

(岐阜大学大学院) ○安藤大輝, 早川幸男, 神原信志

Characterization of ignitability for flame-retardant plastic

○Taiki ANDO, Yukio HAYAKAWA, Shinji KAMBARA (Gifu University)

SUMMARY

I investigated characterization of ignitability for flame-retardant plastic used by automotive battery case. First, I did characterization of combustibility by using UL94V test. Therefore I grasp combustibility of plastics. Second, I did TG/DTA in order to measure the temperatures of H₂ generation, CH₄ generation, CO₂ generation, CO generation. By using this date, I simulate elementary reaction of ignition behavior, and I compared UL94V with simulation.

[1] 緒言

低炭素社会の構築に向けて、運輸・交通部門では燃料電池車 (FCV) や電気自動車 (EV) の普及が加速している。これらのモビリティにはリチウムイオン電池が用いられるが、もし車両が事故による火災に巻き込まれた場合、リチウムイオン電池が加熱され電池の火災や爆発につながるリスクがある¹⁾。

一般に、車載電池はバッテリーケースに収納されるが、バッテリーケースに断熱性や不燃性が十分あれば、外部火災による電池の火災や爆発のリスクは減少する。そのため、バッテリーケースの燃焼(耐火)試験が行われているが、その試験は大規模でコストがかかるため、大規模試験を模擬できる簡易試験法の確立が望まれている。

本研究では、バッテリーケースの素材 4 種をサンプルとして、その燃焼性評価を行った。

[2] 実験および方法

2.1 UL94V 試験

UL94V(ASTM D3801)試験は 20mm 垂直燃焼試験ともいわれ、試験片(125±5×13±0.5×t mm)をクランプに垂直に取付け、20mm 炎による 10 秒間接炎を 2 回行い、その燃焼挙動により V-0, V-1, V-2, Not の判定を行なう方法である。Fig.1 に UL94V 燃焼試験装置を示す。試験結果は Table 1 に示す基準で評価される。V-0 が最も難燃性が高く、V-1, V-2 と数字が大きくなるにつれて難燃性が低下する。

サンプルは 4 種 (No.13, 14, 15, 16) の Sheet Molding Compound (SMC) プレートである。SMC は、不飽和ポリエステル樹脂と炭酸カルシウムなどの充填材を配合し

たコンパウンドをガラス繊維に含浸して、数ミリの厚みのシート状にした成形材料である。

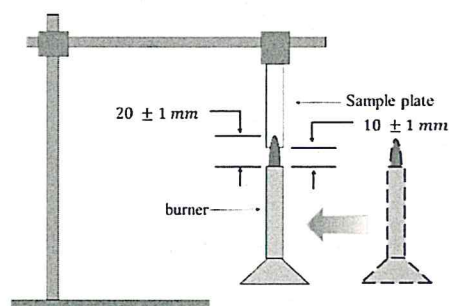


Fig. 1 Experimental equipment for UL94V tests.

Table. 1 Evaluation criteria for UL94V test results.

Criteria	Flammability classification		
	V-0	V-1	V-2
Burning time of sample	≦ 10 seconds	≦ 30 seconds	≦ 30 seconds
Total burning time of five sample	≦ 50 seconds	≦ 250 seconds	≦ 250 seconds
Burning time + growing time	≦ 30 seconds	≦ 60 seconds	≦ 60 seconds
Combustion to clamp	none	none	none
Cotton ignition by drops	none	none	○

2.2 熱重量分析

TG/DTA 6300 を用いて 4 種の SMC プレートの熱重量分析をおこなった。サンプルパン (アルミナ) に 10 mg の小片プレートを入れ、温度 30-900°C、昇温速度 10°C/min で供給ガス air で測定を行った。TG/DTA カーブから H₂, CO, CO₂, CH₄ の発生ガス量を文献²⁾を参考として推定した。

[3] 結果と考察

3.1 UL94V 試験および TG/DTA 試験

Table 2 に UL94V 試験の評価結果を、Table 3 に TG/DTA カーブから推定した発生ガス組成を示す。サンプル No.13 は、バーナーで加熱するとサンプル切片からガスが多量に発生し着火する挙動が観察された。着火後、バーナーを消しても自己燃焼を継続し、消炎までに 194.6s かかった。このような素材はバッテリーケースの材料として適さないであろう。最も着火性が悪かった（難燃性である）サンプルは着火から消炎までわずか 0.1 s であった No.15 であった。UL94V 試験によれば、難燃性の順に No.15, No.16, No.14, No.13 という結果になった。

Table 2. Evaluation results of UL94V tests

Criteria	sample NO.			
	13	14	15	16
Burning time of sample [sec]	194.62	4.68	0.1	0.77
Total burning time of five samples [sec]		23.4	0.5	3.85
Burning time + growing time [sec]		4.68	0.1	0.77
Combustion to clamp	○	none	none	none
Cotton ignition by drops	none	none	none	none
Flammability classification		V-0	V-0	V-0

Table 3. Estimated evolved gas composition from TG/DTA curves.

sample NO.	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	CO [%]
13	25	5		15
14		43	10	
15		40	5	
16		38	5	

UL94V の挙動は発生ガス組成 (Table 3) に関連すると考えた。H₂ ガスを発生する No.13 は着火・燃焼性が良く、CH₄ が主成分である No.14, 15, 16 は難燃性である。

3.3 着火挙動のシミュレーション

汎用素反応シミュレーター ANSYS CHEMKIN を用いて着火挙動をシミュレーションした。Table 3 のガス組成に加え、空気比 1.5 の空気量を初期ガス成分とした。気相素反応モデルは、メタンと水素の燃焼メカニズムを含む Skreiberg の素反応モデルを用いた³⁾。

Fig. 2 に経過時間に対する OH ラジカル濃度と温度の変化を示す。OH 濃度はある時間でピークとなる挙動を示すが、ピーク位置が着火時間と推定される。同様に他の 3 種のプレートもシミュレーションを行い、着火時間と着火温度を比較した (Table 4)。

No.13 は着火時間が最も速く、UL94V 試験結果と一致した。シミュレーションによる着火時間からの難燃性評価は、No.16, 15, 14, 13 という結果になったが、No.16 と No.15 の差異はわずかであり、シミュレーションからの難燃性評価結果と UL94V 試験からの難燃性評価結果はほぼ一致したと言える。

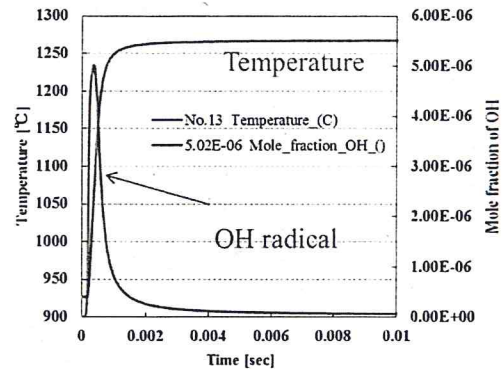


Fig. 2 Variation in temperature and OH concentration by ignition simulation for sample No. 13.

Table 4 Ignition time and temperature for all samples, and comparison of evaluation results between simulation and UL94V tests.

NO.	Ignition		Combustibility	
	Ig. time. s	Ig. temp. °C	Chemkin	UL94V
13	3.63E-04	1.05E+03	1	1
14	2.57E-03	1.04E+03	2	2
15	2.87E-03	1.05E+03	3	4
16	3.89E-03	1.06E+03	4	3

[4] 結言

バッテリーケースの素材 4 種のサンプルを用いて、UL94V 試験、TG/DTA 試験を行った。また、TG/DTA 試験から推定した発生ガス成分をもとに着火時間をシミュレーションした。UL94V 試験による難燃性評価結果とシミュレーションによる難燃性評価結果はほぼ一致し、少量のサンプルと TG/DTA 試験、シミュレーションで様々な素材の難燃性評価をすることは可能であると考えられる。

【引用文献】 1)自動車用リチウム電池の熱暴走発生方法の調査 JARI research jornal 2014. 2) 石炭熱分解時のガス発生挙動に対する昇温速度及び炭種の影響, 宝田 恭之, 鉄と鋼, 82(5), 44-48, 1996. 3) Skreiberg, Ø., Kilpinen, P., Glarborg, P., *Combust. Flame*, 136:501-518, 2004.