

Prüfberichtsnummer:

942-7191376-00

Auftraggeber:

Kraftfahrt-Bundesamt
24932 Flensburg



Prüfobjekt:

Fahrzeuge mit R1234yf als Kältemittel

Technischer Bericht
Untersuchungen zur möglichen Entflammbarkeit des Kältemittels
R1234yf in Kraftfahrzeugen

Ausgabe des Berichts	Datum	freigegeben	Inhalt / Änderungen
942-7191376-00	07.10.2013	GP	Freigabe-Version

Inhaltsverzeichnis

0. Allgemeines	3
1. Vorgang	4
1.1. Allgemeine Angaben.....	4
1.1.1. Auftraggeber	4
1.1.2. Postbuchnummern.....	4
1.1.3. QS-Nummer.....	4
1.1.4. Prüfzeitraum.....	4
1.2. Einleitung.....	4
2. Testprozedur	7
2.1. Fahrzeugvorbereitung und Zieltemperaturermittlung.....	7
2.2. Crashversuche	8
2.3. Fahrzeugbefundung und Vorbereitung der Ausströmversuche	9
2.4. Ausströmversuche	10
3. Crashtests.....	11
3.1. Übersicht Crashparameter	11
3.2. Übersicht Crashergebnisse	12
3.3. System-Befundung der Klimaanlage der Fahrzeuge nach Crashtest	13
3.3.1. Hyundai	13
3.3.2. Mercedes.....	14
3.3.3. Opel	15
3.3.4. Subaru	16
4. Ausströmversuche.....	17
4.1. Ausströmerdefinition (Art und Ort).....	17
4.1.1. Hyundai	17
4.1.2. Mercedes.....	18
4.1.3. Opel	18
4.1.4. Subaru	18
4.2. Zusammenfassung Ausströmversuche Stufe 1 und Stufe 2	19
4.3. Zusammenfassung Ausströmversuche Stufe 3	19
5. Zusammenfassung.....	22
6. Übersicht der Anhänge	23

0. Allgemeines

Dieser Technische Bericht enthält Beobachtungen, Daten und Wertungen zur möglichen Entflammbarkeit des Kältemittels R1234yf in Kraftfahrzeugen.

Wir weisen darauf hin, dass dieser Bericht keine, durch den Gesetzgeber vorgeschriebenen, amtlichen Zulassungsverfahren ersetzt. Der Bericht kann jedoch der Entscheidungsfindung dienlich sein.

Veröffentlichung und Weitergabe dieses Berichtes an Dritte ist nur in vollständiger, ungekürzter Form zulässig. Veröffentlichung oder Verbreitung von Auszügen oder sonstige Bearbeitungen und Umgestaltungen, insbesondere zu Werbezwecken, sind nur mit vorheriger schriftlicher Zustimmung der TÜV Rheinland Kraftfahrt GmbH zulässig.

Kopien dieses Berichtes haben nur Gültigkeit, wenn sie mit dem Firmenstempel und der Original-Unterschrift des Auftraggebers versehen sind. Diese Kennzeichnung stellt die rechtsverbindliche Übereinstimmungserklärung zwischen Kopie und Original dar.

Die Übertragbarkeit und Gültigkeit des nachfolgenden Berichtes ist nur für Fahrzeuge, Bauteile und Konstruktionen gegeben, die den geprüften Mustern in allen Belangen entsprechen.

1. Vorgang

1.1. Allgemeine Angaben

1.1.1. Auftraggeber

Kraftfahrt-Bundesamt
24932 Flensburg

1.1.2. Postbuchnummern

2013-942.2-0033	Subaru Impreza
2013-942.2-0034	Opel Mokka
2013-942.2-0035	Hyundai i30
2013-942.2-0036	Mercedes B180

1.1.3. QS-Nummer

3 942 1 093

1.1.4. Prüfzeitraum

27.05.2013 bis 11.07.2013

1.2. Einleitung

Das Kraftfahrt-Bundesamt (KBA) ist in seiner Eigenschaft als Produktsicherheitsbehörde im Kraftfahrzeugbereich aktiv geworden, eine Risikoabschätzung für den Einsatz von R1234yf in Klimaanlage in Personenkraftwagen durchzuführen.

Der TÜV Rheinland wurde seitens des KBA beauftragt, im Rahmen dieser Risikoabschätzung die Behörde bei der Erarbeitung von Prüfprozeduren sowie bei der Durchführung der erforderlichen technischen Versuche zu unterstützen.

Die Definition der Prüfscenarien wurde in der Projektgruppe, bestehend aus dem KBA, dem Umweltbundesamt (UBA), der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) und dem TÜV Rheinland diskutiert und erarbeitet. Die endgültige Festlegung oblag dem Lenkungsausschuss, bestehend aus KBA, UBA, BAM, BASt und dem Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS). Der TÜV Rheinland fungierte ausschließlich als technischer Berater des Lenkungsausschusses.

Die Festlegung der Crash-Parameter erfolgte durch die Auswertung der GIDAS (German In-Depth Accident Study) – Datenbank durch die BASt¹ hinsichtlich häufig auftretender Frontalkollisionen mit Beschädigungen des Klimasystems. Die Crash-Versuche sollten einen Stauende-Auffahrunfall mit laufendem, heiß gefahrenem Motor und laufender Klimaanlage abbilden. Seitens des KBA wurde ein sogenannter nass/warmer Crash gefordert, der mit thermischer Vorkonditionierung

¹ Siehe Anlage zum Bericht des KBA

sowie laufendem Motor und aktivem Klimasystem der Fahrzeuge durchgeführt wird.

Der TÜV Rheinland beschaffte auftragsgemäß 4 Fahrzeuge als Blindkauf ohne Angabe des Verwendungszweckes. Die Auswahl der zu beschaffenden Fahrzeuge wurde vom KBA anhand der Zulassungsstatistik getroffen².

Bei den Fahrzeugen handelte es sich um einen Subaru Impreza, einen Opel Mokka, einen Hyundai i30 und einen Mercedes B180. Eine genaue Beschreibung der Testfahrzeuge ist in Anlage T1 aufgeführt.

Es wurde definiert, die Versuche in 2 Phasen durchzuführen.

Phase 1:

Ermittlung der maximalen Temperaturen und warm/nasser Crashversuch. Das heißt Crash mit betriebswarm laufendem Motor und allen Betriebsflüssigkeiten.

Phase 2:

Definition der Ausströmer anhand der Beschädigungen im Crashversuch und Durchführung der Ausströmversuche mit auf Zieltemperatur konditioniertem Fahrzeug

Als erster Schritt erfolgte die Ermittlung der maximalen Temperaturen an Bauteilen im Motorraum unter realistischen Fahrbedingungen. Diese Temperaturen sollten bei den im späteren Versuchsablauf durchzuführenden Ausströmversuchen als Zieltemperatur für die Fahrzeugkonditionierung dienen.

Nach den Crashversuchen wurden die Fahrzeuge hinsichtlich ihrer Beschädigungen am Klimasystem befundet. Aus den beschädigten Komponenten der Klimasysteme wurden für die nachfolgenden Ausströmversuche Ausströmer generiert, die in ursprünglicher Einbaulage nach Crash platziert wurden. Die Fahrzeuge wurden minimalistisch soweit instand gesetzt, dass sie aus eigener Kraft mit intaktem Motorkühlsystem sowie intaktem Klimasystem fahrbar waren. Da die nachfolgenden Versuche auf einem abgesperrten Versuchsgelände stattfanden, wurde nur die Fahrbarkeit, jedoch keine Verkehrssicherheit bei der Instandsetzung berücksichtigt.

Für die Ausströmversuche wurden seitens des Kraftfahrt-Bundesamtes 3 Stufen festgelegt.

In Stufe 1 wurden ausschließlich die beim Crash beschädigten Komponenten des Klimasystems als Ausströmer verwendet.

In Stufe 2 fand eine minimale Extrapolation der Beschädigungen an den Komponenten statt. Dies bedeutet zum Beispiel, dass an beschädigten, aber noch dichten Komponenten gezielt Leckagen erzeugt wurden an Stellen, die durch andere Bauteilanlagen beim Crashfall durch ingenieurmäßige Abschätzung sehr wahrscheinlich hervorgerufen worden wären.

Die der Ergebnisabsicherung dienende 3. Stufe berücksichtigte Ausströmer durch Komponenten des Klimasystems, wie sie zum Beispiel durch Alterung des Leitungsmaterials und/oder höhere Aufprallgeschwindigkeiten und/oder höhere Temperaturen im Motorbereich zukünftig entstehen könnten.

² Siehe Anlage zum Bericht des KBA

Prüfberichtsnummer: 942-7191376-00
Auftraggeber: Kraftfahrt-Bundesamt
24932 Flensburg



Prüfobjekt: Fahrzeuge mit R1234yf als Kältemittel

Vor allen Ausströmversuchen wurden die Fahrzeuge mittels eines Bremsanhängers unter Last auf die im Vorfeld ermittelten Zieltemperaturen im Motorraum konditioniert. Nachdem sich die Zieltemperaturen konstant eingestellt hatten, wurden die Fahrzeuge auf dem Testplatz abgestellt. Die Ausströmversuche fanden jeweils bei stehendem Motor und elektrisch abgeschaltetem Kühlerlüfter statt. Neben den Ausströmern für Kältemittel wurde auch in jedem Fahrzeug eine Beschädigung des Motorkühlers mittels eines Ausströmers simuliert. Die Fluorwasserstoff-(HF-) Konzentrationen im Motorraum wurden an zuvor je nach Fahrzeug gewählten Stellen im Motorraum während des Ausströmens des Kältemittels erfasst. Die Klimasysteme sämtlicher Fahrzeuge wurden für jeden Versuch auf die jeweilige vom Hersteller angegebenen Nominalfüllmenge mit Kältemittel befüllt.

2. Testprozedur

2.1. Fahrzeugvorbereitung und Zieltemperaturermittlung

Nach der Beschaffung der Fahrzeuge wurden im Motorraum jedes Fahrzeuges 4 Temperatursensoren angebracht. Hiermit wurden die Oberflächentemperaturen von Abgaskrümmer (bzw. sofern vorhanden Turbolader), Katalysator, Hitzeabschirmblech des Krümmers sowie die Temperatur des Kühlmittels des Motorkühlkreislaufes erfasst. Die genauen Applikationsstellen der Temperatursensoren sind in Anlage T1 dargestellt.

Die Klimasysteme aller Fahrzeuge wurden evakuiert und mit der vom Hersteller vorgegebenen Nominalfüllmenge an Kältemittel R1234yf befüllt. Das beim Evakuierungsvorgang entnommene Kompressorenöl wurde beim Befüllvorgang wieder beigegeben. Um ausgetretenes Kältemittel im Crashversuch sichtbar zu machen wurde den Systemen zusätzlich jeweils 5g UV-Tracerflüssigkeit beigegeben.

Die Ermittlung der maximalen Temperaturen an den Messstellen an den Bauteilen im Motorraum sollte unter realistischen Fahrbedingungen erfolgen. Die Fahrzeuge wurden dafür mehrfach über einen längeren Zeitraum mit Höchstgeschwindigkeit gefahren, bis sich jeweils eine konstante Temperatur an den Messstellen einstellte. Die hierbei ermittelten maximalen Temperaturen wurden zur Festlegung der Zieltemperaturen für die im späteren Versuchsablauf folgenden Ausströmversuche herangezogen. Die Zieltemperatur für die Ausströmversuche wurde wie folgt festgelegt: $T_{\text{Test}} = T_{\text{max}} - 50^{\circ}\text{C}$. Diese Festlegung begründet sich folgendermaßen: Es soll im Versuch ein Crashereignis nach schneller Autobahnfahrt simuliert werden. Es wird davon ausgegangen, dass vor dem Aufprall eine Bremsung stattfindet. Bei einer solchen Bremsung aus hoher Geschwindigkeit auf die Aufprallgeschwindigkeit (40 km/h) kommt es zu einer Abkühlung der Komponenten im Motorraum. In allgemeinen Versuchen zeigt sich, dass sich bei solchen Verzögerungen ein Temperaturabfall von ca. 50°C einstellt. Dieses Verfahren zur Festlegung der Zieltemperaturen wird auch seitens der Industrieverbände (VDA) angewandt.

Die Ermittlung der Temperaturen erfolgte bei Umgebungstemperaturen von 20 +/- 5°C. Dabei waren die Klimaanlage auf minimale Temperatur und die Lüftung auf höchste Stufe eingestellt. Die Fahrzeuge waren nicht zusätzlich ballastiert und mit 2 Personen besetzt.

2.2. Crashversuche

Die Crashversuche fanden am 10. und 11. Juni 2013 auf der Crashanlage der TÜV Rheinland TNO Automotive International B.V. in Helmond (Niederlande) statt. Bei den Versuchen waren Vertreter des KBA und der BAM anwesend.

Die aus der durch die BAST durchgeführte Auswertung der GIDAS-Datenbank festgelegten Crashparameter bildeten folgendes Szenario ab:

Die Versuche wurden in Anlehnung an ECE-R94 durchgeführt. Davon abweichend waren lediglich die Aufprallgeschwindigkeit und die Aufprallseite. Die Crash-Geschwindigkeit betrug bei allen Fahrzeugen 40 km/h. Das Fahrzeug prallte auf eine wie auch in der ECE-R94 definierte Barrierenkonstellation mit normiertem Deformationselement. Der Überdeckungsgrad betrug 40% der Fahrzeugbreite. Als Aufprallseite wurde die Seite je Fahrzeug gewählt, auf der Klimakompressor sowie kältemittelführende Leitungen zum Klimakondensator verbaut waren.

Die Crashversuche erfolgten mit laufendem, betriebswarmem Motor und elektrisch abgeschaltetem Motorkühllüfter. Die Motorlüfter wurden jeweils vor den Crashversuchen abgeschaltet, um einem Abfall der Temperaturen an den Oberflächen der Komponenten im Motorraum durch einströmende Luft beim Beschleunigen der Fahrzeuge auf Aufprallgeschwindigkeit vorzubeugen und um sicherzustellen, dass bei allen Fahrzeugen der Lüfter nach dem Aufprall nicht in Betrieb ist.

Für die Versuche wurden je Fahrzeug 3-achsiale Beschleunigungssensoren am linken und rechten Schweller auf Höhe der B-Säule montiert und die Daten während des Crashes erfasst. Die Temperaturen an den 4 Messstellen im Motorraum wurden während der Versuche ebenfalls erfasst und aufgezeichnet. Die Messschriebe der Beschleunigungen und Temperaturen finden sich in Anlage T2. Alle Versuche wurden mittels Highspeed-Kameras von außen (rechts, links, oben) aufgezeichnet. Zusätzlich waren jeweils 2 HD-Kameras im Motorraum crashtauglich angebracht.

Die Fahrzeuge wurden im Stand solange mit erhöhter Leerlaufdrehzahl betrieben, bis sich eine konstante Temperatur am Abgaskrümmer/Turbolader von größer 300°C einstellte und die Temperatur im Motorkühlkreislauf, nach Abschalten des Kühllüfters, größer 100°C betrug, um die Voraussetzungen für einen dampfförmigen Austritt von Kühlmittel in den Motorraum zu gewährleisten.

Unmittelbar nach dem Aufprallversuch erfolgte eine HF-Konzentrationsmessung mittels Dräger-Teströhrchen im Bereich der Spritzwand des Motorraumes sowie im Bereich des Fahrerkopfes im Innenraum.

Nach Durchführung der Crashversuche fand eine augenscheinliche Befundung der Beschädigungen ohne Demontage von Bauteilen vor Ort statt.

2.3. Fahrzeugbefundung und Vorbereitung der Ausströmversuche

Anschließend wurden die Fahrzeuge detailliert untersucht. Dazu wurden Teile der Fahrzeugfronten demontiert. Alle relevanten Komponenten des Klima- und Kühlsystems wurden im Detail auf Beschädigungen begutachtet. Austrittsspuren des Kältemittels wurden mittels UV-Licht im Motorraum und an den Bauteilen detektiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind als Fotodokumentation in Anlage T3 zu finden.

Danach wurden Kühl- sowie Klimasystem instand gesetzt. Dabei wurden die Ausströmer für Kältemittel sowie Kühlmittel an den Stellen appliziert, an denen die Beschädigungen nach den Crashversuchen vorlagen. Die Ausströmer befanden sich somit nahezu an der Originalposition nach dem Crash. Bei den Fahrzeugen, deren Klimakreislauf nach den Crashversuchen intakt war, wurden die Ausströmer für die 2. und 3. Stufe an Positionen gewählt, wo Anlagemarken (Kontaktstellen / Druckspuren) an den Klimakomponenten durch Bauraumreduzierung vorlagen oder wo seitens des Herstellers Erfahrungswerte über Beschädigungen bei höheren Energieeinträgen einfließen.

Die Ausströmer wurden aus den beschädigten Klimakomponenten generiert und wurden je nach Einbauposition im Klimasystem über Magnetventile hochdruck- oder niederdruckseitig mit Kältemittel beströmt. Zusätzlich wurde je Fahrzeug ein Ausströmer in den Motorkühlkreislauf integriert.

Alle Fahrzeuge wurden präventiv mit einer CO₂-Löschanlage im Motorraum ausgerüstet.

2.4. Ausströmversuche

Die Ausströmversuche fanden vom 09. bis 11. Juli 2013 mit Unterstützung der BAM auf deren Testgelände in Horstwalde (Baruth/Mark) im Beisein von Vertretern des KBA statt. Zeitweise waren auch Vertreter von dem UBA und der BASt anwesend.

Vor jedem Ausströmversuch wurde die Klimaanlage mit der vom Hersteller angegeben Nominalfüllmenge an Kältemittel befüllt. Vor dem ersten Ausströmversuch wurden zusätzlich 5g UV-Tracerflüssigkeit den Anlagen beigegeben. Die Ausströmer wurden gemäß den Stufen (1. bis 3.) über die Magnetventile angesteuert. Das Fahrzeug wurde mittels Bremsanhänger auf dem abgesperrten Testgelände heiß gefahren, bis sich die festgelegte Zieltemperatur an den Bauteilen im Motorraum konstant einstellte. Das Fahrzeug wurde auf dem Versuchsplatz abgestellt und der Motor, sowie die Zündung ausgeschaltet. Der Kühlerlüfter wurde kurz vor Einfahrt auf den Versuchsplatz elektrisch abgestellt. Die Messung der HF-Konzentration erfolgte während des Ausströmens im Motorraum zum einen mit Hilfe eines LaserGas III Messgerätes³ und zum anderen mit 2 Handpumpen, ausgerüstet mit Dräger-Prüfröhrchen. Die HF-Konzentration im Innenraum wurde über eine Automatik-Pumpe, ebenfalls mit Dräger-Prüfröhrchen⁴ ausgerüstet, im Bereich des Fahrerkopfraums an der Sonnenblende erfasst.

Die visuelle Erfassung der Ausströmung im Motorraum erfolgte wiederum mittels 2 HD-Kameras an den gleichen Positionen wie in den Crashversuchen. Zusätzlich wurde eine HD-Kamera an der Messsonde des LaserGas III Messgerätes angebracht.

Details zu den Einstellungen der Klimaanlage, den Zieltemperaturen, den Temperaturen zum Beginn der Ausströmung und der gemessenen HF-Konzentration sind den Tabellen 3 und 4 bzw. den Diagrammen und den Fotos in den Anlagen T5 bis T7 zu entnehmen.

³ Siehe Anlage zum Bericht des KBA

⁴ Siehe Anlage zum Bericht des KBA

3. Crashtests

3.1. Übersicht Crashparameter

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick der Parameter der durchgeführten Crashversuche.

	Hyundai i30	Mercedes B-Klasse	Opel Mokka	Subaru Impreza
Test-Nr.	F13240103	F13240101	F13240102	F13240104
Testgewicht	1425 kg	1589 kg	1613 kg	1511 kg
Aufprallgeschwindigkeit	39,7 km/h	39,8 km/h	39,7 km/h	39,7 km/h
Füllmenge Kältemittel	500g	650g	570g	450g
Aufprallseite	Rechts	Rechts	Rechts	Links
T_{Kühlwasser} (beim Aufprall)	112,3 °C	102,5 °C	115,2 °C	103,2 °C

Tabelle 1: Crashparameter je Fahrzeug

3.2. Übersicht Crashtestergebnisse

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick der Ergebnisse der Crashversuche.

	Hyundai i30	Mercedes B-Klasse	Opel Mokka	Subaru Impreza
Test-Nr.	F13240103	F13240101	F13240102	F13240104
Airbags ausgelöst?	Ja (Fahrer- und Beifahrerairbag)	Ja (Fahrer-, Beifahrer-, Knieairbag)	Nein	Ja (Fahrer-, Beifahrer-, Knieairbag)
Warnblinkanlage ein?	Nein	Ja	Ja	Nein
Motor läuft nach Crash?	Ja, Zündung manuell abgeschaltet	Nein	Nein	ca. 5 Sek
Innenraumlüfter läuft nach Crash?	Nein	Nein	Nein	Ja
Kühlerlüfter lauffähig?	Ja nach Demontage	Ja nach Demontage	Ja nach Demontage	Links: Nein Rechts: Ja
Austritt von Kältemittel?	Ja	Nein	Nein	Ja
Temperaturen (beim Aufprall)	400,2 °C Abgaskrümmer	373,1 °C Turbolader	350,4 °C Turbolader	340,4 °C Abgaskrümmer

Tabelle 2: Crashtestergebnisse je Fahrzeug

3.3. System-Befundung der Klimaanlage der Fahrzeuge nach Crashtest

Im Folgenden sind die Beschädigungen an den Fahrzeugen nach den Crashversuchen beschrieben, wie sie nach der detaillierten Untersuchung der Fahrzeuge festgestellt wurden. Des Weiteren sind die Instandsetzungsmaßnahmen erläutert, die notwendig waren, um die rudimentäre Fahrfähigkeit der Fahrzeuge wiederherzustellen.

3.3.1. Hyundai

Der Aufprall des Hyundai fand mit 40% Überdeckung auf die rechte Fahrzeugseite statt.

Als beschädigte Teile konnten ohne Zerlegungsarbeiten der vordere Stoßfänger, die Motorhaube, der rechte Kotflügel sowie der rechte Scheinwerfer ausgemacht werden.

Nach Demontage dieser Teile wurden Schäden am vorderen Querträger sowie am Schlossträger sichtbar.

Am rechten Längsträger war die vormontierte Crashbox durch den Aufprall aufgezehrt, der Längsträger war bis hinter das rechte Radhaus gestaucht und lag seitlich am Riementrieb des Motors an. Der Keilrippenriemen wurde von der Umlenkrolle gedrückt.

Der Klimakondensator wurde verformt und wies Leckagestellen auf. Des Weiteren wurden die Klimaleitungen zum Klimakondensator verformt, die Niederdruckrücklaufleitung des Klimasystems wurde im Bereich des rechten Längsträgers im elastischen Schlauchbereich beschädigt, was einen starken Kältemittelaustritt zur Folge hatte. Kältemittelspuren konnten am Kondensator, am Wasserkühler, im Bereich des rechten Längsträgers, an der rechten Motorseite, am rechten Radhaus wie auch an der Spritzwand zur Fahrgastzelle hin festgestellt werden.

Der Wasserkühler wurde verformt und wies Brüche im Bereich Wasserkasten sowie Beschädigungen des Kühlnetzes im Aufprallbereich auf.

Durch den Aufprall verschob sich das Kühlerpaket in Richtung Motor, die Kühlerzarge mit Lüfter lag im Bereich Klimakompressor sowie Ansaugkrümmer am Motor an.

Bei der Betrachtung der Fahrzeugunterseite wurde ersichtlich, dass die vordere Unterbodenverkleidung beschädigt war.

Ferner fiel bei Freilegung der Motorunterseite auf, dass sich die Zentralschraube der Kurbelwellenriemenscheibe gelöst hatte und ca. 30 mm seitlich hervorstand.

Die Fotodokumentation zu den Beschädigungen findet sich in Anlage T3.

Um die Fahrfähigkeit des Fahrzeugs für die Ausströmversuche wieder herzustellen, wurden Wasserkühler, Kühlerlüfter inklusive Lüfterzarge, Klimakondensator, Klimaleitungen zum Klimakondensator, Kurbelwellenriemenscheibe inklusive Befestigungsschraube, Keilrippenriemen, sowie der Regler der Lichtmaschine erneuert. Der rechte Längsträger wurde nur soweit gezogen, dass kein Kontakt mehr zum Motor bestand und der Motor sich innerhalb der Motorlagerungen bewegen konnte.

3.3.2. Mercedes

Der Aufprall des Mercedes fand mit 40% Überdeckung auf die rechte Fahrzeugseite statt. Als beschädigte Teile konnten ohne Zerlegungsarbeiten der vordere Stoßfänger inklusive Kühlergrill, die Motorhaube, der rechte Kotflügel sowie der rechte Scheinwerfer ausgemacht werden.

Nach Demontage dieser Teile wurden Schäden am vorderen Querträger, am Schlossträger sowie am Ladeluftkühler sichtbar.

Am rechten Längsträger war die vormontierte Crashbox durch den Aufprall aufgezehrt, der Längsträger selbst wies im vorderen Bereich leichte Verformungen auf.

Der Keilrippenriemen wurde von der Umlenkrolle gedrückt.

Der Klimakondensator wurde verformt und wies im Kühlnetz frontal Anlagemarken auf. Eine Leckagestelle von Kältemittel lag nicht vor. Die Klimaleitungen wurden durch den Aufprall verformt, wiesen aber nur Anlagemarken im Bereich des Klimakompressors und des rechten Längsträgers, jedoch keine Undichtigkeiten, auf.

Der Wasserkühler wurde verformt und wies Brüche im Bereich des Wasserkastens sowie Beschädigungen des Kühlnetzes im Aufprallbereich auf.

Durch den Aufprall verschob sich das Kühlerpaket in Richtung Motor, die Kühlerzarge mit Lüfter lag im Bereich Klimakompressor, rechtem Schlauch des Ladeluftkühlers, Luftsammler des Turboladers sowie Thermostatgehäuse an.

Bei der Betrachtung der Fahrzeugunterseite wurde ersichtlich, dass die vordere Unterbodenverkleidung beschädigt war.

Die Fotodokumentation zu den Beschädigungen findet sich in Anlage T3.

Um die Fahrfähigkeit des Fahrzeugs für die Ausströmversuche wieder herzustellen, wurden Wasserkühler, Kühlerlüfter inklusive Lüfterzarge, Klimakondensator, Klimaleitungen zum Klimakondensator, Keilrippenriemen, Turbolader, Luftsammler, Turboladerleitungen, rechter Schlauch des Ladeluftkühlers, Ladeluftkühler, sowie die Wasserpumpe inklusive Thermostatgehäuse erneuert.

3.3.3. Opel

Der Aufprall des Opel fand mit 40% Überdeckung auf die rechte Fahrzeugseite statt. Als beschädigte Teile konnten ohne Zerlegungsarbeiten der vordere Stoßfänger inklusive Kühlergrill, die Motorhaube, der rechte Kotflügel sowie der rechte Scheinwerfer ausgemacht werden.

Nach Demontage dieser Teile wurden Schäden am vorderen Querträger, am Schlossträger sowie am Ladeluftkühler sichtbar.

Am rechten Längsträger war die vormontierte Crashbox durch den Aufprall nahezu unverformt, der Längsträger hingegen wies Stauchungen im Bereich hinter der Vorderachse auf. Der Keilrippenriemen wurde durch die Anlage von Bauteilen beschädigt.

Der Klimakondensator wurde verformt und wies im Kühlernetz frontal sowie rückseitig Anlagemarken auf. Eine Leckagestelle von Kältemittel lag nicht vor. Die Klimaleitungen wurden durch den Aufprall verformt, wiesen aber außer Anlagemarken im rechten Längsträgerbereich sowie im Bereich des Klimakompressors keine Undichtigkeiten auf.

Der Wasserkühler wurde verformt und wies Brüche im Bereich des Wasserkastens sowie Beschädigungen des Kühlernetzes im Aufprallbereich auf.

Durch den Aufprall verschob sich das Kühlerpaket in Richtung Motor, die Kühlerzarge mit Lüfter lag im Bereich Klimakompressor sowie rechtem Schlauch des Ladeluftkühlers und Thermostatgehäuse an.

Bei der Betrachtung der Fahrzeugunterseite wurde ersichtlich, dass die vordere Unterbodenverkleidung beschädigt war. Ferner fiel bei Freilegung der Motorunterseite auf, dass sich der untere Vorderachsträger nach hinten bewegt hatte, sowie dass sich die Motor/Getriebeeinheit leicht seitlich innerhalb der elastischen Lagerung verschoben hat.

Die Fotodokumentation zu den Beschädigungen findet sich in Anlage T3.

Um die Fahrfähigkeit des Fahrzeugs für die Ausströmversuche wieder herzustellen, wurden Wasserkühler, Kühlerlüfter inklusive Lüfterzarge, Klimakondensator, Klimaleitungen zum Klimakondensator, Keilrippenriemen, rechter Schlauch des Ladeluftkühlers, Ladeluftkühler, sowie das Thermostatgehäuse erneuert.

3.3.4. Subaru

Der Aufprall des Subaru fand mit 40% Überdeckung auf die linke Fahrzeugseite statt.

Als beschädigte Teile konnten ohne Zerlegungsarbeiten der vordere Stoßfänger inklusive Kühlergitter, die Motorhaube, der linke und rechte Kotflügel sowie der linke Scheinwerfer ausgemacht werden. Nach Demontage dieser Teile wurden Schäden am vorderen Querträger sowie am Schlossträger sichtbar.

Am linken Längsträger war die vormontierte Crashbox durch den Aufprall aufgezehrt, der linke Längsträger war im Aufprallbereich bis Mitte Radhaus gestaucht und lag seitlich am Motor an.

Der Klimakondensator wurde verformt und wies Leckagestellen auf. Des Weiteren wurden die Klimaleitungen zum Klimakondensator verformt.

Am Wasserkühler sowie an der Vorderseite des Motors konnten Kältemittelspuren festgestellt werden. Trotz Anlagemarken an den Klimaleitungen konnte an diesen Komponenten jedoch keine Leckage von Kältemittel festgestellt werden.

Der Wasserkühler wurde verformt und wies Brüche im Bereich des Wasserkastens aufprallseitig auf.

Durch den Aufprall verschob sich das Kühlerpaket in Richtung Motor. Die Lüfterzarge inklusive des linken Motorlüfters lag im Aufprallbereich vorne am Motor an, der Keilrippenriemen wurde von der Umlenkrolle gedrückt.

Bei der Betrachtung der Fahrzeugunterseite wurde ersichtlich, dass die vordere Unterbodenverkleidung beschädigt war. Die unter Motorverkleidung wies bedingt durch die Verschiebung der vorderen Aufnahmepunkte starke Falten auf.

Die Fotodokumentation zu den Beschädigungen findet sich in Anlage T3.

Um die Fahrfähigkeit des Fahrzeugs für die Ausströmversuche wieder herzustellen, wurden Wasserkühler, linker Kühlerlüfter inklusive Lüfterzarge, Klimakondensator, Klimaleitungen zum Klimakondensator, sowie der Keilrippenriemen erneuert. Der linke Längsträger wurde nur soweit gezogen, dass kein Kontakt mehr zum Motor bestand und der Motor sich innerhalb der Motorlagerungen bewegen konnte.

4. Ausströmversuche

4.1. Ausströmerdefinition (Art und Ort)

Anhand der Beschädigungen am Klimasystem, die bei den Crashversuchen entstanden sind, erfolgte die Definition der Ausströmer.

Die Ausströmer wurden jeweils mit einem Magnetventil geschaltet. Der Abgriff im Klimasystem wurde so gewählt, dass die Ausströmer mit gleichem Kältemitteldruck beaufschlagt wurden, wie sie im unbeschädigten Klimasystem an diesen Stellen auftreten.

Auch der Kühlwasserausströmer wurde mittels Magnetventil geschaltet, der Abgriff erfolgte jeweils am oberen Wasserkühlereingang. Diese Art der Ausströmung wurde gewählt, um dem Verhalten im Crash möglichst nahe zu kommen und dabei trotzdem einen „worst case“ (Dampfaustritt) darzustellen.

Der Kühlwasserausströmer wurde bei allen Versuchen in der Nähe des unteren Anschlusses des Wasserkühlers positioniert.

Bei den Fahrzeugen wurden folgende Ausströmer für das Kältemittel festgelegt:

4.1.1. Hyundai

Für die Stufe 1 wurden Ausströmer aus Klimakondensator hochdruckseitig, sowie aus dem beschädigten Schlauch (Risslänge ca. 10 cm) der Rücklaufleitung niederdruckseitig festgelegt. Die Schäden entsprachen genau den Schäden, die beim Crashversuch entstanden sind.

Für die Stufe 2 wurden die gleichen Ausströmorte definiert mit dem Unterschied, dass die Schadstelle im Schlauch der Rücklaufleitung eine kleinere Öffnung aufwies. Für diesen Ausströmer wurde ein intakter Schlauch mittels einer Klinge auf einer Länge von ca. 2 cm eingeschnitten.

Für die Versuche der Stufe 3 wurde einmal nur der Schlauch aus Stufe 2 als Ausströmer verwendet. Der Schlauch wurde um 90 Grad gedreht, sodass der Riss des Schlauches in Richtung des Motors zeigte. In einem weiteren Versuch der Stufe 3 wurde neben dem bereits verwendeten, gedrehten Schlauch zusätzlich aus dem Klimakondensator ausgeströmt. Hier wurde jedoch zusätzlich ein Prallblech vor das Ausströmelement appliziert, um einen anderen Strömungsverlauf des Kältemittels im Motorraum zu erzeugen.

4.1.2. Mercedes

Da das Klimasystem des Mercedes nach dem Crashversuch keine Leckage aufwies, wurden keine Versuche der Stufe 1 durchgeführt.

Für die Stufe 2 wurde der Klimakondensator im Bereich der Anlagemarken⁵ perforiert, sodass an diesen Stellen Kältemittel ausströmen konnte.

Für die Stufe 3 wurde nach Hinweisen des Herstellers eine Schlauchverpressung der Hochdruckleitung vom Kompressor zum Kondensator so präpariert, dass eine konkav-ovale (Fischmaul-ähnliche) Öffnung zur Motorseite hin vorlag. Diese Art der Beschädigung kann laut Hersteller bei Aufprallversuchen mit höherem Energieeintrag beobachtet werden. In den Versuchen der Stufe 3 fand die Ausströmung zum einen durch das Kondensatorelement sowie durch die beschädigte Schlauchleitung statt. Bei weiteren Versuchen der Stufe 3 wurde nur durch die beschädigte Schlauchleitung ausgeströmt.

4.1.3. Opel

Da das Klimasystem des Opel nach dem Crashversuch keine Leckage aufwies, wurden keine Versuche der Stufe 1 durchgeführt.

Für die Stufe 2 wurde der Klimakondensator im Bereich der Anlagemarken frontal wie rückseitig perforiert, sodass an diesen Stellen Kältemittel ausströmen konnte.

Für die Stufe 3 wurde zusätzlich eine Beschädigung der niederdruckseitigen Kältemittelleitung im Bereich des rechten Längsträgers simuliert, da die Leitung in diesem Bereich durch den Crashversuch eine starke Verformung erfuhr. Ferner wurden in Stufe 3 ein Ausströmversuch mit nur diesem Leitungsausströmer, sowie ein Ausströmversuch mit diesem Leitungsausströmer um 90 Grad mit Austrittsöffnung zum Motor gedreht durchgeführt. In einem weiteren Versuch der Stufe 3 wurde neben dem bereits verwendeten, gedrehten Leitungsausströmer zusätzlich aus dem Klimakondensator ausgeströmt. Hier wurde jedoch zusätzlich ein Prallblech vor das Ausströmelement appliziert, um einen anderen Strömungsverlauf des Kältemittels im Motorraum zu erzeugen.

4.1.4. Subaru

Für die Stufe 1 wurde ein Ausströmer aus dem Klimakondensator hochdruckseitig festgelegt. Die Schäden entsprachen genau den Schäden, die beim Crashversuch entstanden sind.

Für die Stufe 2 wurde zusätzlich ein Ausströmer aus einer Hochdruck-Kältemittelleitung generiert. Diese Leitung wies nach dem Crashversuch eine Anlagemarke auf. Diese Anlagemarke wurde manuell vertieft, sodass eine Leckagestelle und somit ein Ausströmer entstand.

⁵ Druckstelle, an der im Crash Bauteile gegeneinander Kontakt hatten und eine Verformung erzeugt haben.

4.2. Zusammenfassung Ausströmversuche Stufe 1 und Stufe 2

Bei den Ausströmversuchen der Stufen 1 und 2 konnte keine Entzündung des Kältemittels beobachtet werden. Die im Motorraum gemessenen HF-Konzentrationen bei diesen Versuchen betragen weniger als 1 ppm. (siehe Anlage T6, Abbildung 215)

4.3. Zusammenfassung Ausströmversuche Stufe 3

Bei den Versuchen der Stufe 3 kam es bei einem Fahrzeug zu einer Entzündung. Als Ausströmer wurde hierbei nur ein Ausströmer in der hochdruckseitigen Kältemittelleitung verwendet. Um eine Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses zu untersuchen, wurde dieser Versuch unter gleichen Randbedingungen (Zieltemperaturen) zweimal wiederholt, wovon es bei der 1. Wiederholung zu keiner und bei der 2. Wiederholung zu einer Entzündung kam. Zusätzlich wurde ein vergleichender Versuch in dieser Konstellation mit dem Kältemittel R134a durchgeführt. Hierbei konnte keine Entzündung festgestellt werden.

Ein Übergreifen der Flammen auf weitere Teile des Motorraums wurde durch den Einsatz der CO₂-Löschanlage verhindert. Die Aktivierung der Löschanlage erfolgte frühestens 10 Sekunden nach Erkennen der Entzündung.

In den Versuchen mit Entzündung des Kältemittels wurden kurzzeitig HF-Konzentrationen von über 3.000 ppm im Motorraum nachgewiesen. Beim Erkennen der Entzündung wurden die Messtechniker aus Sicherheitsgründen vom Fahrzeug zurückgezogen. Die Messsonde des Lasergas III wurde hierbei aus dem Motorraum entfernt.

Es konnte auch bei anderen Versuchen der Stufe 3 eine deutliche HF-Konzentration größer 95 ppm über einen kurzen Zeitraum nachgewiesen werden. Die gemessenen HF-Konzentrationen im Motorraum sind in den Diagrammen in Anlage T6 dargestellt.

An der Messstelle im Fahrzeuginnenraum konnte bei keinem Versuch eine HF-Konzentration nachgewiesen werden.

Die Temperaturverläufe bei den Ausströmversuchen sind in Anlage T5 für jeden Versuch einzeln dargestellt.

Versuch Nr.	Ziel-Temperatur	Einstellung der Klimaanlage	Verwendete Ausströmer
V01	617°C	Lüfter max, Temp min	Kondensator, Schlauch groß
V02	706°C	Lüfter max, Temp min	Kondensator
V03	617°C	Lüfter Auto, Temp 22°	Kondensator, Schlauch groß
V04	706°C	Lüfter Auto, Temp 22°	Kondensator
V05	706°C	Lüfter Auto, Temp 22°	Kondensator + Leitung
V06	617°C	Lüfter Auto, Temp 22°	Kondensator, Schlauch klein
V07	617°C	Lüfter Auto, Temp 22°	Schlauch klein
V08	734°C	Lüfter max, Temp min	Kondensator
V09	734°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Kondensator
V10	734°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Kondensator + Leitung
V11	734°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Leitung
V12	660°C	Lüfter max, Temp min	Kondensator
V13	660°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Kondensator
V14	660°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Kondensator + Leitung (Fischmaul)
V15	660°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Leitung (Fischmaul)
V16	660°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Kondensator + Leitung (Fischmaul)
V17	660°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Leitung (Fischmaul)
V18	660°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Leitung (Fischmaul)
V19	734°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Leitung gedreht
V20	734°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Kondensator + Leitung mit Prallblech
V21	660°C	Lüfter mittel, Temp 22°	Leitung (Fischmaul) mit 134a
V22	max	Lüfter mittel, Temp 22°	Kondensator + Schlauch klein gedreht + Prallblech

Tabelle 3: Übersicht der Ausströmversuche, Versuchsbedingungen

Prüfobjekt: Fahrzeuge mit R1234yf als Kältemittel

Versuch Nr.	Temperaturen bei Beginn der Ausströmung in °C				HF-Messwert LaserGas III maximal / in ppm
	Thermo 1	Thermo 2	Thermo 3	Thermo 4	
V01	635,3	474,4	132,8	109,7	0,10
V02	706,3	582,8	206,9	102,0	0,36
V03	617,7	441,1	107,9	92,4	0,12
V04	704,5	586,3	209,3	104,0	0,09
V05	706,8	584,4	227,8	104,8	0,08
V06	619,9	434,0	101,0	92,5	0,07
V07	615,0	104,0	387,5	91,6	0,18
V08	744,1	144,3	443,5	119,0	0,09
V09	749,5	374,4	132,9	104,4	0,41
V10	754,6	392,5	132,4	106,1	0,14
V11	754,6	132,4	392,5	106,1	0,35
V12	698,7	474,2	119,0	109,1	0,45
V13	690,8	496,6	107,5	104,6	0,23
V14	692,8	482,8	112,2	105,3	0,44
V15	694,1	479,6	112,8	103,9	5.364,98
V16	678,4	452,8	133,8	101,0	2,40
V17	696,4	473,9	119,8	104,5	3,57
V18	705,4	476,7	116,2	105,8	3.254,22
V19	764,0	426,9	124,8	104,0	17,97
V20	770,1	399,2	130,9	107,0	150,41
V21	698,2	443,8	121,4	102,4	3,12
V22	697,6	517,1	124,9	101,2	133,20

Tabelle 4: Übersicht der Ausströmversuche, Messwerte

5. Zusammenfassung

Zur Untersuchung der möglichen Entflammbarkeit des Kältemittels R1234yf in Kraftfahrzeugen wurden auftragsgemäß 4 vom Auftraggeber ausgewählte Fahrzeuge als Blindkauf auf dem Markt beschafft und weitergehende Versuche mit diesen Fahrzeugen durchgeführt.

Die Durchführung der Versuche erfolgte in 2 Phasen. In der 1. Phase wurden zur Ermittlung der für den weiteren Versuchsablauf benötigten Temperaturen an Bauteilen im Motorraum Fahrversuche mit Höchstgeschwindigkeit durchgeführt. Die hierbei gemessenen Temperaturen wurden aufgezeichnet.

In Zusammenarbeit mit der BASt und unter Nutzung der GIDAS-Datenbank wurde ein für die Versuche zielführendes Crash-Szenario erarbeitet. Berücksichtigt wurde eine Aufprallkonstellation in Anlehnung an die ECE-R94 mit einem Offset von 40% auf eine deformierbare Barriere, aber mit einer Aufprallgeschwindigkeit von 40km/h. Hierbei wurden die Fahrzeuge mit laufendem, betriebswarmem Motor und eingeschalteter Klimaanlage betrieben. Der Aufprall erfolgte auf die Fahrzeugseite, auf der die Hauptkomponenten des Klimasystems verbaut sind.

Bei den Versuchen zeigte sich bei zwei von vier Fahrzeugen ein Austritt von Kältemittel aus dem Klimasystem. Zu Entzündungen kam es hierbei nicht.

In der 2. Phase wurden anhand der Beschädigungen bzw. Anlagemarken an Komponenten der Klimasysteme für alle vier Fahrzeuge Ausströmer für die nachfolgenden Versuche festgelegt.

Die Ausströmer wurden zum einen aus den im Crash beschädigten Bauteilen erstellt. Zum anderen erfolgte eine gezielte Beschädigung an den Stellen, die eine hohe Vorschädigung, jedoch keine Leckage aufwiesen.

Die Ausströmversuche wurden in drei Stufen durchgeführt. Die erste Stufe entspricht den Bauteilschäden der Klimakomponenten, wie sie im Crashversuch entstanden sind. In der zweiten Stufe wurden zusätzlich die Ausströmer mit gezielter Beschädigung eingesetzt. In der dritten Stufe wurden verschiedene Ausströmerkonstellationen abgeprüft, die unter ungünstigen Bedingungen zu erwarten sein könnten.

Bei den Versuchen zur ersten und zweiten Stufe konnte keine Entflammung des Kältemittels beobachtet werden. Bei Versuchen der dritten Stufe konnte bei einem der vier Fahrzeuge eine Entflammung beobachtet werden. Diese Entflammung wurde in einem von zwei weiteren Versuchen unter gleichen Randbedingungen bestätigt.

Bei einem vergleichenden Versuch unter diesen Randbedingungen mit dem Kältemittel R134a konnte keine Entflammung beobachtet werden.

Prüfberichtsnummer: 942-7191376-00
Auftraggeber: Kraftfahrt-Bundesamt
24932 Flensburg



Prüfobjekt: Fahrzeuge mit R1234yf als Kältemittel

6. Übersicht der Anhänge

Anlage T1:

Fahrzeugbeschreibung und –versuchsausrüstung

Anlage T2:

Crashversuche

Anlage T3:

Detailfotos zu Beschädigungen nach Crashversuchen

Anlage T4:

Fotos der Ausströmer

Anlage T5:

Temperaturdiagramme Ausströmversuche

Anlage T6:

HF-Konzentrationen Ausströmversuche

Anlage T7:

Bilder zu den Ausströmversuchen

Anlage T8:

Verwendete Messgeräte

Köln, den 07.10.2013

Leiter TVS

Gunnar Pflug

Technologiezentrum Verkehrssicherheit

Sachbearbeiter

Oliver Gladziewski

Arbeitsgebiet Fahrzeug- und
Komponentenversuch

Bundesanstalt für Straßenwesen

Abteilung Fahrzeugtechnik
Referat F2 - Passive Sicherheit, Biomechanik
Bruederstraße 53,
51427 Bergisch Gladbach



GIDAS-Unfalldatenanalyse für „R1234yf-Projekt“

“PKW-Unfälle mit Frontbeschädigungen“

Datum: 2013-07-08

Autoren: Jan Dobberstein, BASt
Claus Pastor, BASt

1. Einführung.....	3
2. Deskriptive Analyse potenziell relevanter Frontalunfälle	3
3. Identifikation eines Test-Setups und Überprüfung der Relevanz des gewählten Szenarios in der Gesamtpopulation	13
4. Abschätzung einer Eintrittswahrscheinlichkeit	15

1. Einführung

Ziel der Analyse von Unfalldaten aus GIDAS war es, aus in GIDAS verfügbaren Informationen zum Unfallgeschehen relevante Crashbedingungen für geeignete Fahrzeugversuche zu identifizieren, die eine Untersuchung der Risiken des neuen Kältemittels R1234yf zulassen. Die Analyse fokussiert sich auf Art und Ausmaß der Beschädigung der erfassten Fahrzeuge und die zugehörigen rekonstruierten Kollisionen. So können GIDAS-Daten Hinweise darauf geben, in welchen Fällen Kältemittelleitungen an kritischen Punkten des vorderen Fahrzeugbereichs potenziell beschädigt werden.

Die „In-depth Unfalluntersuchung“ GIDAS wird seit 1999 als gemeinsames Projekt der BAST und der Forschungsvereinigung Automobiltechnik (FAT) des VDA durchgeführt. Die Datenbank enthält für 2.000 pro Jahr erhobene Unfälle im Schnitt 2.600 Variablen zu Unfallhergang, Fahrzeugen und beteiligten Personen und verbindet Ergebnisse der Vor-Ort-Untersuchung der Unfallspuren mit Rekonstruktionsergebnissen und der Codierung z. B. von Verletzungen aus Krankenhausakten.

Die vorliegende Datenauswertung weist eine mehrstufige Vorgehensweise auf:

- Deskriptive Aufbereitung der Kollisionskonfigurationen und Unfalleigenschaften in potenziell relevanten Unfällen
- Identifikation eines Test-Setups unter Berücksichtigung der Projektziele
- Überprüfung der Relevanz des gewählten Szenarios in der Gesamtpopulation
- Abschätzung einer Eintrittswahrscheinlichkeit

2. Deskriptive Analyse potenziell relevanter Frontalunfälle

Inhalt des ersten Schritts der Unfalldatenanalyse war eine Informationssammlung aus GIDAS-Realunfällen hinsichtlich Kollisionskonfigurationen und Unfalleigenschaften mit dem Ziel, ein Testszenario zu entwickeln. Zu beachten ist, dass GIDAS per Definition eine repräsentative Stichprobe der Unfälle mit Personenschäden darstellt, während die zu untersuchenden Risiken zunächst nur mit Fahrzeugbeschädigungen zusammenhängen. So entspricht die Unfallverteilung in GIDAS nicht der von Sachschadensunfällen, in denen auch Kältemittelbeschädigungen auftreten können und die nicht zwangsläufig mit Verletzungsfolgen verbunden sein müssen.

Folgende Auswahlkriterien wurden für die relevante Fahrzeugpopulation festgelegt:

- PKW mit Kollision und Hauptbeschädigung im Frontalbereich
- Baujahr jünger als 2003, um die Stichprobe in mechanisch-strukturellen Aspekten weitgehend homogen und aussagekräftig für aktuell zu überprüfende Fahrzeuge zu halten.

Darüber hinaus wurden nur hinsichtlich der relevanten Variablen vollständige Fälle ausgefiltert, sodass sich eine prozentuale Aussage immer auf eine Gesamtanzahl ohne Unbekannte bezieht.

Alle PKW in GIDAS:	n = 29.674
– davon mit Erstzulassung > 2003	n = 6.079
– davon mit Frontschaden	n = 3.362
– davon vollständig codiert	n = 2.602

Etwa 50% aller jüngeren PKW in GIDAS weisen somit die Hauptbeschädigung im Frontbereich auf. Für relevante Sachschadensunfälle ist dieser Anteil vermutlich höher, da andere Unfalltypen und –arten eine höhere Verletzungswahrscheinlichkeit aufweisen. So ist z. B. die Wahrscheinlichkeit eines Alleinunfalls oder Seitenanpralls ohne zumindest leichte Verletzungen geringer als bei einem Auffahrunfall.

In GIDAS werden zahlreiche Variablen zu Art und Schwere von Fahrzeugbeschädigungen aufgenommen. Geeignete Aspekte in Form von GIDAS-Variablen sind unter anderem:

- **Fahrzeugbrand:** Um potenzielle Brandereignisse mit Unfalldaten zu untersuchen, kommen Unfallkonstellationen, in denen ein Brand auftritt, in Betracht. Jedoch sind in GIDAS nur wenige Fahrzeugbrände infolge eines Unfalls verzeichnet, daher liefert diese Variable keine ausreichenden Erkenntnisse. Die wenigen Fälle, in denen es zu einem Brand gekommen ist, weisen jedoch Ursachen und Abläufe der Brandereignisse auf, die mit der vorliegenden Frage nicht in Zusammenhang zu bringen sind.
- **Kühlerbeschädigungen:** Der Kondensator ist durch den Verbau im Kühler und die Bauweise im Falle eines Frontalanpralls das am meisten exponierte Teil der Kältemittelanlage. In GIDAS wird zwischen Deformation und Abriss des Kühlers unterschieden. Diese Codierung wird nicht weiter nach Art und Schwere unterschieden. Auch die Beschädigung einzelner Leitungen oder der Austritt von Kältemittel ist für den Unfallforscher am Unfallort nicht zu leisten und wird nicht erfasst.
- **Eindringtiefe / Deformationsgrad:** Der Zielkonflikt eines „worst case“ Unfalls aus Sicht der Kältemittelanlage besteht darin, dass eine ausreichend hohe Beschädigung auftritt, sodass Leitungen beschädigt werden und Kältemittel austritt. Der Schaden darf aber hinsichtlich der Eindringtiefe auch nicht zu massiv sein, da sonst ggf. andere Brandrisiken auftreten oder kein Restvolumen verbleibt, in dem sich ein brennbares Gemisch bilden kann. Eine Eindringtiefe von 3 bis maximal 4 auf wird aufgrund der Lage der hockdruckseitigen Komponenten der Kältemittelanlage relevant.
- **Energy Equivalent Speed:** Die EES ist eine theoretische Größe, die dazu dient, das Maß an Deformationsarbeit, das ein Fahrzeug bei einem Zusammenstoß geleistet hat, zu beschreiben. Die EES ergibt sich aus der Energiebilanz und wird in km/h angegeben. Die EES ist gleichzusetzen mit der Kollisionsgeschwindigkeit des betrachteten Fahrzeugs gegen eine

undeformierbare starre Barriere, bei der in der Kollision sämtliche Energie in Verformungsarbeit umgesetzt wird, um das gleiche Schadensbild zu erreichen. Dadurch ist die EES ein geeignetes Maß, um aus GIDAS-Unfalldaten, in denen die EES für ein Fahrzeug ermittelt wurde, ein Testszenario zu definieren.

- **Überdeckungsgrad (Off-set):** Über den „vehicle damage index“ wird u. a. der Überdeckungsgrad der Frontbeschädigung klassifiziert, so dass zwischen „full overlap“ (100%) und „offset“ (z. B. 33-50%) und auch anderen horizontalen Schadenslagen differenziert werden kann. Bei geringem Überdeckungsgrad reichen auch niedrigere Geschwindigkeiten, um die Strukturen der getroffenen Fahrzeugseite deutlich zu verformen. Dadurch wird nicht nur die jeweilige Hälfte des Kondensators getroffen, sondern ggf. auch Kältemittelleitungen im Inneren des Motorraums.

Weitere Variablen wie Fahrzeuggewicht und –segment sind über diese relevanten Filterkriterien, die für die ausgewählten Fahrzeuge die Beschädigung beschreiben und klassifizieren, hinaus nötig, die Fahrzeugpopulation mit Blick auf ein mögliches Testverfahren zu untersuchen.

Die folgenden Abbildungen fassen zunächst eine Analyse mit **Fokus auf die Kühlerbeschädigung** zusammen. Das heißt, ausgehend von der Gruppierung der Fahrzeuge, die eine Deformation (n = 998) und/oder einen Abriss des Kühlers (n = 219) aufweisen, werden die übrigen Parameter aufgeteilt bzw. Verteilungen und Mittelwerte ausgewiesen.

- Alle PKW in GIDAS: n = 29.674
 - davon mit Erstzulassung > 2003 n = 6.079
 - davon mit Frontschaden n = 3.362
 - davon mit Detaildeformationsmuster n = 2.602
 - mit deformierten/abgerissenen Kühler n = 1.255
 - vollständig codiert (keine NAs) n = 1.117

- Kollisionsgegner

	Abriss (n = 219)	Deformation (n = 998)
Objektanprall	18,9%	28,0%
Kollision mit anderem Beteiligten	81,1%	72,0%

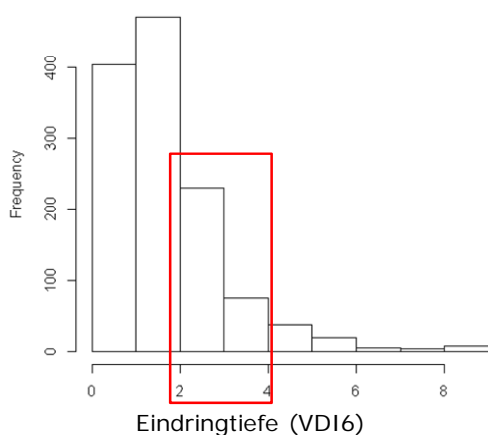
- Offset

	Abriss (n = 219)	Deformation (n = 998)
Full-width	53,9%	40,5%
Offset	26,5%	35,2%
andere (z. B. small overlap)	19,6%	24,3%

Beide Beschädigungsarten zeigen eine ähnliche Verteilung über die Eindringtiefe, sodass 24,4% der Fälle, in denen der Kühler beschädigt wurde, die als kritisch einzuschätzende Eindringtiefe von VDI6 = 3,4 aufweisen. Bei Abriss ist die Eindringtiefe etwas höher.

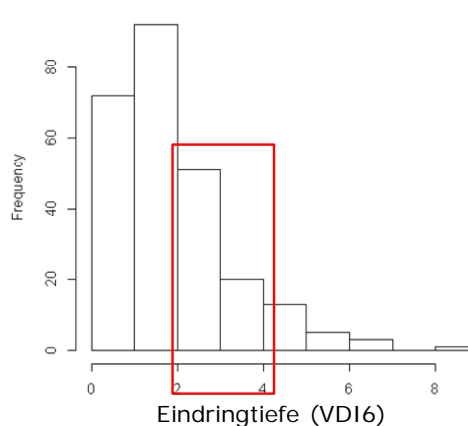
Fälle mit Kühlerbeschädigung:

24,4% mit VDI6 = 3,4 (n = 1.255)



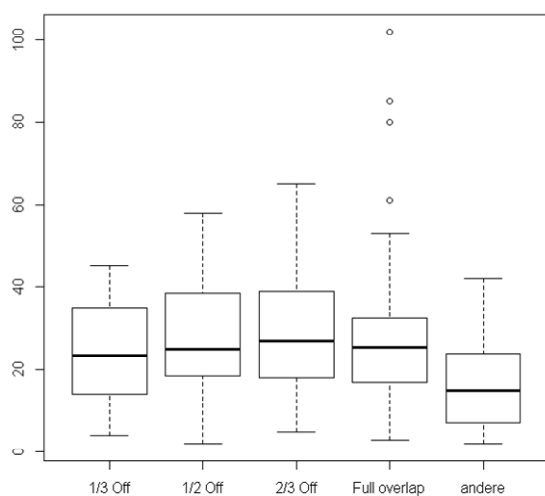
Fälle mit Kühlerabriss:

27,6% mit VDI6 = 3,4 (n = 257)

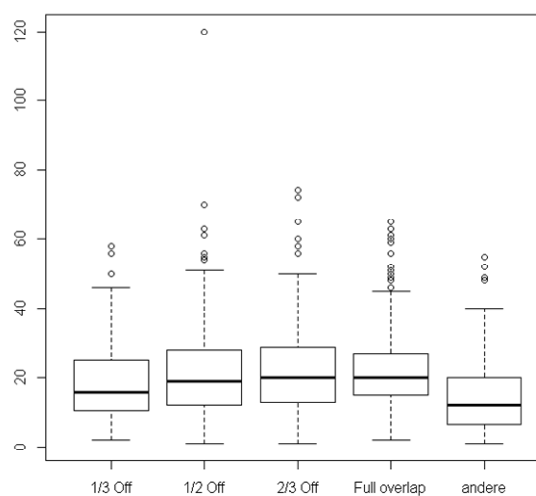


Analog zur Eindringtiefe ist für Fahrzeuge mit Kühlerabriss auch die EES im Mittel höher. Mit zunehmender Überdeckung nimmt – über alle Fälle gesehen – die durchschnittliche EES zu. Hinweis: Für eine „100 % Überdeckung (full overlap)“ wird eher eine Kühlerbeschädigung – sowohl Deformation wie auch Abriss - codiert, daher ist der Anteil von 100%-Überdeckung höher und der zugehörige Boxplot weist im Mittel eine niedrigere EES auf.

Mean EES (K.abriss) = 26,2 km/h

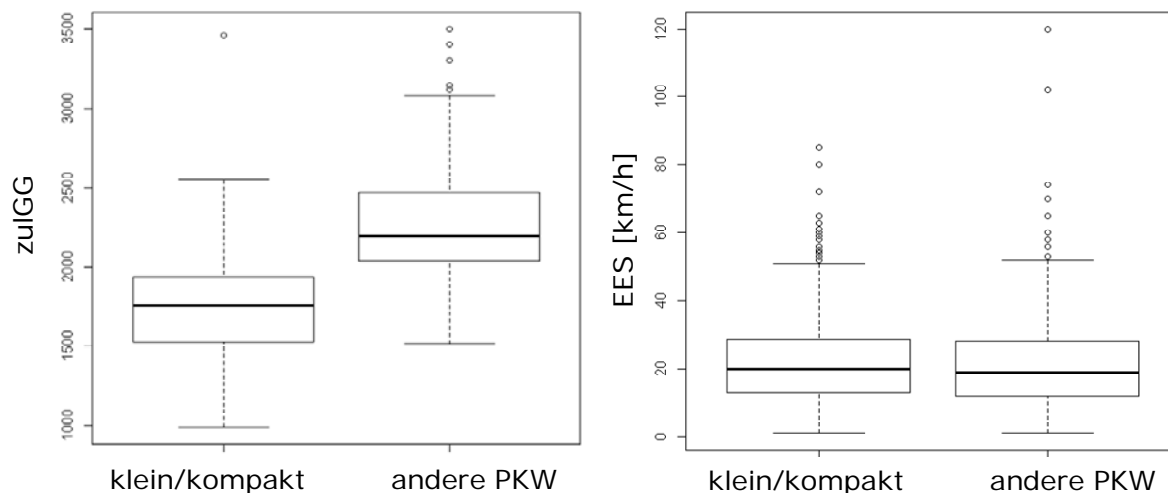


Mean EES (K.defo.) = 21,0 km/h

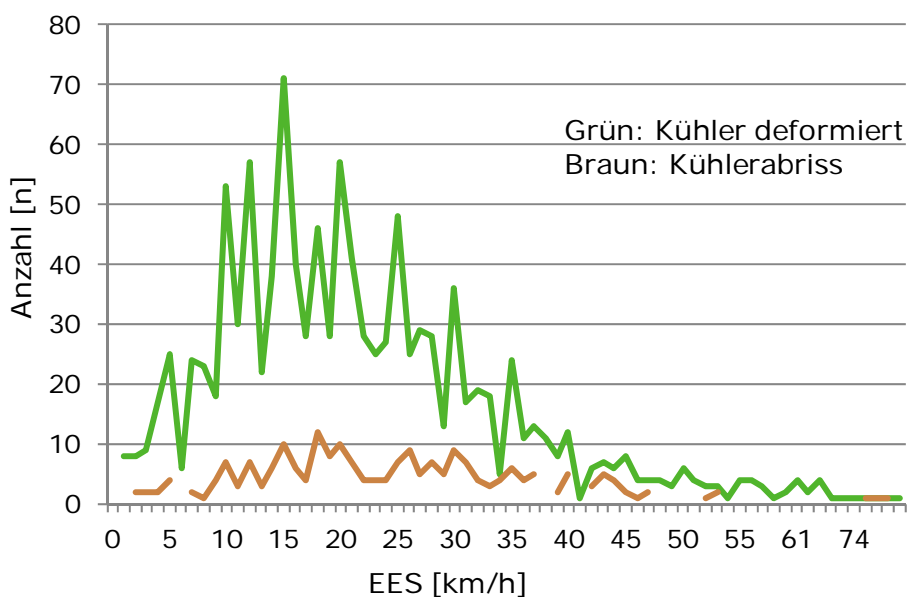


Eine Aufteilung der Fahrzeugpopulation nach zulässigem Gesamtgewicht zeigt, dass zwischen den Segmenten deutliche Masseunterschiede vorliegen. Da jedoch die EES mit einem Test gegen die starre Wand zu vergleichen ist, lassen sich keine masseabhängige Unterschiede erkennen.

Bildung von Fahrzeugpopulationen anhand der Fahrzeugklasse
Mini/Klein/Kompakt/Mittel (71,7%) vs. obere Mittel-/Oberklasse, SUVs (28,3%)



Zusätzlich zeigt ein Plot der Fälle über der EES, dass der Anteil der Kühlerabrisse verbunden mit einem grundsätzlich kontrollierbaren Beschädigungsbild mit zunehmendem EES zunimmt. Ab EES von etwa 40 km/h sind zu wenige Fälle in aussagekräftiger Anzahl vorhanden, um eine solche Aussage zu treffen.



Die folgenden Abbildungen fassen als nächsten Schritt eine Analyse mit **Fokus auf den Verformungsgrad** zusammen. Ausgehend von einer Gruppierung der Fahrzeuge nach Art der Verformung werden die Verteilungen der übrigen Variablen aufgezeigt.

GIDAS-Analyse – Fokus Verformungsgrad/Eindringtiefe

- Alle PKW in GIDAS: n = 29.674
 - davon mit Erstzulassung > 2003 n = 6.079
 - davon mit Frontschaden n = 3.362
 - davon mit Detaildeformationsmuster n = 2.602

Veränderter Analyseansatz:

- Fhzig. mit Eindringtiefe „mittel“ VDI6 = 2,3,4 n = 870
- Fhzig. mit Eindringtiefe „hoch“ VDI6 = 3,4 n = 302

- Kollisionsgegner

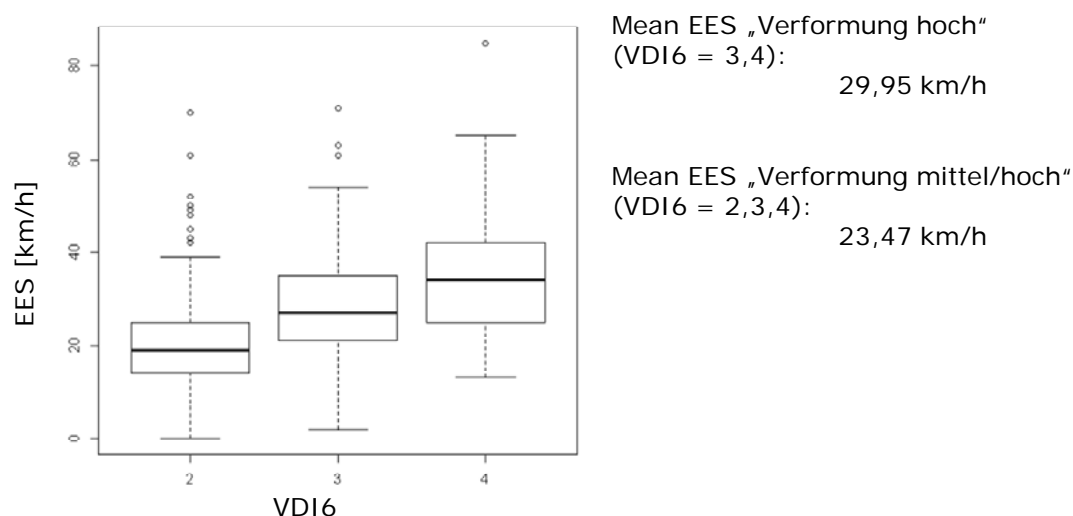
	Hoch (n = 302)	Mittel & Hoch (n = 870)
Objektanprall	21,1%	17,6%
Kollision mit anderem Beteiligten	78,9%	82,4%

- Offset

	Hoch (n = 302)	Mittel & Hoch (n = 870)
Full-width	39,4%	38,0%
Offset	34,6%	32,6%
andere (z. B. small overlap)	26,0%	29,4%

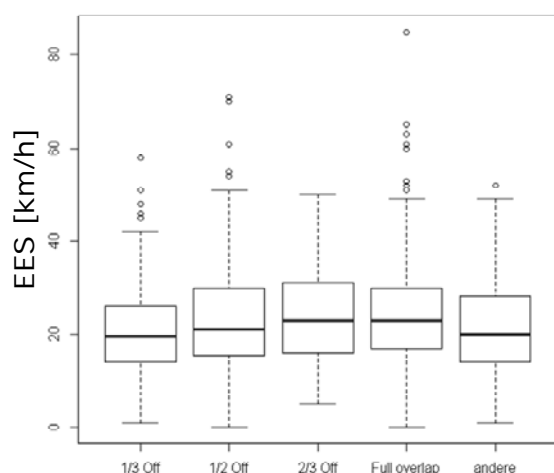
Die drei untersuchten Verformungsgrade weisen im EES-Vergleich einen konsistenten Anstieg – je höher der Verformungsgrad, desto höher das EES – auf. Die Untersuchung unterscheidet zwischen einer weiter gefassten Schwere („mittel/hoch“) mit VDI6 = 2,3,4 und einer hohen Verformungsschwere. Im Vergleich zu der Auswahl nach Kühlerbeschädigung sind die EES-Mittelwerte hier höher, da eine Kühlerbeschädigung auch bei wesentlich geringeren Kollisionsschweren auftreten (und entsprechend codiert) werden kann.

GIDAS-Analyse – Fokus Verformungsgrad/Eindringtiefe EES nach Verformungsgrad

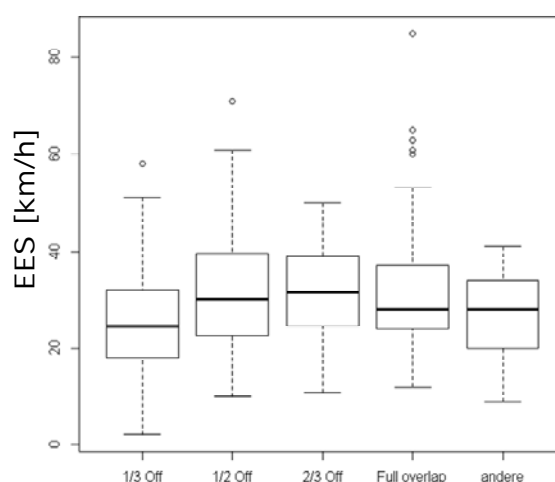


Auch bei der über den Verformungsgrad erfolgten Auswahl der Fahrzeuge ist ein Anstieg der EES mit zunehmendem Überdeckungsgrad erkennbar, die notwendig ist, das Fahrzeug bis in den entsprechenden Bereich zu verformen. Bei ausschließlich hoher Verformung tritt eine höhere Streuung auf, sodass der Zusammenhang für „full overlap“ nicht mehr gilt.

EES n. Art d. Offsets (VDI6=2,3,4)
„mittel/hohe Verformung“



EES n. Art d. Offsets (VDI6=3,4)
„hohe Verformung“



Die folgenden Tabellen berücksichtigen die Fahrzeugsegmente (in den Spalten), da vor allem bei Fahrzeug-Fahrzeug-Kollisionen Klein- und Kompaktfahrzeuge eher einen hohen Verformungsgrad erreichen könnten.

**GIDAS-Analyse – Fokus Verformungsgrad/Eindringtiefe
Häufigkeit - Fahrzeugklasse / Art des Offsets**

Verformung „mittel/hoch“	Fahrzeugklasse	
	Klein/kompakt	Obere M./Oberkl.
Full Overlap	27,7%	10,3%
Offset	22,9%	9,8%
andere	21,4%	7,9%

Verformung „hoch“	Fahrzeugklasse	
	Klein/kompakt	Obere M./Oberkl.
Full Overlap	28,2%	11,2%
Offset	25,9%	8,6%
andere	17,9%	8,2%

Abschließend wird geprüft, ob der EES-Mittelwert in den Teilpopulationen deutlich abweicht. So wäre es im Testverfahren ggf. zu berücksichtigen, wenn kleine Fahrzeuge bei wesentlich geringeren Belastungen bereits hohe Verformungsgrade erreichen. Die Tabelle zeigt – bei Vergleich jeweils der rechten mit der linken Spalte – dass das nicht der Fall ist.

GIDAS-Analyse – Fokus Verformungsgrad/Eindringtiefe EES nach Fahrzeugklasse / Art des Offsets und

- EES nach Fahrzeugklasse und A. d. Verformungsgrad

EES [km/h]	Fahrzeugklasse	
	Klein/kompakt	Obere M./Oberkl.
	71,95%	28,05%
Hoch (n = 302)	23,45	23,48
Mittel & Hoch (n =870)	29,78	30,21

- EES nach Fahrzeugklasse und A. d. Offsets (nur hohe Verf.)

EES [km/h]	Fahrzeugklasse	
	Klein/kompakt	Obere M./Oberkl.
<i>(nur VDI6 = 3,4)</i>	71,95%	28,05%
Full Overlap (38%)	31,07	30,61
Offset (32,6)	30,20	30,00

Zusammenfassend lassen sich folgende Erkenntnisse aus GIDAS-Daten ableiten:

- Die Auswahl möglicher relevanter Fahrzeuge sowohl nach Beschädigungsart wie auch Verformungsgrad führt zu einem hohen Anteil bezogen auf alle Fahrzeuge.
- Die Schwere der Kühlerbeschädigung (Abriss statt Deformation) nimmt mit höherer EES und Verformung zu.
- Eine ähnliche Eindringtiefe (Verformungsgrad) erfordert bei höherem Überdeckungsgrad eine höhere Kollisionsgeschwindigkeiten/EES.
- Bei Gruppierung der Gesamtzahl nach einzelnen Fahrzeugklassen (Kompakt vs. Oberklasse) verändern sich Verteilungen nach EES und Offset, aber auch Kollisionsgegner nicht.

3. Identifikation eines Test-Setups und Überprüfung der Relevanz des gewählten Szenarios in der Gesamtpopulation

Die Anforderungen an das Testszenario lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Fahrzeug wird in der Front so beschädigt, sodass Kältemittelleitungen beschädigt werden können. Zudem wird ein „worst case“ hinsichtlich des Ausströmens nicht am Kondensator angenommen, sondern in der Kältemittelleitung, die unter Hochdruck vom Verdichter weggeführt.
- Der Test soll durch eine hohe Abdeckung von Unfalldaten realitätsnah sein.
- Test soll möglichst in Anlehnung an ein bestehendes bzw. anerkanntes Testverfahren ausgewählt werden.
- Test sollte eine Verteilung des Kühlmittel-Luft-Gemisches ermöglichen

Ein Test in Anlehnung an ECE R94 scheint mit 40% Überdeckung und einer auf 40 km/h reduzierten Geschwindigkeit sinnvoll.

- Unfalldaten zeigen: Unfälle mit $EES < 37 \text{ km/h}$ und Offset zwischen 33 und 50% machen ca. 30% der untersuchten Frontalkollisionen aus. Zwar weisen die Unfalldaten auch einen hohen Anteil von „100% overlap“ auf, die in GIDAS relevanten Frontbeschädigungen sind aber für alle Szenarien ähnlich, sodass ebenso der Offset-Fall untersucht werden kann.
- Ausströmen und Vermischen des Kältemittels ist durch Offset-Testsetup gewährleistet, da nach dem Test Motorraumvolumen verbleibt.
- Testsetup ist ähnlich zu anerkannten Testverfahren, sodass Versuchsablauf und Equipment bekannt und Ergebnisse weitestgehend vergleichbar zu

anderen

R94-Tests

sind.

4. Abschätzung einer Eintrittswahrscheinlichkeit

Ziel dieser Untersuchung ist eine Abschätzung der Eintrittswahrscheinlichkeit der abgebildeten Beschädigung durch einen Unfall wie im Testverfahren. Das Produktsicherheitsgesetz (ProdSG) dient zur Umsetzung der EU-„General Product Safety Directive“ in nationales Recht. Es definiert das Risiko als Kombination aus der Eintrittswahrscheinlichkeit einer Gefahr und der Schwere des möglichen Schadens. In dieser Berechnung ist das Risiko pro Fahrzeug und Jahr ausgewiesen.

Zu beachten sind bei dieser Berechnung folgende Anmerkungen:

- Die GIDAS-Datenbank hat als Ziel, eine repräsentative Stichprobe von Unfällen mit Personenschäden, d. h. allen Unfällen mit mindestens einem verletzten Beteiligten, abzubilden. Dementsprechend entspricht das gezogene Sample von Fahrzeugen und deren Unfälle nicht zwangsläufig allen in diesem Kontext möglicherweise relevanten Pkw-Unfällen.
- Zum allgemeinen Sachschadensgeschehen in Deutschland liegen keine Informationen in ausreichender Informationstiefe vor, die eine Korrektur erlauben würden. Daher ist eine vergleichbare detaillierte Untersuchung, wie aus GIDAS, zur Relevanz der Testkonfiguration nicht möglich.
- Es ist davon auszugehen, dass ein Frontalanprall im Vergleich zu anderen Anprall- und damit auch Unfallarten verhältnismäßig häufig ohne Verletzungsfolgen abläuft. Das heißt, das relevante Sachschadensgeschehen (nur Sachschaden!) weist tendenziell einen eher hohen Anteil von Frontkollisionen bzw. -beschädigungen auf. Dadurch ist eine Annahme basierend auf einer Stichprobe von Verletzungsunfällen als konservativ anzunehmen und das Risiko eher zu tief geschätzt.

Einzelwahrscheinlichkeiten:

- Unfall ja/nein: Das ist das generelle Risiko eines PKWs pro Jahr in einen Unfall verwickelt zu werden. Als Bezugsgröße dienen alle polizeilich erfassten Unfälle in Deutschland (1,8 Millionen pro Jahr), wovon sich etwa 70% mit PKW-Beteiligung ereignen. Somit beträgt das Risiko je PKW, in einen Unfall verwickelt zu sein, $0,7 \cdot 1,8 \text{ Mio.} / 43,4 \text{ Mio. Pkw} = 0,029$.
- Unfall mit Frontalanprall: Aus GIDAS ergibt sich für jüngere Fahrzeuge mit Erstzulassung >2003 ein Anteil von 55% mit Frontbeschädigung. Für alle PKW (ohne Altersbeschränkung) beträgt dieser Anteil 52%, während laut UDV für alle PKW in deren UDB, die ebenfalls eher schwere Unfälle, d. h. mit Personenschaden enthält, der Anteil 60% beträgt. Das Risiko in einem Unfall eine Frontalkollision zu haben, beträgt damit $p=0,5$.
- Kollisionsparameter wie Testverfahren: Eine EES von 35-45km/h und einen Offset von 33-50% weisen 2% der untersuchten Fahrzeuge auf.

Damit ergibt sich eine Abschätzung der Eintrittswahrscheinlichkeit für das Szenario von $0,029 \times 0,5 \times 0,02 = 2,9 \cdot 10^{-4}$ pro Fahrzeug und Jahr.

Zulassungszahlen von mit R1234yf genehmigten Fahrzeugtypen 1.Quartal 2013

Modell	Genehmigungsnummer					Summe
		Jan 13	Feb 13	Mrz 13	Gesamt 13	
Mercedes-Benz A180, A180CDI, A200, A200CDI, A250	e1*2007/46*0928*00	5	4	4	13	3.269
	e1*2007/46*0928*01	209	178	150	537	
	e1*2007/46*0928*02	1710	644	365	2719	
	Gesamt	1924	826	519	3269	
Mercedes-Benz B180, B180CDI, B200, B200CDI	e1*2007/46*0751*00	1	0	0	1	743
	e1*2007/46*0751*01	45	15	9	69	
	e1*2007/46*0751*02	326	178	169	673	
	Gesamt	372	193	178	743	
Cadillac ATS	e13*2007/46*1338*00	2	6	0	8	8
	Gesamt	2	6	0	8	
Chevrolet Trax/Tracker	e4*2007/46*0696*00	0	0	1	1	1
	Gesamt	0	0	1	1	
Fisker Karma	e13*2007/46*1239*00	0	0	1	1	1
	Gesamt	0	0	1	1	
GM Korea KL1G Buick V300 Chevrolet Malibu Pontiac Sunfire	e9*2007/46*0188*00	0	0	0	0	57
	e9*2007/46*0188*01	0	0	0	0	
	e9*2007/46*0188*02	2	3	1	6	
	e9*2007/46*0188*03	2	2	4	8	
	e9*2007/46*0188*04	2	8	4	14	
	e9*2007/46*0188*05	6	11	11	28	
	e9*2007/46*0188*06	0	1	0	1	
Gesamt	12	25	20	57		
Hyundai Santa Fe	e11*2007/46*0633*00	184	178	109	471	498
	e11*2007/46*0633*01	0	0	27	27	
	Gesamt	184	178	136	498	
Hyundai i30	e11*2007/46*0337*00	40	38	28	107	7.314
	e11*2007/46*0337*01	213	202	123	539	
	e11*2007/46*0337*02	714	946	524	2184	
	e11*2007/46*0337*03	692	1121	660	2473	
	e11*2007/46*0337*04	1	442	1568	2011	
	Gesamt	1660	2749	2903	7314	
Kia Cee'd	e4*2007/46*0496*00	159	105	79	343	4.438
	e4*2007/46*0496*01	95	45	56	196	
	e4*2007/46*0496*02	992	989	1244	3225	
	e4*2007/46*0496*03	0	38	636	674	
	Gesamt	1246	1177	2015	4438	
Kia Carens/Rombo	e4*2007/46*0633*01	0	44	0	44	44
	Gesamt	0	44	0	44	
Kia Optima	e4*KS07/46*0009*00	10	9	10	29	29
	Gesamt	10	9	10	29	
Kia Sorento	e11*2007/46*0634*00	0	0	0	0	401
	e11*2007/46*0634*01	65	168	168	401	
	Gesamt	65	168	168	401	
Land Rover	e11*2007/46*0649*00	188	145	72	405	633
	e11*2007/46*0649*03	9	64	155	228	
	Gesamt	197	209	227	633	

4.012 *

11.752 *

Zulassungszahlen von mit R1234yf genehmigten Fahrzeugtypen 1.Quartal 2013

Modell	Genehmigungsnummer					Summe
		Jan 13	Feb 13	Mrz 13	Gesamt 13	
Lexus GS 250	e6*2007/46*0034*00	3	9	5	17	17
	Gesamt	3	9	5	17	
Lexus GS 450 H	e6*2007/46*0035*00	10	13	19	42	42
	Gesamt	10	13	19	42	
Maserati Quattroporte GTS	e3*2007/46*0224*00	1	0	8	9	9
	Gesamt	1	0	8	9	
Mitsubishi Mirage/Spacestar	e1*2007/46*0951*00	0	0	1	1	423
	e1*2007/46*0951*01	0	3	0	3	
	e1*2007/46*0951*02	0	0	419	419	
	Gesamt	0	3	420	423	
Opel Mokka	e4*2007/46*0537*00	31	45	28	104	4.612
	e4*2007/46*0537*01	613	218	186	1017	
	e4*2007/46*0537*02	394	1009	2088	3491	
	Gesamt	1038	1272	2302	4612	
Peugeot 301	e2*2007/46*0224*00	1	0	0	1	2
	e2*2007/46*0224*01	1	0	0	1	
	Gesamt	2	0	0	2	
Mercedes-Benz SL350, SL500, SL63 AMG, SL65 AMG	e1*2007/46*0803*00	13	13	31	57	366
	e1*2007/46*0803*01	34	20	21	75	
	e1*2007/46*0803*02	79	46	109	234	
	Gesamt	126	79	161	366	
Subaru Forester	e13*2007/46*1305*00	20	54	263	337	337
	Gesamt	20	54	263	337	
Subaru Impreza	e1*2007/46*0597*01	62	63	137	262	975
	e1*2007/46*0597*02	123	253	337	713	
	Gesamt	185	316	474	975	
Subaru Z	e13*2007/46*1281*00	5	5	18	28	28
	Gesamt	5	5	18	28	
Ford Tourneo Custom, Transit Custom	e11*2007/46*0676*00	183	187	307	677	709
	e11*2007/46*0676*01	0	0	32	32	
	Gesamt	183	187	339	709	
Toyota Prius plus	e11*2007/46*0157*00	52	43	31	126	291
	e11*2007/46*0157*01	46	56	63	165	
	Gesamt	98	99	94	291	
Toyota Z	e13*2007/46*1287*00	86	231	247	564	567
	e13*2007/46*1287*01	0	0	3	3	
	Gesamt	86	231	250	567	

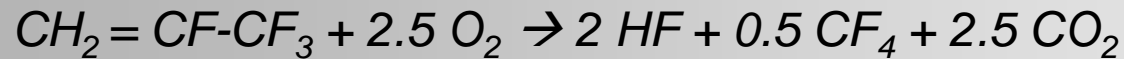
* jeweils gleiche Plattform

**Verbrennung von R1234yf und
HF Analytik bei Leckageversuchen
mit PKW Kältemittel R1234yf**

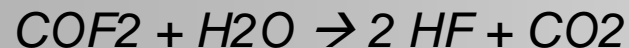
Verbrennung von R1234yf



Stöchiometrische Reaktion von R1234yf mit Luftsauerstoff:



Auch Carbonylfluorid (COF_2) als sehr kurzlebiges Zwischenprodukt kann gebildet werden, welches aber mit Luftfeuchtigkeit direkt weiterreagiert:



Wie viel HF gebildet wird ist von vielen Randparametern wie Oberflächentemperatur, Kältemittelkonzentration, Kontaktzeit etc. abhängig.

Frühere BAM-Messungen ergaben je nach Versuchsanordnung
HF-Konzentrationen bis zu

45,9 Mol-% (459.000 ppm) → 10 min; 350 °C Autoklav

0,07 Mol-% (700 ppm) → Kältemittelleckage auf 500 °C Metallblock

AEGL-Werte (Acute exposure guideline levels)



- toxikologisch begründete Spitzenkonzentrationswerte für verschiedene relevante Expositionszeiträume
- 3 verschiedene Effekt-Schweregrade:
 - AEGL-1: Schwelle zum spürbaren Unwohlsein;
 - AEGL-2: Schwelle zu schwerwiegenden, lang andauernden oder fluchtbehindernden Wirkungen;
 - AEGL-3: Schwelle zur tödlichen Wirkung.

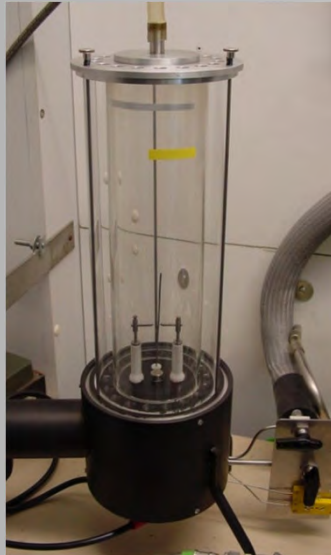
AEGL-Werte für HF

time of exposure	10 min	30 min	60 min	4 h	8 h
AEGL 1 [ppm]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
AEGL 2 (irreversible damages to humans health) [ppm]	95.0	34.0	24.0	12.0	12.0
AEGL 3 (life-threatening or lethal) [ppm]	170.0	62.0	44.0	22.0	22.0

<http://www.umweltbundesamt.de/nachhaltige-produktion-anlagensicherheit/anlagen/AEGLWEB/Downloads/Results.PDF>

Dr. Kai Holtappels

Verbrennung von R1234yf - Explosionsgrenzen -



Messmethode

- offenes Glasrohr
- Ø 80 mm, Länge: 300 mm)
- Funkenzündung
- „Flammenablösung“

Mindestangabe im Sicherheitsdatenblatt

(MSDS Honeywell, Version 1 from 11/10/2008):

- untere Explosionsgrenze UEG = 6.2 vol%
- obere Explosionsgrenze OEG = 12.3 vol%

BAM-Messung

- untere Explosionsgrenze UEG = 6,0 Mol-%
- obere Explosionsgrenze OEG = 14,4 Mol-%

Versuch bei 13,0 Mol-% R1234yf



**Reines R-1234yf kann auch mit leuchtend gelber Flamme verbrennen. Die
Flammenfärbung ist von der Kältemittelkonzentration abhängig.**

Verbrennung von R1234yf - Zündtemperatur (Auto Ignition Temperature) -



Mindestangabe im Sicherheitsdatenblatt

(MSDS Honeywell,
Version 1 from 11/10/2008):

- Mindestzündtempertur MIT = 405 °C

BAM-Messung

- Mindestzündtemperatur MIT = 390 °C

Erlenmeyerkolben vor und nach den Versuchen

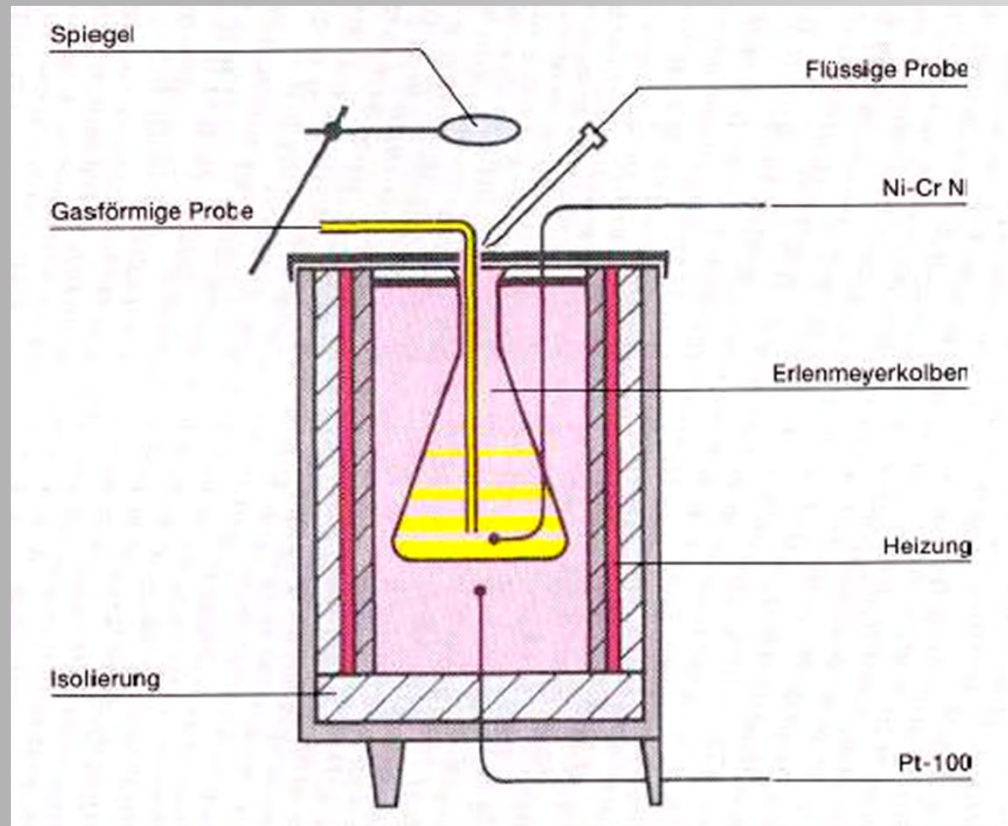


realer Versuchsaufbau



Verbrennung von R1234yf

- Zündtemperatur (Auto Ignition Temperature) -



Quelle: Merkblatt R 003, BG Chemie

Zündtemperaturbestimmung nach DIN EN 14522:2005

Es wird die minimale Temperatur des Erlenmeyerkolbens gesucht, bei der sich die Probe in Luft noch entzündet.

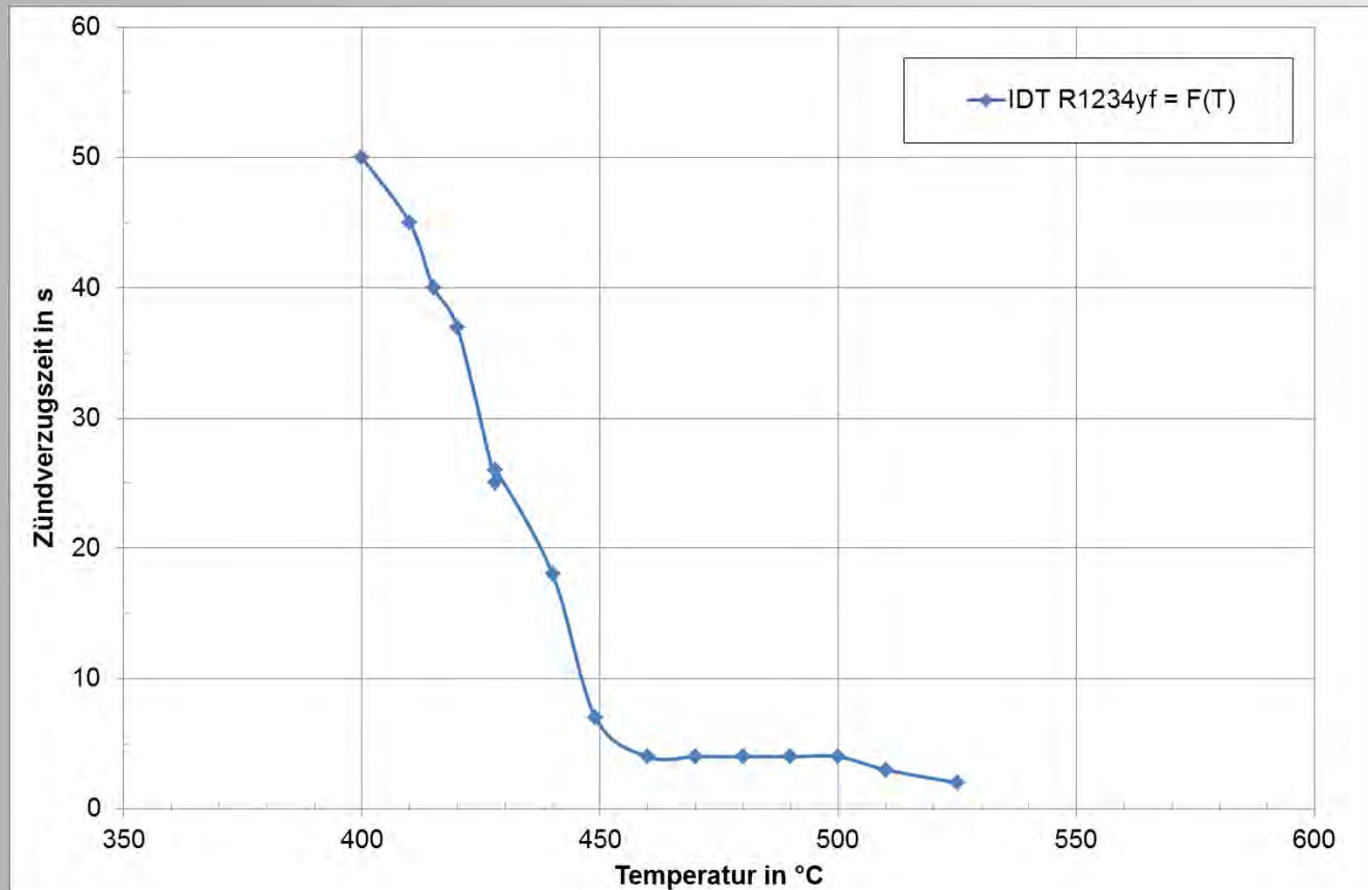
Dafür wird eine Probe in den Kolben eingebracht und beobachtet, ob sie sich entzündet. Für die Suche werden Probenmenge und Temperatur schrittweise variiert.

Bestimmung der Zündverzugszeiten bei der Selbstentzündung von R1234yf

- Zündverzugszeit:
Zeit, die zwischen Dosierung der Prüfsubstanz bis zur Entzündung im Prüfgefäß vergeht (Ignition Delay Time, IDT).
- Methode:
Abweichend vom Standardverfahren zur Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen (EN 14522) werden bei Temperaturen oberhalb der Mindestzündtemperatur die Zündverzugszeiten bestimmt.

Zündverzugszeit

- Messdaten IDT = f(T) -

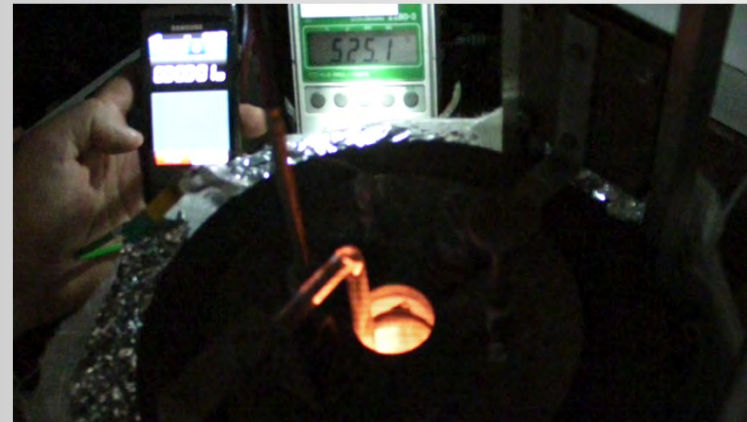
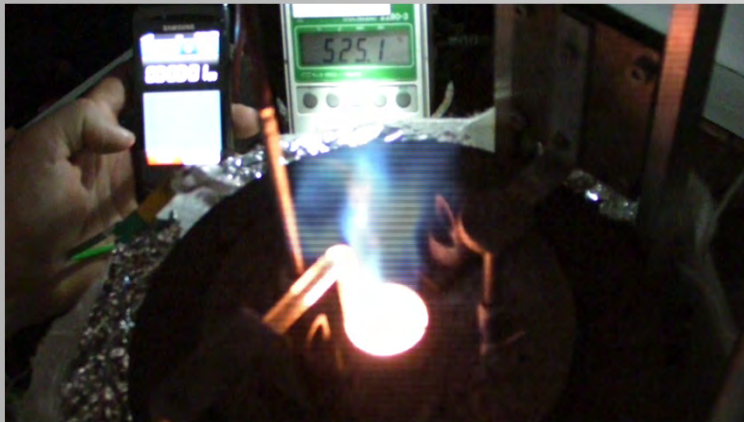
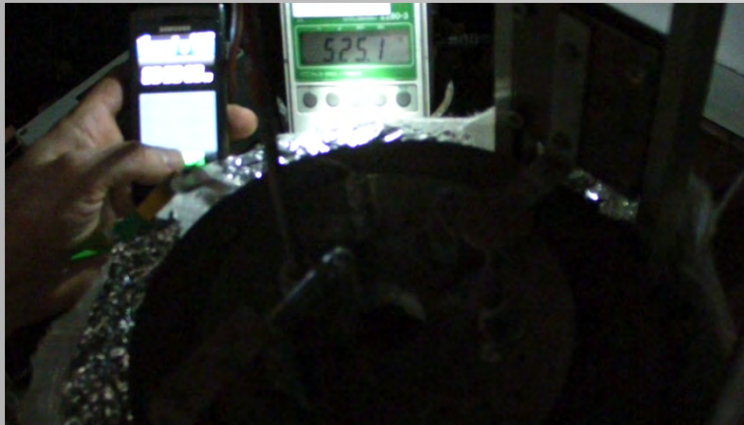


Mit steigender Oberflächentemperatur sinkt die Zündverzugszeit. Unter Berücksichtigung der Einleitzeit von 2s für 20ml R-1234yf ist bei Temperaturen > 525 °C mit sofortiger Entzündung zu rechnen.

Zündverzugszeit -Bildsequenzen -



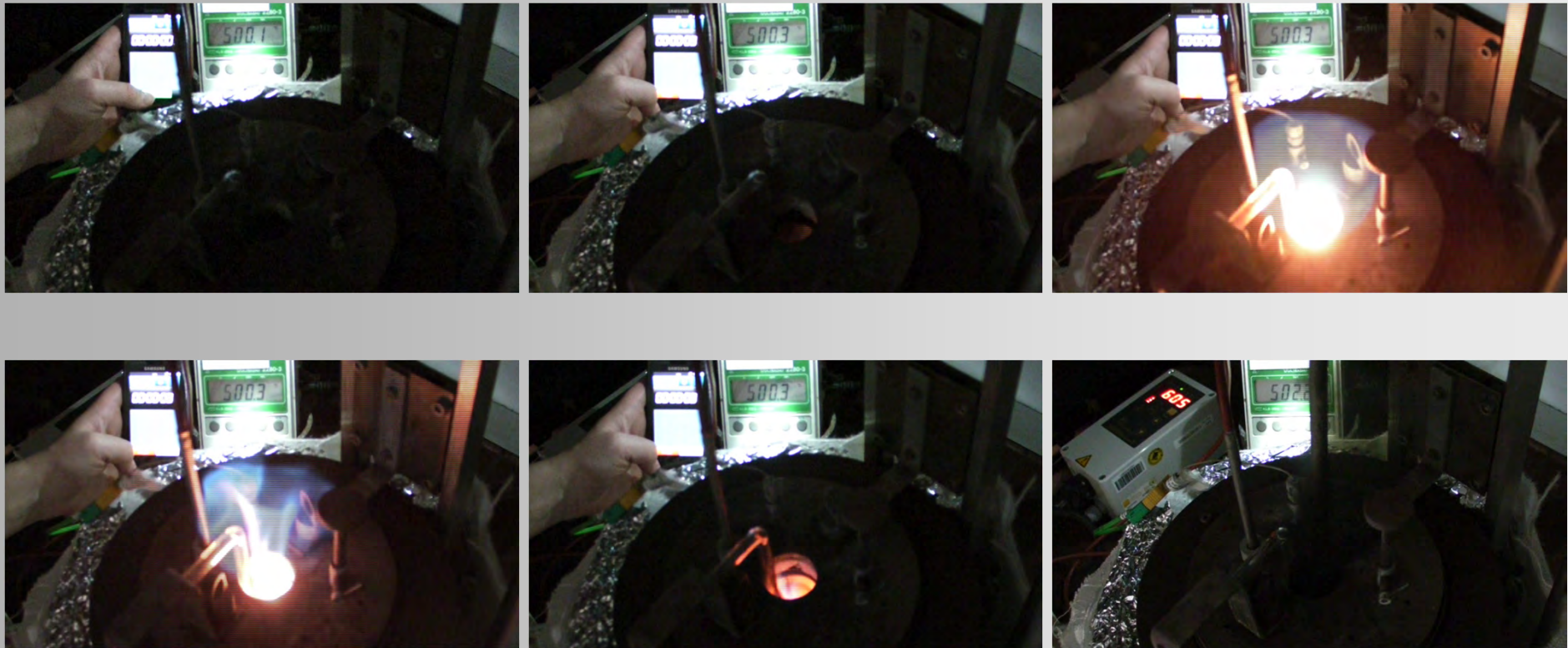
Versuch bei 525 °C (IDT = 2 s)



Zündverzugszeit -Bildsequenzen -



Versuch bei 500 °C (IDT = 4 s)



Spülvorgang mit Druckluft (Ruß)

Anforderung:

- Online-Analytik, um Probenahme für spätere Analysen z. B. mittels Ionenchromatographie zu vermeiden
- „Raumanalytik“, d.h. Überwachung eines oder mehrerer großer Volumen (Motorraum, Fahrgastraum)
- Zeitabhängige Konzentrationsmessung
- Selektive Analysenmethode (keine Querempfindlichkeiten)
- Hohe Messgenauigkeit und -auflösung

Mögliche Methoden:

- Spektroskopie: Diodenlaserspektrometer der Firma Bernt Messtechnik GmbH
- Absorptionsverfahren: Dräger Kurzzeitröhrchen

Fa. Bernt Messtechnik GmbH:

LaserGas™ II



- integrale Absorptionsmessung zwischen Strahlungsquelle und Detektor (3m – 5m)
- max. HF-Honz.: 200 ppm
- Detektionsgrenze: 3 - 5 ppb
- Ansprechzeit 1 Sekunde möglich
- keine Querempfindlichkeit zu anderen Gasen
- keine Gasentnahme notwendig
- kompaktes Feldgerät, IP66, 24 VDC
- geeignet für Gase mit hohem Staubgehalt
- höchste Auflösung (ppb- und unterer ppm-Bereich)

Fa. Bernt Messtechnik GmbH:

LaserGas™ III Portable



- Gasprobenansaugung über Teflonschlauch mit interner Pumpe
- max. HF-Honz.: 100 ppm
- Detektionsgrenze: 50 ppb
- Ansprechzeit 1 Sekunde möglich
- keine Querempfindlichkeit zu anderen Gasen
- keine Gasentnahme notwendig
- kompaktes Feldgerät, IP66, 24 VDC
- geeignet für Gase mit hohem Staubgehalt
- höchste Auflösung (ppb- und unterer ppm-Bereich)

Dräger X-act® 5000 Automatische Dräger Röhrenpumpe



- Automatisierte Gasprobenahme (bis 30 m Schlauchleitung möglich)
- max. HF-Honz.: 95 ppm
- Ansprechzeit: 5 s – 15 min
- Querempfindlichkeit zu anderen Gasen möglich

Dräger Kurzzeitröhrchen mit Handpumpe



- Gasprobenahme per Hand
- große Fehlerquelle Probenahme
- max. HF-Honz.: 95 ppm
- Ansprechzeit: 5 s – 15 min
- Querempfindlichkeit zu anderen Gasen möglich

Dräger X-am® 5100 Eingasmessgerät



- Gasprobenahme per Hand
- max. HF-Honz.: 30 ppm
- 0,1 ppm Auflösung
- Ansprechzeit: 60 s
- Querempfindlichkeit zu anderen Gasen möglich
- Kalibrierung?

HF Analytik “auf einen Blick”



Gerät	Kosten	Verfügbarkeit	Vorteile	Nachteile
LaserGas™ II		Geräte werden bei Bestellung gefertigt, Lieferung aktuell bis Juli möglich; Miete nur von jeweils einem Gerät möglich!	Selektivität Auflösung Ansprechzeit max. 200 ppm ger. Detektionsgrenze	Kosten HF-Wolke muss durch Laserstrahl gehen
LaserGas™ III Portable			Selektivität Auflösung Ansprechzeit max. 100 ppm ger. Detektionsgrenze	Kosten Probenahme durch Schläuche (Ortsfest), zusätzliche Gasflussregelung
Dräger X-act® 5000 (automatische Pumpe)		Lieferzeit sollte 2 – 6 Wochen betragen!	einfache Bedienung	Vollschutz bei Probenahme
Dräger Handpumpe			keine hohen Kosten	Ortsgebundene Aussage
Dräger X-am® 5100			Momentangas-messung	

Kurzbericht

Nachweis von Fluorwasserstoff bei den Versuchen der KBA-Projektgruppe „Brandverhalten von R1234yf“

Für den Nachweis von Fluorwasserstoff HF stehen verschiedene Analysemethoden wie z. B. Spektroskopie, Gaschromatographie, Ionenchromatographie oder klassische nass-chemische Methoden zur Verfügung. Allerdings wird die Zahl der Verfahren stark eingeschränkt, wenn man eine Online-Analytik, d. h. einen zeitlich aufgelösten Nachweis des bei exothermen Reaktionen entstandenen HF während der im Rahmen der Projektgruppe durchgeführten Crash- bzw. Leckageversuche vornehmen möchte. Folgende Anforderungen wurden an die eingesetzte Analysemethode gestellt:

- Es sollte keine Probenahme für spätere Analysen erfolgen, da insbesondere die Probenahme eine mögliche Fehlerquelle darstellen kann.
- Die Analytik sollte den zeitlich aufgelösten Nachweis von Fluorwasserstoff erlauben.
- Die Analysemethode sollte selektiv nur HF detektieren. Querempfindlichkeiten zu anderen Reaktionsprodukten sollten vermieden werden.
- Die Analysemethode sollte über eine hohe Messgenauigkeit und –auflösung verfügen.
- Wenn möglich sollte der Nachweis des HF auch räumlich aufgelöst werden, um spätere Aussagen zur Ausbreitung der „HF-Wolke“, insbesondere im Bereich des Motorraums bzw. des Fahrgastraums zu ermöglichen.

Nach Festlegung der Anforderungen entschied man sich im Rahmen der Projektgruppe für den Einsatz einer spektroskopischen Methode (Diodenlaserspektrometer der Firma Bernt Messtechnik GmbH) und den Einsatz eines Absorptionsverfahren (Dräger Kurzzeitröhrchen). Beide eingesetzten Methoden werden nachfolgend kurz dargestellt.

LaserGas™ III Portable der Fa. Bernt Messtechnik GmbH

Das Spektrometer arbeitet nach dem Verfahren der Einlinienspektroskopie, welche Querempfindlichkeiten auf Begleitgase ausschließt. Die im NIR-Bereich liegenden Absorptionsbanden werden mit einem Diodenlaser gescannt, das Spektrum des Messgases wird dann mit einem Lichtdetektor im Empfänger aufgenommen. Aus der frequenzselektiven Absorption wird dann die Gaskonzentration berechnet. Die Messung ist unabhängig von wechselnden Staubbelastungen, wechselnde Prozesstemperaturen und -drücke werden intern kompensiert. Das Verfahren bietet einen absoluten Nullpunkt und eine stabile Kalibration. (Quelle: www.berntgmbh.de)



Bei dem LaserGas III Spektrometer handelt es sich um ein kompaktes Feldgerät (IP66, 24VDC) kann zur In-Situ Gasanalyse verwendet werden, da die Gasproben über Teflonschlauch mit einer internen Pumpe angesaugt werden. Weitere Spezifikationen sind:

- HF-Konzentrationen bis 100 ppm: Messunsicherheit ± 50 ppb (Bei höheren HF-Konzentrationen nimmt die Messunsicherheit zu.)
- Linearität $< 1\%$
- Detektionsgrenze: 50 ppb
- Ansprechzeit 1-2 Sekunden
- keine Querempfindlichkeit zu anderen Gasen
- geeignet für Gase mit hohem Staubgehalt
- höchste Auflösung (ppb- und unterer ppm-Bereich)

Dräger Kurzzeitröhrchen

In früheren Veröffentlichungen wurde HF-Konzentrationen berichtet, die mit Dräger Kurzzeitröhrchen unter Einsatz von Handpumpen ermittelt worden sind. Diese Methode ist sehr einfach und praktikabel, erfordert aber auch den Einsatz der vollständigen persönlichen Schutzausrüstung (insbesondere Chemikalienanzug, Handschuhe und Gasmaske oder Pressluftatmer) der ausführenden Person. Die Probenahme erfolgt dann in der Regel durch die Handbetätigung einer Pumpe, die ein Saugvolumen von 100 ml besitzt. Je nach Kurzzeitröhrchen bzw. Messbereich des Prüfröhrchens wird ein definiertes Probenvolumen vorgeschrieben. Im Falle des Einsatzes von HF-Prüfröhrchen 0,5/a mit einem Standardmessbereich 95 ppm HF beträgt das vorgeschriebene Volumen 200 ml und somit zwei Hübe. Diese Prüfröhrchen können auch mit einem Messbereich bis 15 ppm HF eingesetzt werden, dann beträgt das Probenvolumen 10 Hübe (1000 ml). Werden die HF-Prüfröhrchen 1,5/b eingesetzt (Messbereich max. 15 ppm HF), so wird ein anzusaugendes Volumen von 2000ml (20 Hübe) vorgeschrieben. In allen Fällen besteht die Unsicherheit, dass nicht die korrekte Zahl der Hübe oder diese vollständig ausgeführt und somit das korrekte Probenvolumen angesaugt werden. Somit besteht die latente Gefahr einer fehlerbehafteten Analyse. Daher wurden im Rahmen der Projektgruppe zusätzlich zu den Handpumpen auch automatische Röhrchenpumpen eingesetzt:

Dräger X-act® 5000 Automatische Dräger Röhrchenpumpe

Die Gasprobenahme erfolgt vollautomatisch. Die Prüfröhrchen können direkt in das Gerät eingesetzt, aber auch über Schlauchleitungen bis 30m Länge angeschlossen werden. Die Prüfröhrchen werden mit einem Strichcode vom Hersteller geliefert, der vom Gerät eingelesen werden kann. Somit erfolgen die Grundeinstellungen, insbesondere das festgelegte, anzusaugende Probenvolumen automatisch. Die maximale HF-Konzentration beträgt 95 ppm. Da es sich um ein Absorptionverfahren handelt, betragen die Ansprechzeiten bis zu 15 min.

Auch wenn die größte Fehlerquelle „Probenvolumen“ bei dem Einsatz der automatischen Röhrenpumpe entfällt, können Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen bei dem Absorptionsverfahren nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere Mineralsäuren, z. B. Salzsäure oder hohe Luftfeuchtigkeit können das Ergebnis beeinflussen bzw. es werden nicht die tatsächlichen HF-Konzentrationen ermittelt.

Kurzbericht

Kältemittelanalytik während der Leckageversuche der KBA-Projektgruppe „Brandverhalten von R1234yf“

Nach jedem Leckageversuch wurden die Pkw-Klimaanlagen mit Hilfe einer automatischen Klime-Service-Station speziell für R1234yf neu befüllt. Nach mehreren Wiederbefüllungen musste auch der Druckgasbehälter der Service-Station aufgefüllt werden, um eine ordnungsgemäße Funktion der Station für die Pkw-Klimaanlagenbefüllung zu gewährleisten. Hierzu wurde ein von der Fa. Air Products gelieferter Druckgasbehälter verwendet. Um zu garantieren, dass das in die Service-Station neu eingefüllte Kältemittel die erforderliche Reinheit besaß, wurde ein FT-IR-Spektrum aufgenommen und mit einem Referenzspektrum von 2,3,3,3-Tetrafluor-1-propen (R1234yf) verglichen.

Bei der Infrarotspektroskopie wird die Anregung von Energiezuständen in Molekülen untersucht. Je nach Struktur der Moleküle werden unterschiedliche Energien absorbiert, so dass sich die FT-IR-Spektroskopie hervorragend für die qualitative Analytik bekannter Substanzen sowie der Bestimmung möglicher Verunreinigungen eignet.

In Abbildung 1 ist das Referenzspektrum von 2,3,3,3-Tetrafluor-1-propen (R1234yf) dargestellt, welches in einem 10%igen Gemisch mit Argon in einer 20 mm Gasküvette aufgenommen wurde. Die Konzentrationsverringerung wird in der Regel vorgenommen, um eine Übersteuerung verschiedener Peaks (100%ige Absorption der Strahlung über einen größeren Wellenzahlenbereich) zu vermeiden. Die für R1234yf charakteristischen Peaks treten bei Wellenzahlen 1700 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , $1230 - 1130\text{ cm}^{-1}$, 950 cm^{-1} und 890 cm^{-1} sowie 615 cm^{-1} und 570 cm^{-1} auf.

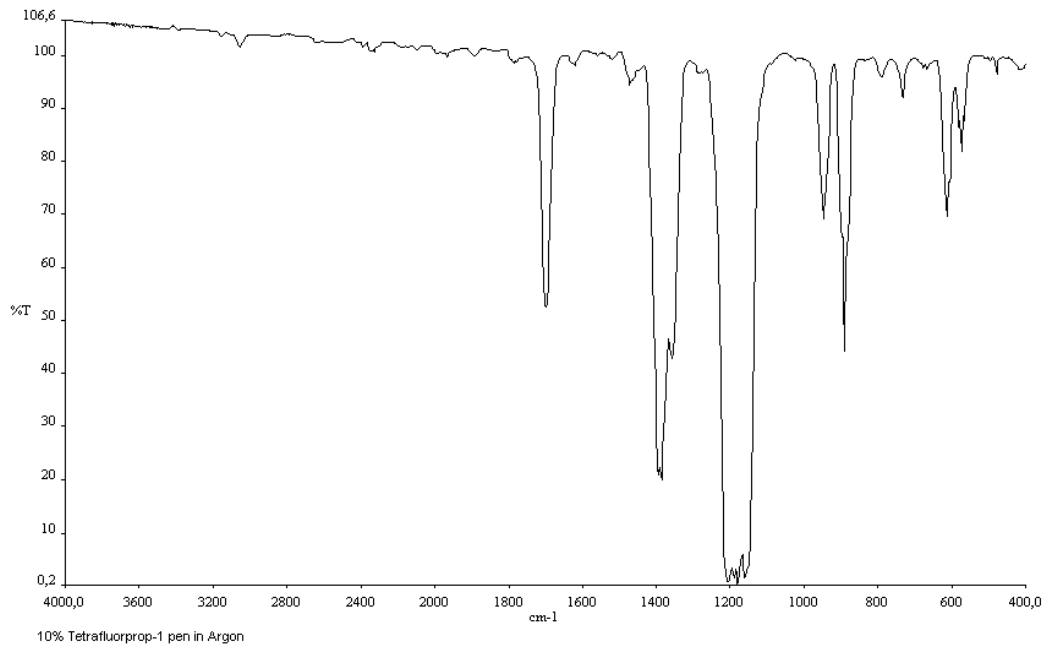


Abbildung 1: BAM-Referenzspektrum von 2,3,3,3-Tetrafluor-1-propen (R1234yf); 10% in Argon, aufgenommen in einer 20 mm Gasküvette

In Abbildung 2 ist das FT-IR-Spektrum des R1234yf dargestellt, welches kurz vor der Wiederbefüllung des Druckbehälters der automatischen Klima-Service-Station mit dem Spectrum Two IR Spectrometer der Fa. Perkin Elmer in einer 20 mm Gasküvette aufgezeichnet wurde. Es war nicht möglich, das direkt aus dem Druckgasbehälter entnommene Gas definiert zu verdünnen, so dass das reine Kältemittel analysiert wurde. Dadurch kam es zu einer Übersteuerung der Signale in verschiedenen Wellenzahlenbereichen. Dennoch sind die für R1234yf charakteristischen Peaks deutlich zu erkennen. Die im Referenzspektrum nur schwach ausgeprägten Peaks in der Grundlinie sind in dem Spektrum der Probe deutlich stärker ausgeprägt. Peaks, die durch mögliche Verunreinigungen auftreten würden, sind nicht erkennbar.

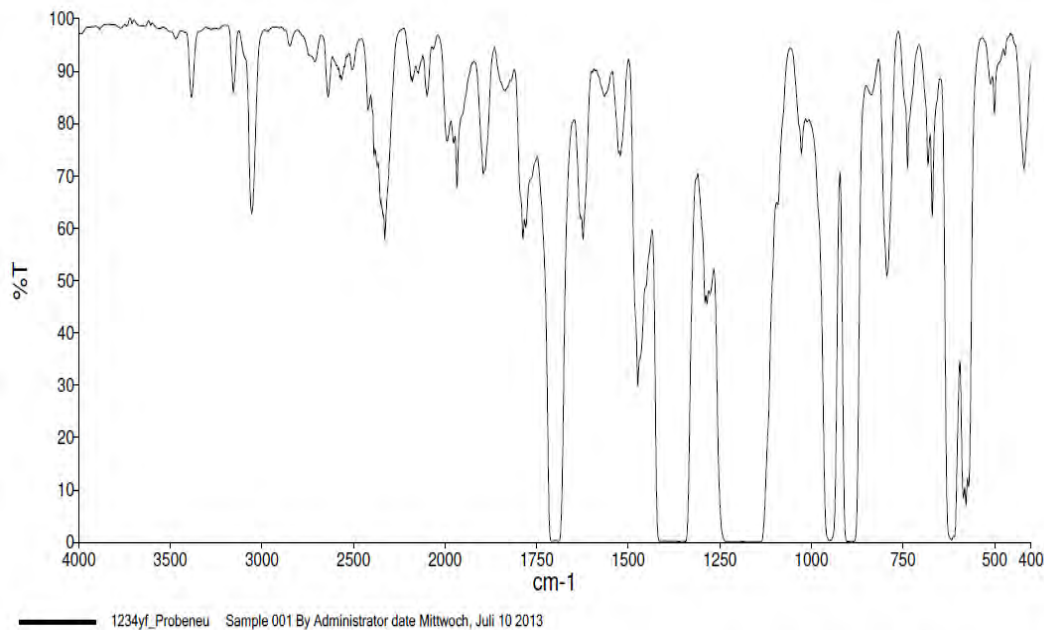


Abbildung 2: FT-IR-Spektrum von 2,3,3,3-Tetrafluor-1-propen (R1234yf); Gasprobe aus dem Druckbehälter für die Wiederbefüllung der Servicestation, aufgenommen in einer 20 mm Gasküvette

Somit wurde garantiert, dass alle weiteren Befüllungen von Pkw-Klimaanlagen mit der wiederbefüllten automatischen Klima-Service-Station auch weiterhin regulär mit R1234yf gefüllt werden.

Abbildung 1 und Abbildung 2 zeigen Transmissionspektren der Referenz- und Kältemittelprobe. Für weitere Darstellungen werden nun die Absorptionsspektren dargestellt, so dass die Übersteuerung der Signale bei der Aufnahme der FT-IR-Spektren der reinen, unverdünnten Gasproben verringert und ein Vergleich verschiedener Spektren vereinfacht wird.

Rückwirkend sollte noch sichergestellt werden, dass auch die in vorherigen Leckageversuchen untersuchten Pkw-Klimaanlagen ordnungsgemäß mit R1234yf befüllt waren. Hierzu wurden exemplarisch nach den Versuchen mit dem Hyundai i30 und dem Opel Mokka Gasproben über die Wartungsanschlüsse der Klimaanlagen in die Gasküvette geleitet und anschließend analysiert. Die Absorptionsspektren sind in Abbildung 3 und Abbildung 4 dargestellt. In beiden Fällen wird deutlich, dass die Klimaanlagen mit dem Kältemittel R1234yf befüllt waren. Unter diesen Bedingungen der Probenahme wurden auch keine Ölanteile mit ausgetragen.

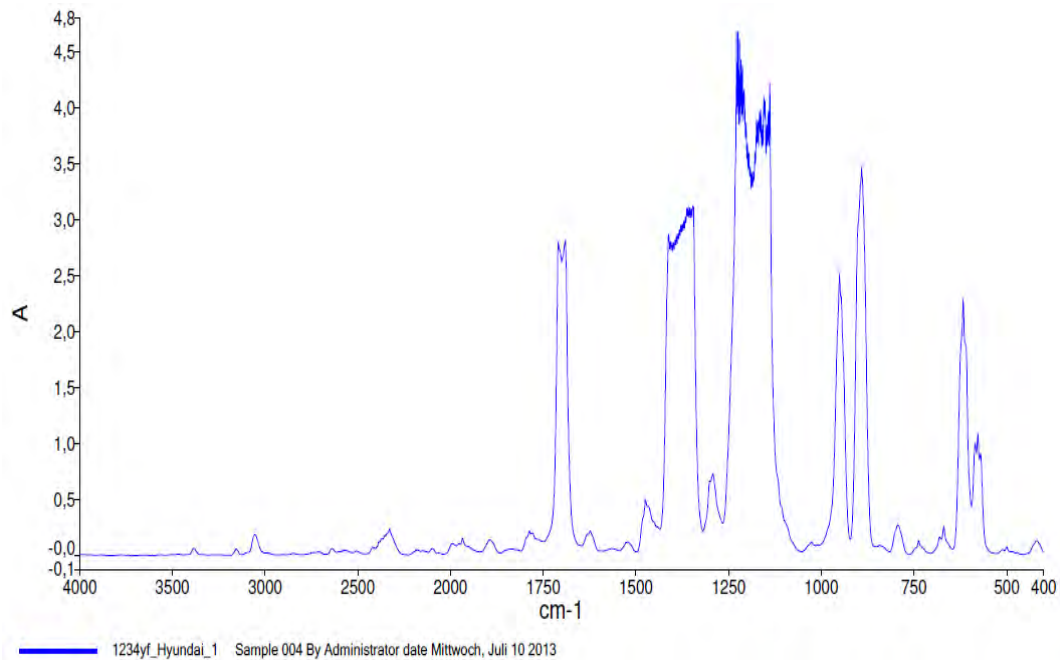


Abbildung 3: FT-IR-Spektrum von 2,3,3,3-Tetrafluor-1-propen (R1234yf); Gasprobe aus dem Wartungsanschluss der Klimaanlage des Hyundai i30 nach einem Leckageversuch, aufgenommen in einer 20 mm Gasküvette

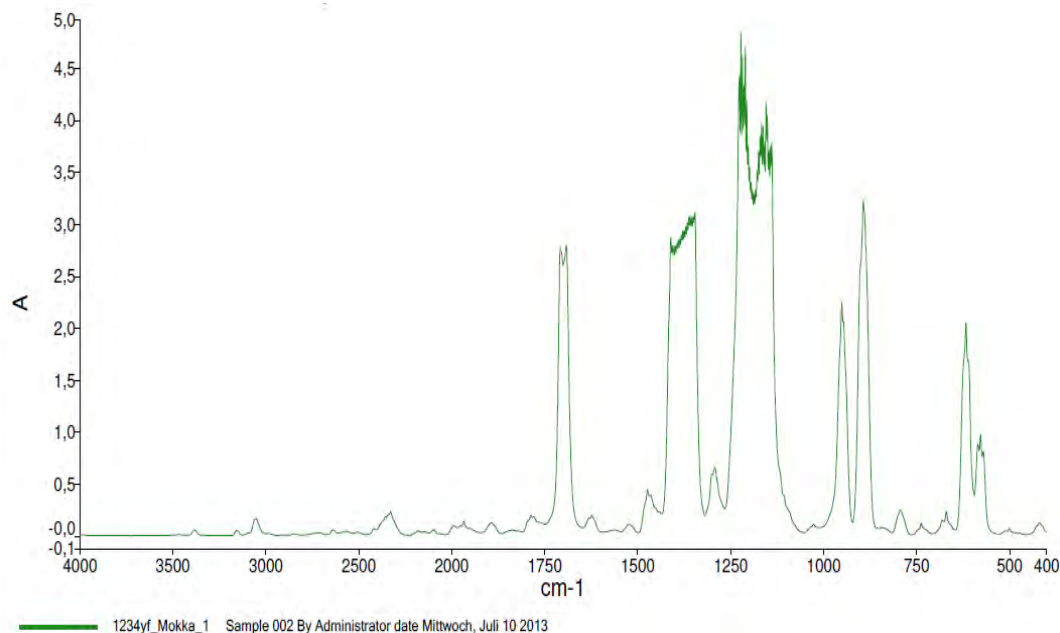


Abbildung 4: FT-IR-Spektrum von 2,3,3,3-Tetrafluor-1-propen (R1234yf); Gasprobe aus dem Wartungsanschluss der Klimaanlage des Opel Mokka nach einem Leckageversuch, aufgenommen in einer 20 mm Gasküvette

Für den Fall einer Entzündung des R1234yf in einem der durchgeführten Leckageversuche war ein weiterer Versuch mit R134a unter gleichen Bedingungen vorgesehen. Um ggf. gewährleisten zu können, dass die zuvor mit R1234yf und anschließend mit R134a befüllte Klimaanlage auch nur das reine R134a enthält, wurde vorab ein Spektrum des R134a aufgenommen (Probenahme aus der automatischen Klima-Service-Station speziell für R134a) und dem von R1234yf (Absorptionsspektrum des in Abbildung 2 gezeigten Transmissionsspektrums) gegenübergestellt. Beide Spektren sind zum Vergleich in Abbildung 5 dargestellt.

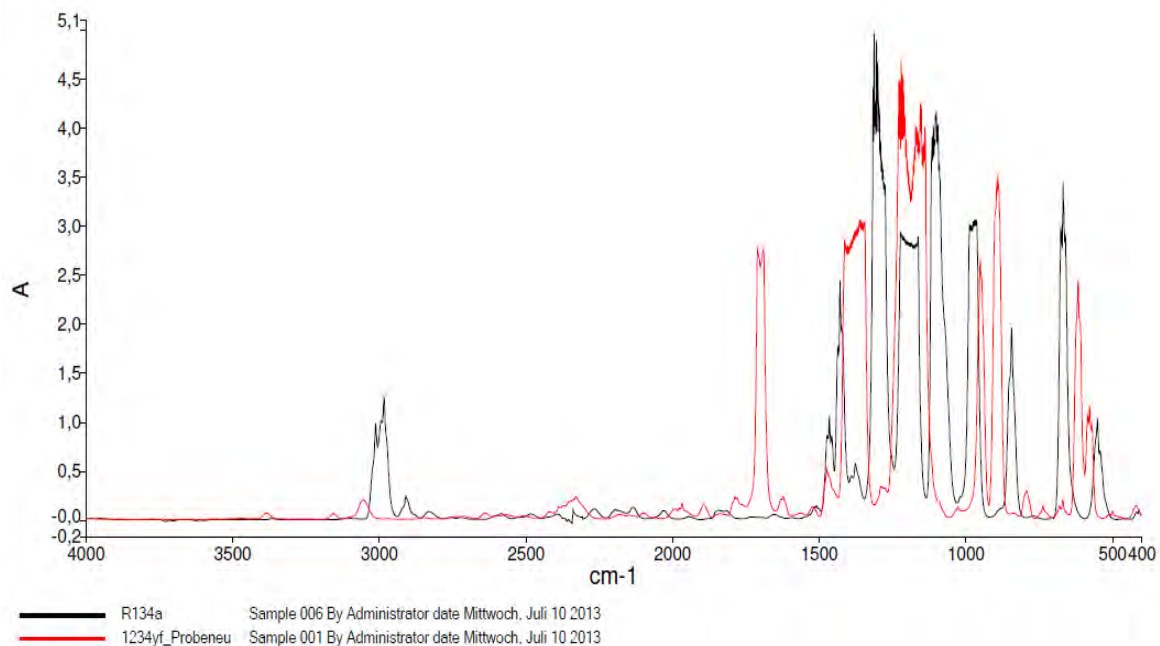


Abbildung 5: FT-IR-Spektrum von 2,3,3,3-Tetrafluor-1-propen bzw. 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a); aufgenommen jeweils in einer 20 mm Gasküvette

Es werden deutliche Unterschiede zwischen beiden Spektren deutlich. Die größten Unterschiede sind der einzelne Peak für R134a bei einer Wellenzahl von 3000 cm⁻¹ und der isolierte Peak für R1234yf bei einer Wellenzahl von 1700 cm⁻¹.

In einem Leckageversuch mit einem Pkw wurde eine Entzündung von R1234yf beobachtet, so dass die Klimaanlage für einen abschließenden Versuch mit R134a befüllt wurde. Nach dem Leckageversuch wurde auch wieder eine Gasprobe über den Klimaanlageanschluss des Pkw genommen und dem Absorptionsspektrum des reinen R134a gegenübergestellt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6 dargestellt. Es wurden keine Abweichungen sichtbar, so dass von einer sauberen Befüllung der Pkw-Klimaanlage mit R134a ohne Restanteile R1234yf ausgegangen werden kann. Auch in diesem Fall wurden unter den Bedingungen der Probenahme keine Ölanteile mit ausgetragen.

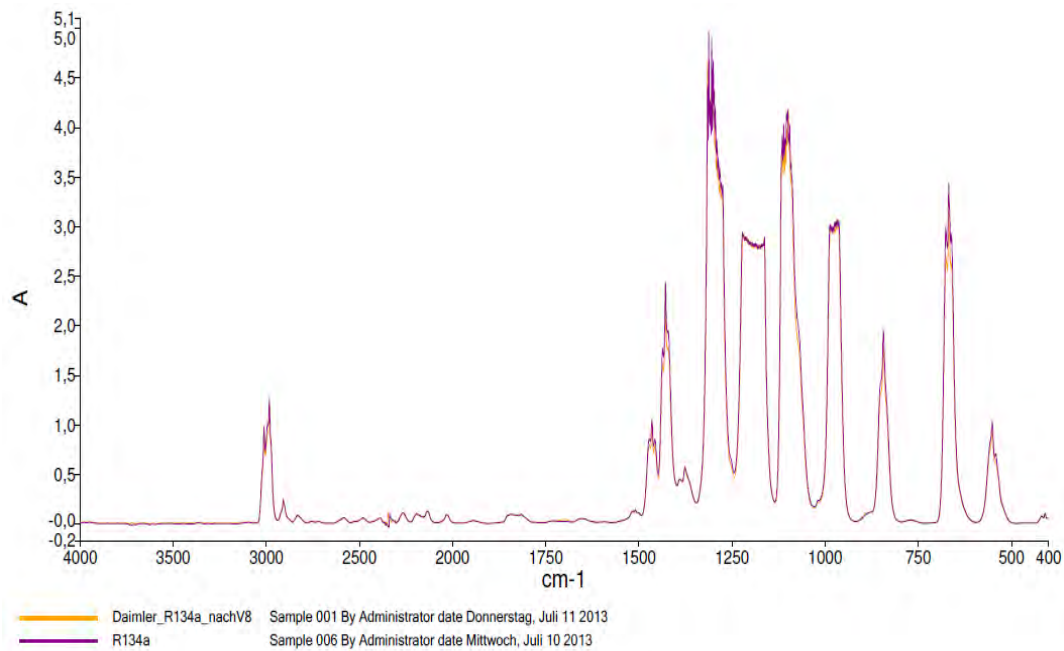


Abbildung 6: FT-IR-Spektrum von 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a)); Gasprobe aus dem Wartungsanschluss der Klimaanlage der Daimler B-Klasse nach einem Leckageversuch mit R134a bzw. aus der automatischen Klima-Service-Station, aufgenommen jeweils in einer 20 mm Gasküvette

Anlage

Stellungnahme des BfR vom 12.09.2013 in der überarbeiteten Fassung vom 07.10.2013 zur Anfrage des Kraftfahrt-Bundesamtes bzgl. R1234yf vom 10.09.2013

1 Gegenstand der Stellungnahme

Das Kraftfahrt-Bundesamt (KBA) hat mit E-Mail vom 10.09.2013 um Stellungnahme zu den Ergebnissen von Versuchen gebeten, die es im Rahmen von Sicherheitsprüfungen des Kältemittels R1234yf (KBA 2013) durch den TÜV Rheinland hat durchführen lassen.

Im Detail bittet das KBA um eine Bewertung der Gesundheitsgefahren, die von den in diesen Versuchen gemessenen Fluorwasserstoff-(HF)-Konzentrationen für Personen in unmittelbarer Nähe eines entsprechenden Ereignisses ausgehen können.

Die Messdaten wurden zunächst in Form eines Messblattes mit mehreren HF-Messkurven übergeben (s. Abb. 1 im Anhang).

Am 11.9.2013 hat das BfR nach Rücksprache mit der Bundesstelle für Chemikalien (BfC) telefonisch mit dem Ansprechpartner beim KBA Kontakt aufgenommen, um einige offene Fragen zu klären. Im Ergebnis dieses Gespräches wurden durch das KBA noch zwei weitere Messkurven (Abb. 2 und 3 im Anhang), sowie eine Tabelle mit den gefundenen Spitzenkonzentrationen (Tab. 2 im Anhang) direkt an das BfR übermittelt.

2 Ergebnis

Die vom KBA vorgelegten Informationen geben keine Aussagen darüber, ob im Falle eines realen Unfallgeschehens HF-bedingte Gesundheitsschäden zu erwarten sind. Hierzu müssten zum einen die genauen Versuchsbedingungen (beispielsweise das Messverfahren und die Position der Messpunkte) der KBA-Versuche bekannt sein; zum anderen müsste eine auf eine reale Unfallsituation abgestimmte Expositionsschätzung insbesondere für den Fahrzeuginnenraum erfolgen, die das BfR mit den derzeit zur Verfügung stehenden Informationen nicht durchführen kann.¹

Wie auch im Telefonat mit dem KBA angesprochen, kann das BfR daher nur eine allgemeine Aussage dazu treffen, ob und ggf. welche gesundheitlichen Schäden beim Einatmen

¹ Am 02.10.2013 erhielt das BfR eine Entwurfsfassung für den Ergebnisbericht des KBA (ohne Anlagen). Daraus ist zu entnehmen, dass die HF-Konzentrationen im Motorraum der Fahrzeuge gemessen wurden. (Messergebnisse aus dem Fahrzeuginnenraum liegen dem BfR nicht vor). Der freigesetzte Fluorwasserstoff wird bei seiner Ausbreitung aus dem Motorraum in unbekanntem Maß verdünnt. Deshalb ist die HF-Konzentration, die Menschen in der Umgebung des Motorraumes einatmen können, in einem unbekanntem Maß geringer als die Messwerte.

bestimmter HF-Konzentrationen über einen gegebenen Expositionszeitraum zu erwarten sind. Für die vom KBA übermittelten Konzentrationen ergibt sich hier das folgende Bild:

- Konzentrationen < 0,5 ppm HF, wie sie in den Versuchen 1-14 gemessen wurden, lassen keinen gesundheitlichen Schaden erwarten.
- Bei den Versuchen 16, 17, 19 und 21 wurden HF-Konzentrationen im Bereich von 2,4 bis 18 ppm erreicht, bei denen das Auftreten einer leichten, reversiblen, d. h. nicht mit dauerhafter Gewebsschädigung verbundenen Reizung der Atemwege sowie von Haut und Augen wahrscheinlich ist.
- Bei den Versuchen 20 und 22 wurden HF-Konzentrationen erreicht, bei denen schwerwiegende, irreversible Schädigungen [schwere Reizung bzw. Verätzung des Atemtraktes mit möglicher Gewebszerstörung (Nekrosebildung) und Einschränkung der Lungenfunktion, Verätzung von Haut und Augen] wahrscheinlich sind.
- Bei Konzentrationen, wie sie in den Versuchen 15 und 18 ermittelt wurden, liegt man im Tierversuch im Bereich einer beobachteten Mortalität von 50-100 %. Insofern ist hier von akuter Lebensgefahr für entsprechend exponierte Personen auszugehen.

Das BfR weist zusätzlich darauf hin, dass nach Angaben aus der Literatur bei der Verbrennung von R1234yf auch Carbonyldifluorid (COF₂) als weiteres toxisches Abbauprodukt entstehen kann. Dieses setzt sich bei Kontakt mit Wasser rasch zu HF um (2 Mol HF pro Mol COF₂). Es gibt Hinweise aus Tierversuchen, dass COF₂ selbst in größerem Maße akut toxisch wirkt, als es der äquivalenten Menge HF entsprechen würde.

Aus den vorliegenden Unterlagen lässt sich nicht ersehen, ob das bei den KBA-Versuchen verwendete Analysenverfahren COF₂ direkt oder indirekt (als HF) miterfasst hat. Sollte dies nicht der Fall sein, erscheint für alle Versuche eine deutlich größere Freisetzung toxischer Gase möglich, als aus den hier untersuchten HF-Konzentrationen erkennbar wird.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Bewertungsergebnisse näher erläutert. Dieser Abschnitt enthält auch eine Analyse der mit dieser Bewertung verbundenen Unsicherheiten.

3 Erläuterung

3.1 Grundlage der Bewertung

Grundlage der Bewertung sind, neben den vom KBA übermittelten Messergebnissen (s. Anhang), vom BfR für HF abgeleitete Richtwerte, bei deren Einhaltung ein Gesundheitsschaden mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist. Zum Vergleich werden die sog. Acute Exposure Guideline Levels (AEGs) der US-amerikanischen Umweltbehörde (Environmental Protection Agency, EPA) herangezogen.

3.2 Methodik

3.2.1 *Richtwerte*

Für eine leichte, reversible Reizwirkung auf die Atemwege bzw. Haut und Augen wurde durch das BfR ein Richtwert von 1 ppm bei Exposition bis zu 10 min identifiziert. Als Richtwert für das Eintreten einer schweren Schädigung wurde bei bis zu zweiminütiger Exposition ein Wert von 64 ppm, bei bis zu zehnminütiger Exposition ein Wert von 38 ppm abgeleitet. Ab einer Exposition von 70 ppm über einen Zeitraum ≥ 10 min sind lebensbedrohliche Schäden bzw. Todesfälle möglich.

Diese Werte beruhen auf denselben Versuchsdaten, die zur Ableitung des sog. Acute Exposure Guideline Levels-2 (AEG-2) verwendet wurden (Dalbey et al., 1998). , der in der vom Ingenieurverband SAE beauftragten Risikobewertung für den Einsatz von R1234yf in Kfz-Klimaanlagen (Gradient, 2009) als maßgeblich zugrundegelegt wurde.

Der AEG-2 für schwere Schäden nach zehnminütiger Exposition wurde auf 95 ppm festgelegt. Der niedrigere BfR-Wert von 38 ppm erklärt sich daraus, dass nach Auffassung des BfR und im Einklang mit den Leitlinien für die Risikobewertung von Chemikalien unter der europäischen REACH-Verordnung ein 2,5fach höherer Sicherheitsfaktor (25 statt 10) bei der Übertragung der Ergebnisse aus dem Tierversuch auf den Menschen verwendet werden muss.

Wie im Abschnitt 3.3 (s. unten) deutlich wird, ist dieser Unterschied für das Ergebnis der vorliegenden Bewertung nicht von Bedeutung.

Für lebensbedrohliche Schäden oder Tod nach zehnminütiger Exposition wurde von der US-amerikanischen Umweltbehörde ein zusätzlicher Richtwert AEG-3 in Höhe von 170 ppm abgeleitet.

3.2.2 Expositionshöhe

Für die Angabe der Expositionshöhe ist auf die Verwendung der richtigen Dosimetrie zu achten. Zur Auswahl stehen die erzielte Maximalkonzentration, die durchschnittliche Expositionshöhe oder die insgesamt aufgenommene Dosis. Für die korrekte Wahl ist die Art des betrachteten toxikologischen Effektes entscheidend: bei der im vorliegenden Fall betrachteten reizenden bzw. korrosiven Wirkung ist die Maximalkonzentration als relevante Dosimetrie zu verwenden, da diese den pH-Wert im Zielgewebe und somit den Grad der korrosiven Wirkung des HF bestimmt (vgl. dazu auch Abschnitt 3.4).

3.2.3 RCRs

Mögliche Gesundheitsrisiken können als sog. „Risk Characterisation Ratios“ (RCRs) ausgedrückt werden. Hierbei handelt es sich um den Quotienten aus Expositionshöhe und relevantem Richtwert. Liegt eine RCR > 1 vor, bedeutet dies, dass die Expositionshöhe den relevanten Richtwert überschreitet und ein mögliches Gesundheitsrisiko vorliegt, sodass weitere Risikomanagementmaßnahmen in Erwägung gezogen werden sollten.

3.3 Die Ergebnisse im Detail

In Tab. 1 werden die vom KBA vorgelegten Spitzenkonzentrationen in Form von RCRs mit den relevanten Richtwerten verglichen. Versuche mit RCRs > 1 für eine leichte Reizwirkung sind grau, Versuche mit RCRs > 1 für schwere Gewebsschädigung gelb und Versuche mit akut lebensbedrohlichen Spitzenkonzentrationen rot unterlegt. Zusätzlich werden die Ergebnisse auf der Grundlage der BfR-Richtwerte mit denjenigen auf Basis des AEG-2 verglichen.

Eine textliche Zusammenfassung der Ergebnisse wurde bereits im Abschnitt 2 gegeben.

Tab. 1: Vom KBA übermittelte Spitzenkonzentrationen absolut und relativ zum BfR-Richtwert bzw. zum AEGL-2 und AEGL-3*

Versuch	C _{max} (ppm)	RCR			
		C _{max} /BfR-Richtwert		C _{max} /AEGL-2 Schwere Schädigung	C _{max} /AEGL-3 Lebensbedrohliche Schädigung oder Tod
		Leichte Reizung	Schwere Schädigung		
V01	0,10360	0,10	0,0	0,0	0,0
V02	0,36170	0,4	0,01	0,0	0,0
V03	0,12080	0,12	0,0	0,0	0,0
V04	0,09220	0,09	0,0	0,0	0,0
V05	0,08180	0,08	0,0	0,0	0,0
V06	0,06900	0,07	0,0	0,0	0,0
V07	0,17540	0,18	0,0	0,0	0,0
V08	0,08680	0,09	0,0	0,0	0,0
V09	0,40760	0,4	0,01	0,0	0,0
V10	0,13650	0,14	0,0	0,0	0,0
V11	0,34550	0,4	0,01	0,0	0,0
V12	0,44560	0,5	0,01	0,0	0,0
V13	0,23290	0,2	0,0	0,0	0,0
V14	0,44340	0,4	0,01	0,0	0,0
V15	5364,98340	5365,0	83,8	56,5	31,6
V16	2,40240	2,4	0,04	0,03	0,01
V17	3,57030	3,6	0,06	0,04	0,02
V18	3254,22120	3254,2	50,9	34,3	19,1
V19	17,97360	18,0	0,3	0,19	0,1
V20	150,40690	150,4	2,4	1,6	0,9
V21	3,12280	3,12	0,05	0,03	0,02
V22	133,20400	133,2	2,1	1,4	0,8

* (RCRs wurden auf die letzte signifikante Nachkommastelle gerundet)

3.4 Qualitative Unsicherheitsbetrachtung

3.4.1 *Expositionshöhe*

Wie eingangs des Abschnitts 2 schon erwähnt, bezieht sich diese Stellungnahme nicht auf eine reale Expositionssituation im Falle eines Verkehrsunfalls, sondern auf die Konzentrationsangaben, wie vom KBA übermittelt. Die Unsicherheit darüber, ob die vom KBA gemessenen Konzentrationen ein solches Szenario realistisch widerspiegeln, oder inwiefern z.B. bei einer Probenahme im Motorraum die Konzentrationen in der Fahrzeugumgebung und im Fahrzeuginnenraum überschätzt werden können, wird daher in der vorliegende Bewertung nicht diskutiert. Dies gilt auch beispielsweise für messtechnische Unsicherheiten (z. B. Präzision, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Analysenverfahrens).

Die bereits im Abschnitt 2 angesprochene COF₂-Problematik führt – im Falle der Nichterfassung dieses Analyten durch das verwendete Messverfahren – ggf. zu einer Unterschätzung des gesundheitlichen Risikos, die aber nicht quantifiziert werden kann, da keine Vergleichsdaten zu üblicherweise bei der Verbrennung von R1234yf anfallenden Mengenverhältnissen zwischen HF und COF₂ (und zur Übertragung auf das vom KBA gewählte Versuchsdesign) vorliegen.

3.4.2 Richtwert-Ableitung

Die bereits im Abschnitt 3.2.1 diskutierten Unterschiede zwischen BfR-Richtwerten und AEGL bei der Wahl der Sicherheitsfaktoren für die Extrapolation vom Tierversuch auf den Menschen wirken sich nicht auf das Ergebnis der Bewertung aus.

3.4.3 Dosimetrik

Für reizende/korrosive Effekte ist als maßgebliche Dosimetrik die erreichte Spitzenkonzentration zu verwenden (s. Abschnitt 3.1.2). Im Tierversuch wird allerdings die Konzentration über den gesamten Expositionszeitraum mehr oder weniger konstant gehalten. Bei einer nur sehr kurzen Überschreitung des Richtwertes in der realen Expositionssituation (Verkehrsunfall) könnte daher die Wirkung theoretisch überschätzt werden. Allerdings erlaubt die Auswertung der im vorliegenden Fall maßgeblichen Tierstudie (Dalbey et al., 1998) keine feinere zeitliche Auflösung als zwei Minuten; es kann also umgekehrt auch nicht ausgeschlossen werden, dass entsprechende Effekte bei den Tieren bereits nach einer Minute oder 30 Sekunden auftraten. Angesichts der (in den betroffenen Versuchen des KBA) jeweils deutlichen Überschreitung der HF-Richtwerte wie auch der aus den Messkurven ersichtlichen Konzentrationsprofile erscheint diese Unsicherheit insgesamt nicht wesentlich zu sein.

3.4.4 Einordnung der RCRs

Aufgrund der verwendeten Sicherheitsfaktoren führt eine nur geringe Überschreitung der kritischen RCR von 1 nicht zwangsläufig zu einem Gesundheitsschaden. Bei den Versuchen 15, 18, 20 und 22 liegen die gefundenen Überschreitungen allerdings im Bereich von 210 % bis 8380 % des abgeleiteten Richtwertes für schwere Schädigung, so dass diese theoretische Unsicherheit hier als nicht relevant angesehen wird.

3.4.5 Ergebnis

Insgesamt relativieren die betrachteten Unsicherheiten die Aussagen der vorliegenden Bewertung nicht. Als relevanter Unsicherheitsfaktor gilt die Nichtberücksichtigung von COF₂, die aufgrund der stärkeren akut-toxischen Wirkung von COF₂ zu einer Unterschätzung des Risikos führen kann.

Zitierte Quellen:

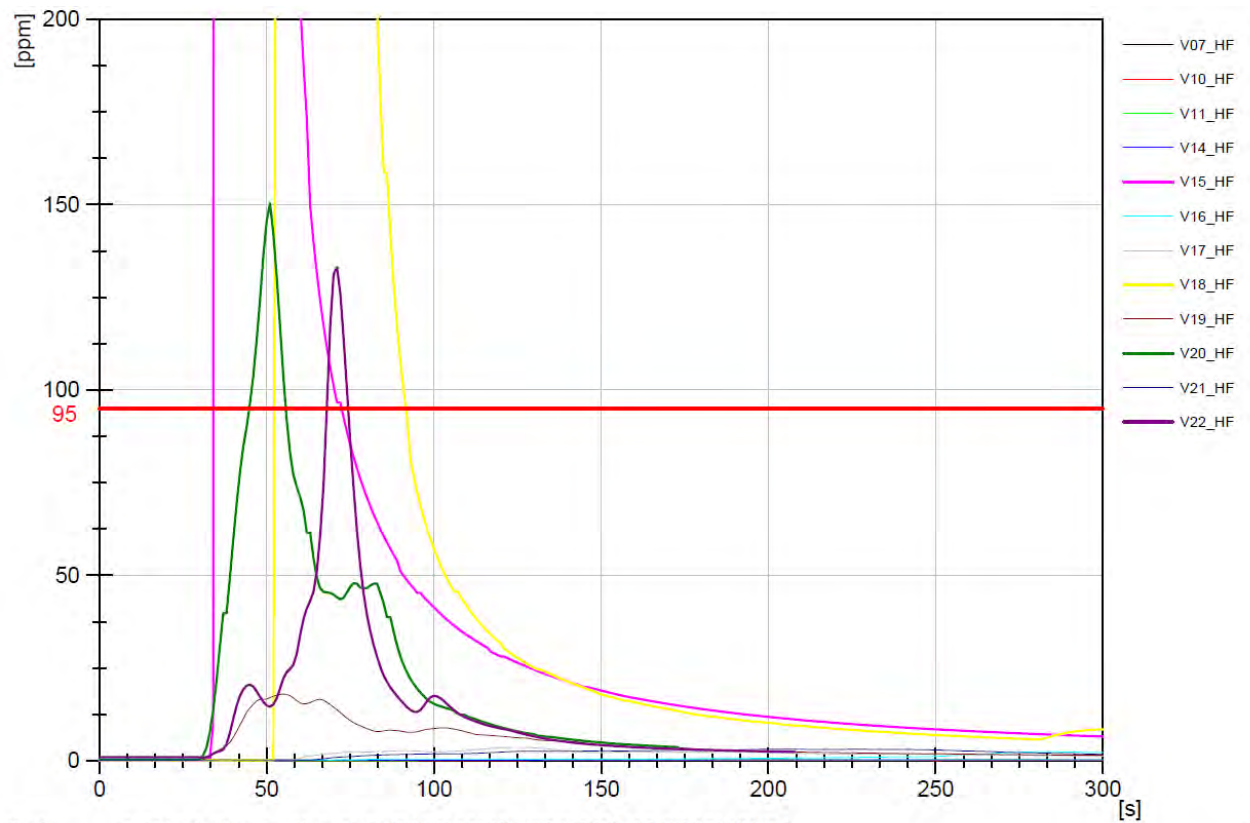
Dalbey et al. (1998): Short-term exposures of rats to airborne hydrogen fluoride, *J Toxicol Environ Health, Part A* 55, 241-275

Environmental Protection Agency (EPA): Acute Exposure Guideline Levels (AEGLs). Hydrogene fluoride results. <http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/results53.htm>, letzter Zugriff am 04.10.2013

Gradient (2009): Risk Assessment for Alternative Refrigerants HFO-1234yf and R-744 (CO₂). Phase III. Prepared for SAE International, Cooperative Research Program 1234, 17.12.2009. <http://www.regulations.gov/#!documentDetail;D=EPA-HQ-OAR-2004-0488-0051>, letzter Zugriff am 04.10.2013

KBA (2013): Vorabbericht über Versuche mit Fahrzeugen zur Entflammung und HF-Exposition mit Fahrzeugklimaanlagen bei Verwendung von R1234yf. Flensburg, 07.08.2013
http://www.kba.de/clin_031/nn_124384/DE/Presse/Pressemitteilungen/2013/Allgemein/pm_25_13_risikobewertung_kaeltemittel_vorabbericht,templatelD=raw,property=publicationFile.pdf/pm_25_13_risikobewertung_kaeltemittel_vorabbericht.pdf, letzter Zugriff am 04.10.2013

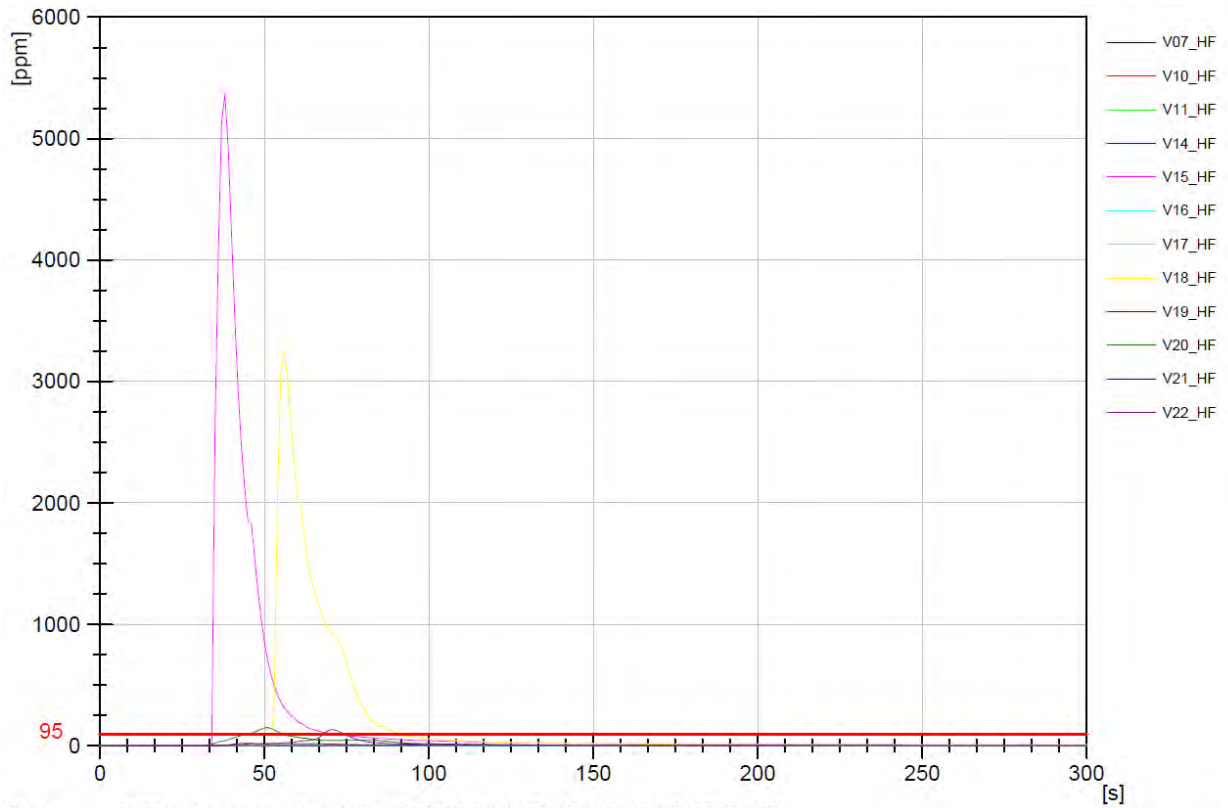
Anhang: Vom KBA übergebene Messdaten



Kunde: Kraftfahrt-Bundesamt Versuchsnr.: V07, V10, V11, V14, V15, V16, V17, V18, V19, V20, V21, V22
Projekt: Risikoanalyse R1234yf Fahrzeug: Hyundai, Mercedes, Opel
Beschreibung: Ausströmversuch Datensatz: alle_Stufe_3



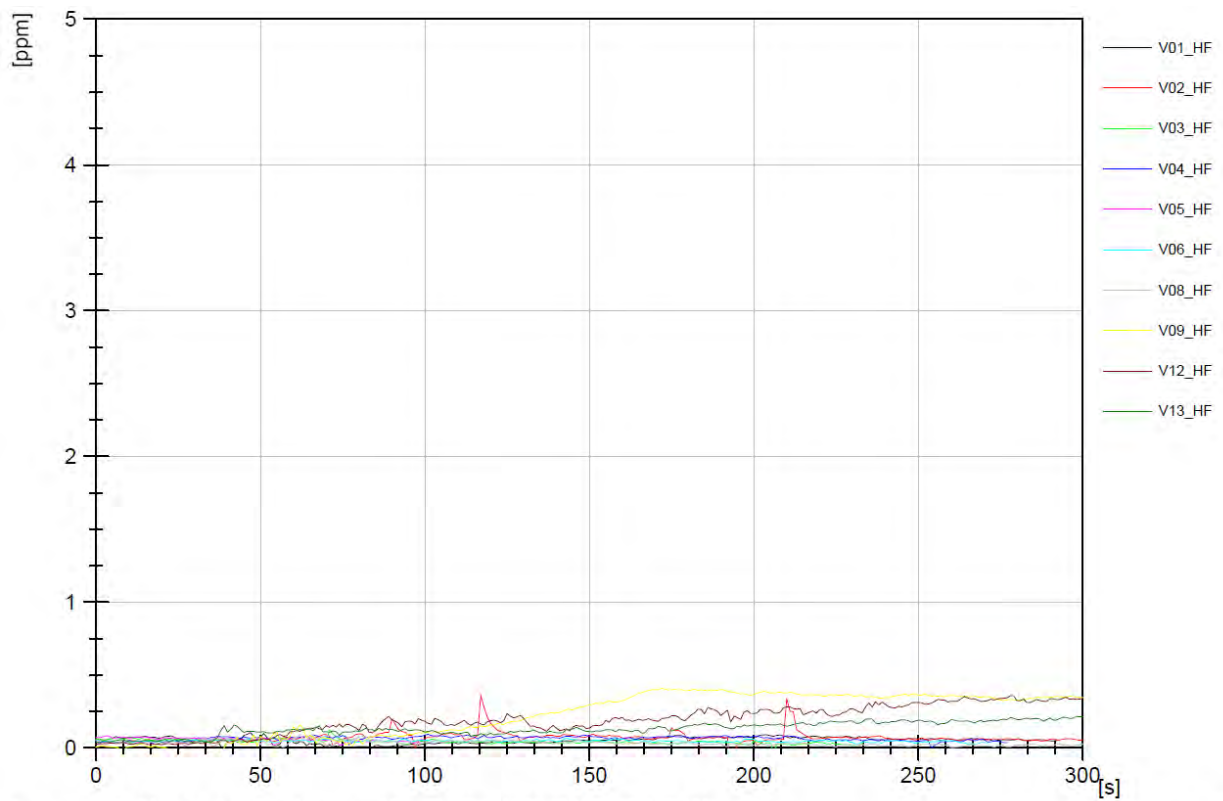
Abb. 1: Erstes vom KBA übergebenes Messblatt



Kunde: Kraftfahrt-Bundesamt Versuchsnr.: V07, V10, V11, V14, V15, V16, V17, V18, V19, V20, V21, V22
 Projekt: Risikoanalyse R1234yf Fahrzeug: Hyundai, Mercedes, Opel
 Beschreibung: Ausströmversuch Datensatz: alle_Stufe_3



Abb. 2: Zweites vom KBA übergebenes Messblatt



Kunde: Kraftfahrt-Bundesamt Versuchsnr.: V01, V02, V03, V04, V05, V06, V08, V09, V12, V13
 Projekt: Risikoanalyse R1234yf Fahrzeug: Hyundai, Mercedes, Opel, Subaru
 Beschreibung: Ausströmversuch Datensatz: alle_Stufe_1+2



Abb. 3: Drittes vom KBA übergebenes Messblatt

Tab. 2: Vom KBA übermittelte Maximalkonzentrationen in den einzelnen Versuchsreihen

Nr	HF-Messwert LaserGas III maximal/in ppm
V01	0,10360
V02	0,36170
V03	0,12080
V04	0,09220
V05	0,08180
V06	0,06900
V07	0,17540
V08	0,08680
V09	0,40760
V10	0,13650
V11	0,34550
V12	0,44560
V13	0,23290
V14	0,44340
V15	5364,98340
V16	2,40240
V17	3,57030
V18	3254,22120
V19	17,97360
V20	150,40690
V21	3,12280
V22	133,20400

Stufe 1
Stufe 2
Stufe 3