

Umweltsimulation von Airbag-Treibstoffen

X. Steemann, S. Loibl, J. Nickl
GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH, 85604 Zorneding
Email julius.nickl@gwp.eu

Airbag-Treibstoffe sind angewandte Chemie – und reaktive Mischungen als Pressling können altern. Der weltgrößte Rückruf von Airbags mit Ammoniumnitrat-basierenden Treibstoffen zeigt die Notwendigkeit einer sicheren, praxisnahen Methode zur Alterung und damit zur Lebensdauerprüfung. Kennt man erst die Alterungsmechanismen – ermittelt durch umfangreiche Versuchsarten – so kann man systematisch eine Zeitraffung der Alterung entwickeln. Hier wird der Temperaturhub, und das -niveau, der Wassergehalt des Treibstoffes, die relative Feuchte der Umgebungsluft, die eingesetzte Menge der Pyrotechnik sowie geeignete Gefäße und deren Abdichtung derart kombiniert, dass in optimal verkürzter Zeit die Alterung gerafft erfolgt. Aus diesen Daten resultieren Lebensdauermodelle und es sind Vorhersagen der voraussichtlichen Einsatzzeit in einer Klimazone möglich.

Einführung

Die wesentliche Leistung einer Treibladung besteht darin, eine bestimmte Gasmenge in einer definierten und kurzen Zeitspanne freizusetzen – bei Airbags in rund 20 msec. Das pyrotechnische Verhalten einer Treibladung hängt dabei nicht nur vom chemischen „Rezept“ ab – die Ladungsgeometrien der Pressling-Formen und das Pressverfahren spielen eine wesentliche Rolle. Für Anwendungen in Airbag-Systemen ist dabei entscheidend, dass die Gasentwicklung während eines Wimperschlages weder das Gehäuse des Gasgenerators beschädigt, noch zu zaghaft verläuft. Beide Abweichungen vom vorgesehenen pyrotechnischen Verhalten würden die Wirksamkeit des Airbags senken bzw. den Fahrzeuginsassen einer zusätzlichen Gefahr aussetzen. Airbag-Gasgeneratoren weisen zudem die Eigenart auf, dass sie betriebsbereit in ein Fahrzeug verbaut werden und in diesem Zustand über eine (je nach Fahrverhalten) längere Zeit betriebsbereit bewegt werden. Die Tatsache, dass sie dabei ein normales Autoleben mitmachen, trägt neben der funktionsbedingenden Bauweise dazu bei, dass die Treibladung mitunter drastischen Umwelteinflüssen ausgesetzt ist. Unerwünschte Änderungen des pyrotechnischen Verhaltens des Gasgenerators und letztlich der Übergang von Deflagration zu Detonation (*deflagration to detonation transition – DDT*) können resultieren (Abbildung 1).

Im Jahr 2014 wurden fünf Todesfälle (4 in den USA, 1 in Malaysia) durch Schrapnellverletzungen infolge herumfliegender Metallsplitter von Fahrerairbags beobachtet. Deshalb forderte die amerikanische Verkehrssicherheitsbehörde NHTSA in der Folge die Airbag-Herstellerfirma zum Rückruf aller eingebauten

Frontairbags in den feuchteren und heißeren Südstaaten der Vereinigten Staaten auf. [1]

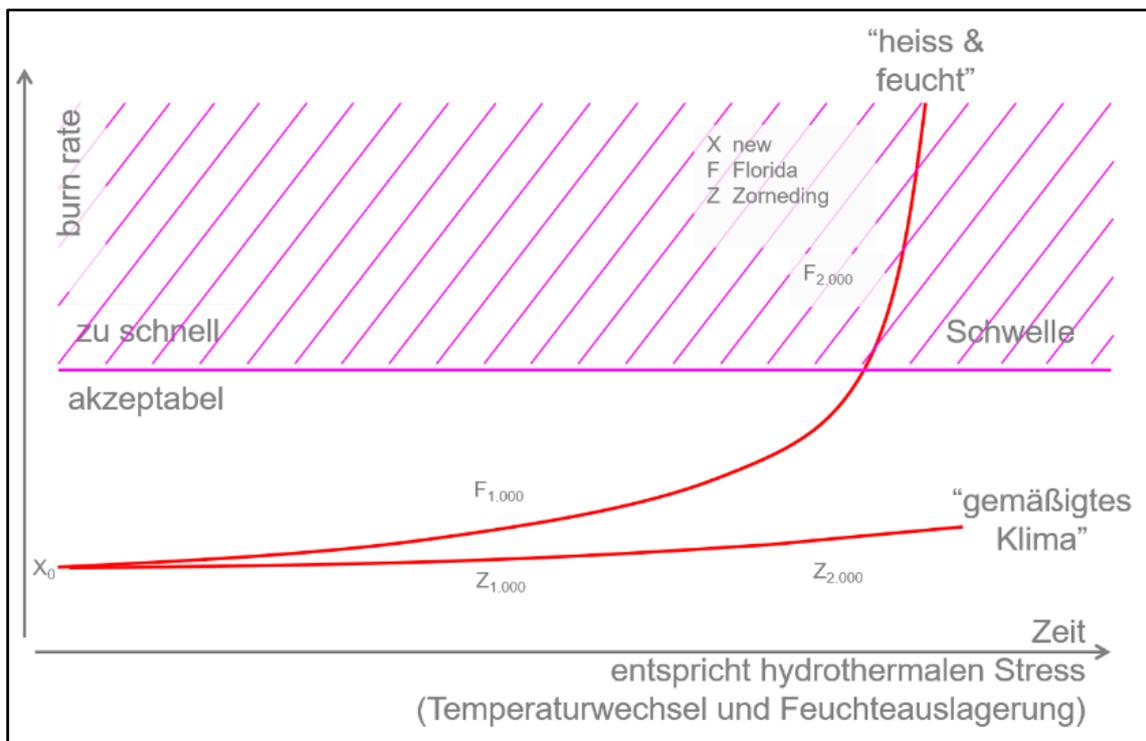


Abbildung 1: beispielhafte Korrelation von Abbrandgeschwindigkeit mit dem Alter einer Treibladung in verschiedenen Klimazonen, „gemäßigtes Klima“ bedeutet Deflagration, „heiss & feucht“ unerwünschte Beschleunigung

Die durch Takata 2015 auf Forderung der NHTSA gestartete Rückrufaktion der USA wuchs sich zur weltgrößten derartigen Rückrufaktion aus. Betroffen waren erneut japanische Automarken weltweit sowie Autobauer mit Produktionsstandort in den USA [2]. Elf Todesfälle werden mit diesem Defekt in Zusammenhang gebracht [3].

Fehlermöglichkeits- und -einflussanalyse (FMEA)

Mögliche Fehler und Einflüsse, die zu der beobachteten Schrapnellbildung bei der Airbag-Auslösung führen könnten, wurden eingehend untersucht. [4] Neben der Untersuchung der Gasgenerator-Bauweisen, der Fahrzeugmodelle, der Versiegelungen an und in Gasgeneratoren und der Klimaeinflüsse wurden insbesondere die pyrotechnischen Bestandteile der Airbag-Gasgeneratoren betrachtet. Obgleich alle vorgenannten Einflüsse tatsächlich und nachteilig im Laufe der langzeitigen Nutzung auf die Leistung des Airbags einwirkten, zeigt die Alterung der Airbag-Treibladung doch die drastischste Auswirkung. Im Folgenden soll deshalb auf diese schwerwiegende Fehlerursache besonderes Augenmerk gelegt werden (Abbildung 2).

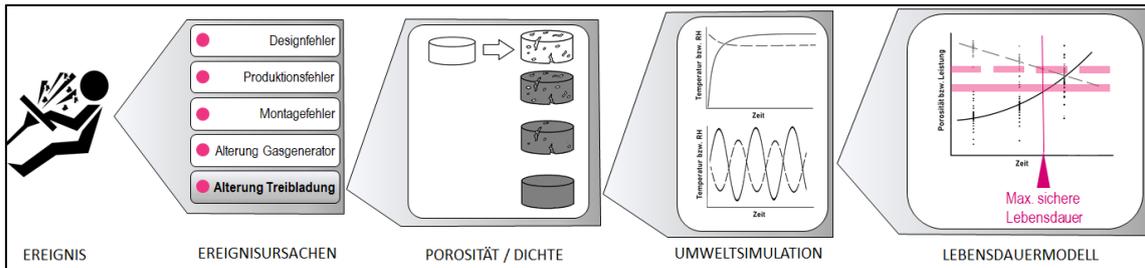


Abbildung 2: Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse (FMEA) bis hin zur Entwicklung eines Lebensdauermodells

Ein wesentlicher Grund für die Fehlauslösung der Airbags wurde in der Verwendung von Ammoniumnitrat in der Airbag-Treibladung vermutet [5]. Ammoniumnitrat ist empfindlich gegenüber Temperatur- und Feuchtigkeitsänderungen und zersetzt sich im Lauf der Zeit, womit prinzipiell die Reaktionsgeschwindigkeit und Gasentstehungsrate beeinflusst werden können. Um die Sicherheit gegenwärtig im Feld genutzter Airbag-Treibladungen beurteilen zu können, und um eine Wiederholung ähnlicher Geschehnisse künftig zu vermeiden, wurden durch die Gesellschaft für Werkstoffprüfung (GWP) seit 2016 Treibladungen von ammoniumnitrat-haltigen Airbag-Gasgeneratoren untersucht. Besonderes Augenmerk der Untersuchungen lag dabei auf den Auswirkungen der Umwelteinflüsse auf die Treibladungen.

Abbrandverhalten

Das Abbrandverhalten pyrotechnischer Zubereitungen hängt, wie eingangs erwähnt, wesentlich von der Ladungsgeometrie der Zubereitung ab. Wie von „langsamen“ Abbrandvorgängen, beispielsweise Holzfeuern, allgemein bekannt, brennen Feststoffe an ihren Oberflächen. Je mehr Oberfläche einer Flamme oder Flammenfront zugänglich ist, desto schneller kann ein Stoff verbrennen. Auf pyrotechnische Deflagrationen übertragen bedeutet dies, dass Pulver oder Zubereitungen ähnlich großer Oberfläche schneller abbrennen als Zubereitungen gleicher Masse, die z. B. in Form eines robusten Zylinders gepresst wurden, zeigen. Bei Deflagration einer Treibladung in Gestalt eines zylindrischen Körpers wird mit fortschreitender Abbranddauer die brennende Oberfläche zusehends kleiner – der Radius des unverbrannten Zylinders wird kleiner, zudem nimmt die Höhe des Zylinders ab. Die Deflagration wird folglich zusehends langsamer verlaufen, der Abbrand wird als „degressiv“ bezeichnet.

Würde dieselbe Treibladungsmasse in Form eines Zylinders mit mehreren Längsbohrungen gebracht und an der gesamten Oberfläche entzündet, würde mit fortschreitender Deflagration die brennende Oberfläche vergrößert, der Abbrand verliefte zunehmend schneller („progressiv“) – die Abbrandgeschwindigkeit könnte sogar die Grenze zur Detonation überschreiten (*deflagration to detonation transition* – DDT).

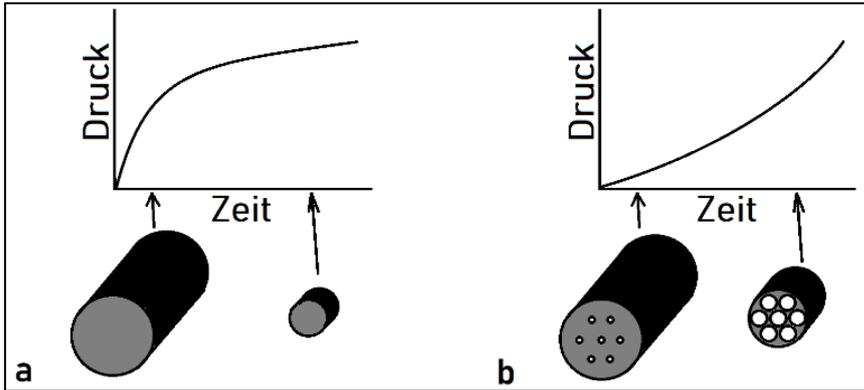


Abbildung 3: typische Abbrandregimes (a: degressiv, b: progressiv) ermittelt in ballistischen Bomben („closed vessels“)

In Airbags kommen neben spezielleren Ladungsgeometrien wie Wafer- oder Bat-Wing-Geometrien vor allem Treibladungspresslinge in Gestalt oblater Zylinder (Tabletten) zum Einsatz. Das Abbrandverhalten von Wafern ist progressiv, darf jedoch nicht in eine Detonation übergehen. Für zylindrische Presslinge wird degressiver Abbrand beobachtet. Beobachtbar und vor allem quantitativ messbar wird der Deflagrationsvorgang durch die Aufzeichnung der Druckentwicklung im Zuge der Deflagration (z. B. in Versuchen mit der Ballistische Bombe; vgl. Abbildung 3). Bei einem kritisch beschleunigten Abbrandvorgang ist der Maximaldruck höher und wird deutlich früher als bei einer unkritischen Deflagration erreicht.

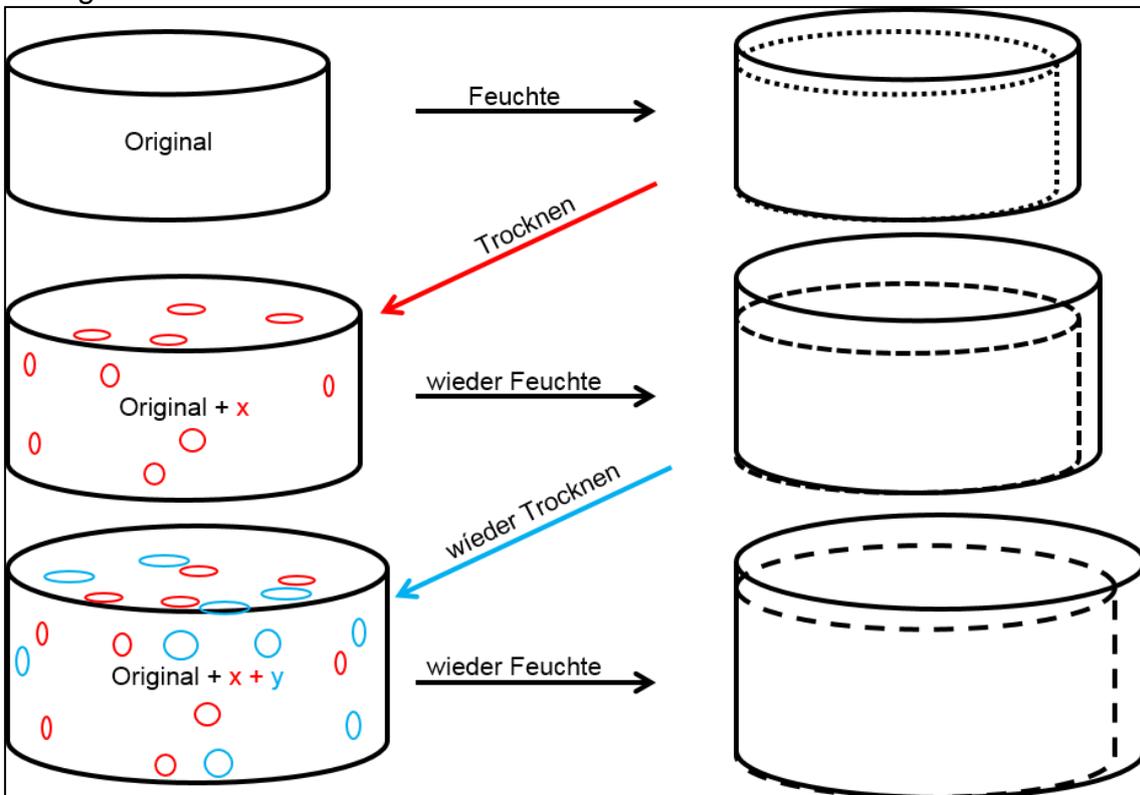


Abbildung 4: Modell der Porenbildung durch Feuchtehebe

Als makroskopische Ursache der kritisch beschleunigten Deflagration wurde die Porosität der Treibladungskörper identifiziert. Am Beispiel der oblat-zylindrischen Ladungsgeometrie geht die degressive Deflagration des makroskopisch homogenen Treibladungszyllinders nahezu schlagartig in eine progressive Deflagration über, wenn sich unter der zuerst abbrennenden Oberfläche Poren „versteckt“ haben. Ähnelte die Ladungsgeometrie zuerst dem homogenen Zylinder, ähnelt sie nach Abbrand der äußeren Schicht dem mehrfach durchbohrten Zylinder. Mikroskopische Ursache der Porenbildung scheint eine Kristallgrößenänderung einer Treibladungskomponente zu sein. Während an einer Stelle im Pressling Kristalle größer werden und dabei den Pressling „nach Außen“ drücken, schwinden sie an anderer Stelle und hinterlassen dort zusätzliche Hohlräume (Abbildung 4). Zwar wird so der durch die Alterung von Poren und Kanälen durchsetzte Treibladungspressling von außen betrachtet größer, die Treibladungsmasse bleibt jedoch unverändert.

Kenngroße Porosität

Die kritische Veränderung des Abbrandverhaltens der Airbag-Treibladung begründet sich in der Bildung von Hohlräumen in den Treibladungspresslingen im Laufe der Treibladungsalterung; die zugrundeliegende physikalisch-chemische Ursache ist noch nicht abschließend geklärt. Diese Hohlräumbildung bedingt eine Zunahme der Porosität des Presslings. Die Porosität ist ihrerseits über die Dichte des Treibladungspresslings fassbar – allerdings ist nicht jede „Definition“ für Dichte geeignet, um Rückschlüsse auf die Porosität zu ziehen. Deutlich zeigt sich das am Vergleich pyknometrischer und geometrischer Methoden (Abbildung 5).

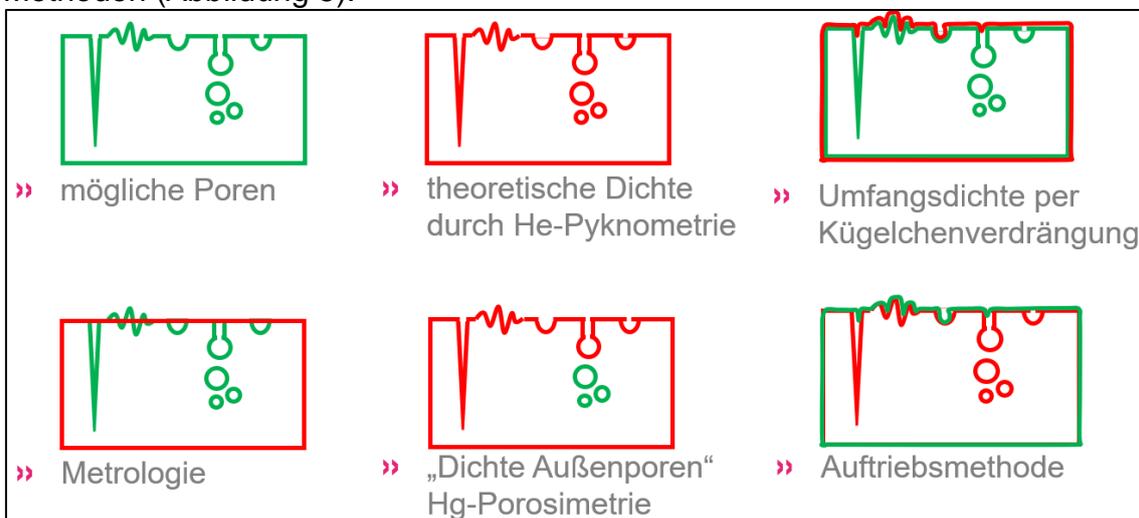


Abbildung 5: Verschiedene Dichte-Definitionen

Pyknometrische Dichtebestimmung:

Das Messprinzip beruht auf der Verdrängung der im Gefäß befindlichen Flüssigkeit (z. B. Quecksilber) oder des im Gefäß befindlichen Inertgases (z. B. He, Argon, Stickstoff) durch den hinzugefügten Pressling. Das Messergebnis hängt dabei davon ab, wie gut das verwendete Medium in der Lage ist, die Furchen und Kanäle des Treibladungspresslings auszufüllen. Grundsätzlich

werden bei dieser Art der Dichtebestimmung Poren, die vollständig von Treibladung umhüllt sind, nicht von Medium gefüllt und ihr Raum damit der Treibladung zugeschlagen. Existieren keine derartigen Poren, wird auch bei stark zerfurchten Presslingen die Dichte der reinen Treibladung als Messergebnis erhalten.

Geometrische Dichtebestimmung:

Bei Kenntnis der Treibladungsgeometrie kann der Rauminhalt des geometrischen Körpers, z. B. Zylinders, durch Ermittlung charakteristischer Abmessungen, z. B. Höhe und Durchmesser, bestimmt werden. Auf diese Weise werden im Pressling liegende Poren und Kanäle, Furchen oder Risse dem Rauminhalt des Presslings zugeschlagen (die geometrische Messung bestimmt einen den realen Pressling einhüllenden Körper). Durch dieses Messverfahren wird eine Dichte erhalten, die grundsätzlich niedriger als die Stoffdichte der reinen Treibladung ist.

Experimentelles

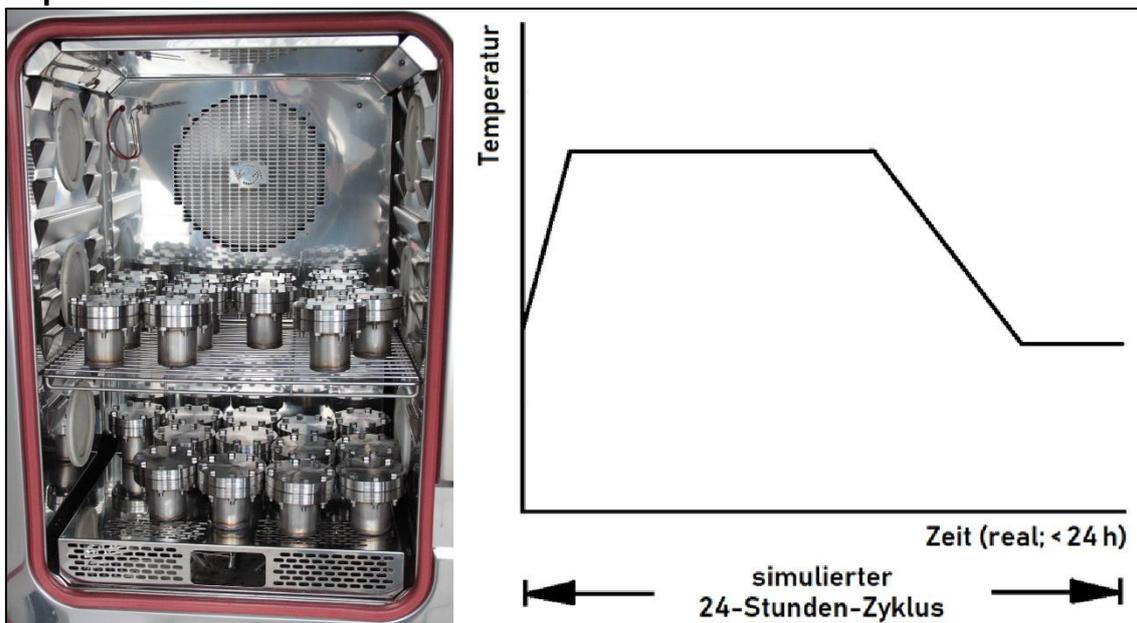


Abbildung 6: Umweltsimulation in der Klimakammer: links, die Treibladungspresslinge befinden sich in metallisch dichten Gefäßen mit vordefiniertem Feuchteniveau; rechts, ein typisches Temperaturprofil eines Zyklus zur Alterung

Die Untersuchung an Feldrückläufer-Gasgeneratoren erlaubt es prinzipiell nur in eingeschränktem Maße Aussagen über Sicherheit und Lebensdauer der Feldteile zu treffen, da durch das Ausmaß der Kundenkooperation bei Rückruf-Aktionen gewissermaßen eine „Auswahl“ der mit dem Rückruf zur Untersuchung verfügbar gemachter Teile erfolgt und zum anderen die genauen Umstände der Nutzung (z. B. Nutzerverhalten und klimatische Gegebenheiten) bestenfalls ungenau abgeschätzt werden können. Aus diesen Gründen wurde neben der Untersuchung von Feldrückläufern eine umfangreiche Umweltsimulation an Airbag-Gasgeneratoren und deren Treibladungen unternommen. Nur wenn die Umweltsimulation eine zeitliche Raffung der Vorgänge beinhaltet, können durch sie Daten für Vorhersagen in Gestalt von Lebensdauermodellen gewonnen

werden. Um die Umweltauswirkungen auf Kraftfahrzeug-verbaute Airbag-Gasgeneratoren zu untersuchen, wurden Umweltsimulationen angewendet, in denen sowohl Feuchte als auch Temperatur zyklisch variiert wurden. Aus offensichtlichen Gründen ist dabei die maximal erreichbare Zeitraffung jedoch durch die Mindestdauer der individuellen mikroskopischen Prozesse, die die eigentliche Alterung bedingen, grundsätzlich begrenzt. Unter Abwägung verschiedenster literatur-bekannter Umweltsimulationsmodelle zur beschleunigten Alterung wurden Simulationsparameter so gewählt, dass die resultierende Zyklisierung von Feuchte und Temperatur den Tagesverlauf innerhalb deutlich kürzerer abbildete ohne in ein „wirkungsloses“ Springen zwischen extremen Schockzuständen zu resultieren. Die Eignung der Simulationsparameter wurde in Vorversuchen verifiziert.

Gasgeneratoren wurden im Zustand nach Produktion und nach definierter Befeuchtung künstlich gealtert. Treibladungen wurden hinsichtlich der makroskopisch erkennbaren Änderung ihrer Morphologie (insb. geometrische Dichte) und ihrer chemischen wie pyrotechnischen Veränderung in Folge der Umweltsimulation untersucht. Dazu fanden Beprobungen nach einer jeweils vorher festgelegten Anzahl von Simulationszyklen statt.

Die Studie wurde durch Untersuchungen an Airbag-Gasgeneratoren aus dem Feld ergänzt und erlaubte so den Abgleich zwischen Labor- und Feldbedingungen.

Durchführung und Diskussion

Alterungsversuchen der z. B. für die Beurteilung der Langzeitlagerfähigkeit von Medikamenten verwendeten Art einer beschleunigten Alterung bei erhöhter Temperatur [6] liegt der Effekt zugrunde, dass eine chemische Reaktion durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden kann. Bei bekannter Aktivierungsenthalpie der Reaktion kann sogar die Beschleunigung der chemischen Reaktion für die jeweils herrschende Temperatur mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung [7] berechnet werden. Diese Verfahren zeigen jedoch damit auch grundsätzliche Schwächen, die ihre Anwendbarkeit auf die besondere Problemstellung der Umwelteinflüsse auf Airbag-Gasgeneratoren einschränkt. Im Falle der untersuchten Ammoniumnitrat-basierten Treibladungen konnte ein deutlicher Einfluss auf die Morphologie der Treibladungspresslinge und damit letztendlich auf das pyrotechnische Abbrandverhalten nachgewiesen werden.

Kristallwachstum wird durch das Phänomen der Ostwald-Reifung erklärt.[8] Dabei werden kleinere Kristalle gelöst bzw. wachsen größere Kristalle im Kolloid. Die zugrunde liegenden Lösungsvorgänge sind dabei offensichtlich von der Anwesenheit von Lösemitteln abhängig. Da auch die Löslichkeit eines Stoffs temperaturabhängig ist und von der Korn- bzw. Kristallgröße abhängt, sind Feuchte- und Temperaturschwankungen von herausragender Bedeutung.

Die Anwendung zyklischer Klimasimulation zeigte sich als adäquates Verfahren der Umweltsimulation an Airbag-Gasgeneratoren und deren Treibladungen. Durch geeignete Parameterauswahl der Simulation (insb. Zyklendauer, Temperatur- und Feuchtecharakteristik) gelang es, die Alterungsprozesse zeitgeffert ablaufen zu lassen. Im Experiment konnte die Dichteabnahme infolge

der Ostwald-Reifung der Treibladungskomponente Ammoniumnitrat in deutlich kürzerer Zeit im Labor als im Feld herbeigeführt werden.

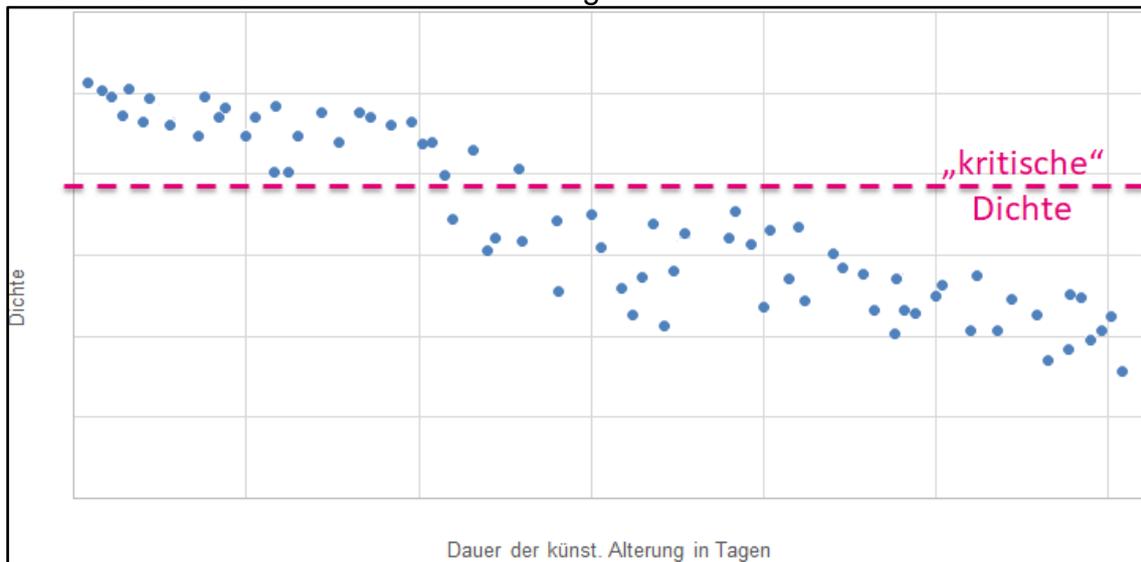


Abbildung 7: Ergebnis der Umweltsimulation in der Klimakammer – Abnahme der geometrischen Dichte mit fortschreitender Alterung

Die Korrelation pyrotechnischer und morphologischer Charakteristika erlaubte die Ableitung eines morphologischen Grenzwerts, anhand dessen auf eine gefährliche Veränderung der Treibladung infolge von Umwelteinflüssen bzw. der Alterung geschlossen werden konnte. Dies konnte durch Abgleich der Ergebnisse der Umweltsimulation im Labor mit den Ergebnissen der Untersuchungen real gealterter Feld-Airbag-Gasgeneratoren bestätigt werden. Obgleich nicht alle der Änderung des pyrotechnischen Verhaltens der Airbag-Gasgeneratoren zugrunde liegenden Mechanismen und Prozesse restlos aufgeklärt sind, konnte mit der Umweltsimulation ein wesentlicher Teil abgedeckt und unter beschleunigenden Laborbedingungen simuliert werden.

Die kontinuierliche Adaption des Studien-Designs unter Einbeziehung der Daten aus dem Feld und neuer Erkenntnisse erlaubt eine Verfeinerung der Simulation und eröffnet somit schließlich mit einem verfeinerten Lebensdauermodell eine Vorhersagemöglichkeit zur Abschätzung des „Mindesthaltbarkeitsdatums“ für einen Gasgeneratortyp. Offensichtlich sind dabei jedoch Fahrzeug- und Verbauspezifische Details von maßgeblicher Bedeutung für das Lebensdauermodell, weshalb ein genaues und allgemein gültiges Vorhersagemodell für einen Gasgeneratoren-Typ bislang noch in der Ferne liegt.

Zusammenfassung

Alterung in Folge von Umwelteinflüssen ist für Treibladungen in Airbag-Gasgeneratoren ein reales Problem mit erheblicher Sicherheitsrelevanz für den Kraftfahrer.

Beschleunigte Alterung der Treibladung bei erhöhter Temperatur erlaubte keine adäquate Abbildung der im Feld erfahrenen Umwelteinflüsse und war nicht geeignet, Effekte durch wiederholte Temperatur- und Feuchteschwankungen auf die Treibladung zu simulieren. Die Anwendung von Klimazyklen führte hingegen

zu einer realistischen Umweltsimulation an Airbag-Gasgeneratoren und Treibladungen. Die planvolle Untersuchung gealterter Proben erbrachte eine Korrelation zwischen makroskopischen Merkmalen der Treibladung und Änderungen in ihrem pyrotechnischen Verhalten.

Die stete Anpassung der Umweltsimulation an Felddaten und neue Erkenntnisse führte zu einer kontinuierlichen Verbesserung des Lebensdauermodells.

Danksagung

Die GWP dankt ihren Auftraggebern für über 40 Jahre Vertrauen. Nur durch die herangetragenen anspruchsvollen Themen lernen wir und nutzen der Industrie.

Literatur

[1] Neil Gough, Jonathan Soble, Hiroko Tabuchi: Defective Takata Airbag Grows Into Global Problem for Manufacturer. In: New York Times online. 18. November 2014, abgerufen am 20. November 2014 (englisch).

[2] dpa: Defekte Airbags aus Japan lösen erneut Massenrückruf aus. In: Focus Online. 13. Mai 2015, abgerufen am 15. Mai 2015

[3] Riesen-Rückruf bei Takata: Zulieferer zieht weitere 35 Millionen Airbags aus dem Verkehr. In: Focus Online. 4. Mai 2016, abgerufen am 4. Mai 2016

[4] NHTSA: Takata Inflator Rupture Root Cause Summary Report. Verfügbar: www.nhtsa.gov. September 2016, abgerufen am 06. Februar 2019 (englisch).

[5] Hiroko Tabuchi: Takata's Switch to Cheaper Airbag Propellant Is at Center of Crisis. In: New York Times online. 19. November 2014, abgerufen am 20. November 2014 (englisch)

[6] WHO, WHO Techn. Rept. Ser. 2009, 953

[7] Svante Arrhenius, Z. Phys. Chem. 1889, 4, 226–248

[8] Wilhelm Ostwald: Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. Z. Phys. Chem. 1900, 34, 495–503