッキングに適用できるよう発展させていきたい。

これは青炎の関与する圧縮自着火の性質を調べてきて、おのずと誘導される手法の一つの例であり、他にもいくつかの手法が考え得ることを付け加えておく。

文 献

- (1) Midgley, T. and Boyd, T. A., The Chemical Control of Gaseous Detonation with Particular Reference to the Internal-Combustion Engine, *Ind. Eng. Chem.*, **14** (1922), 584.
- (2) 古谷・太田・小松・寺田, 圧縮自着火低温度炎におけるイオンの生成, 機論, **57-534**, B (1991), 609.
- (3) 古谷・太田・寺田・高橋, 予混合低温度圧縮自着火におけるすすの生成, 機論, **57-537**, B (1991), 1906.
- (4) Ohta, Y., Furutani, M., Kadowaki, S. and Terada, K., Effect of Mixture Dilution or EGR on Low-Temperature Autoignition under Piston Compression, *Proc. COMODIA*, Kyoto, (1990), 111.

- (5) Murphy, C. M. and Smith, D. C., Thermal and Oxidation Stability of Polymethylphenyl-Siloxane, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, (1950), 2462.
  - (6) Larson, R. G. and Bondi, A., Functional Selection of Synthetic Lubrication, *Ind. Eng. Chem.*, **42** (1950), 2421.
  - (7) 日本真空技術株式会社, 真空ハンドブック, (1978), 212.
  - (8) Salooja, K. C., Mechanism of Antiknock Action: Relative Effectiveness of Tetramethyllead and Tetraethyllead, *J. Inst. Petroleum*, **53** (1967), 186.
  - (9) 太田・高橋, 急速圧縮自着火炎の NO 生成, 機論, **50**-450, B (1984), 478.
-