

HVG-Mitteilung Nr. 2004

Gibt es ein NiS-Risiko in Borosilicatgläsern ?

D. Stachel, Jena

Vortrag im Fachausschuß III der DGG am 24. Oktober 2001 in Würzburg

1. Problem

Der breiten Anwendung vorgespannter Borosilicat-Floatgläser in der Baubranche steht noch immer die Meinung entgegen, dass diese Gläser, genau wie die gebräuchlichen Kalk-Natron-Silicatgläser, Nickelsulfideinschlüsse enthalten könnten, die ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen und einen Heat-Soak-Test erforderlich machen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass sich Borosilicatgläser völlig anders als Kalk-Natron-Silicatgläser bezüglich dieser Problematik verhalten.

2. Ist die Bildung von Nickelsulfiden in Borosilicatgläsern möglich ?

Zur Bildung von Nickelsulfiden sind folgende Voraussetzungen notwendig:

- Anwesenheit von Nickel,
- Anwesenheit schwefelhaltiger Spezies und
- reduzierende Umgebung.

Während die Anwesenheit von Nickel in ppm-Mengen bzw. durch örtlichen Eintrag nicht auszuschließen ist, sind die beiden anderen Voraussetzungen nicht gegeben. Selbst wenn unter sehr verschärften Bedingungen versucht wird, die Nickelsulfidbildung herbeizuführen [1], gelingt dies in Borosilicatgläsern nicht, obwohl in schwefelgeläuterten Kalk-Natron-Silicatgläsern dessen Bildung spontan verläuft [2]. Die Gründe dafür sind thermodynamischer Natur. Aufgrund der negativen freien Bildungsenthalpie verläuft die Bildung von Nickelsulfid bei Anwesenheit von SO₂ bzw. SO₃ freiwillig,



obwohl unter den gegebenen Bedingungen das NiO die thermodynamisch stabile Spezies ist [3]. Die Nickeloxidation ist daher thermodynamisch als Konkurrenzreaktion bevorzugt:



Es wurde aber gefunden, dass das Nickelsulfid NiS₂ in schwefelgeläuterten Kalk-Natron-Silicatgläsern zunächst durch partielle Oxidation in NiS+Ni transformiert wird [4], bevor dessen Oxidation in NiO überhaupt stattfindet. Dies ist der Grund für die Anwesenheit des gefährlichen Nickelsulfids NiS, das durch den Heat-Soak-Test erkannt und ausgesondert werden muss.

Borosilicatglasschmelzen werden stets schwefelfrei geläutert. Sie enthalten daher keinen reaktionswirksamen Schwefel als SO₂ bzw. SO₃ in nennenswerten Mengen. Obwohl der Sauerstoffpartialdruck gemessene niedrige Werte ergab [1], liegt man in einem Bereich, wo die notwendigen Voraussetzungen zur Nickelsulfidbildung offensichtlich fehlen und die Nickeloxidation klare Priorität hat.

3. Was geschieht, wenn Nickelsulfide extern in Borosilicatglasschmelzen eingebracht werden?

Um dies genauer zu untersuchen, wurden Laborexperimente unter "verschärften" Bedingungen mit den Nickelsulfiden Ni_3S_2 (weil dessen Bildung in Kalk-Natron-Silicatgläsern immer zuerst erfolgt [5]) und NiS (weil dies die gefährliche Spezies ist) in Scherbensschmelzen der Borosilicatgläser 3.3 und 4.0 bei Temperaturen von 1350, 1450 oder 1550 °C und Expositionszeiten von 30 oder 60 Minuten im Kieselglastiegel im elektrisch beheizten Ofen durchgeführt. Die Präparation der Nickelsulfide erfolgte in einer evakuierten Kieselglasampulle aus den gut gemischten Pulvern der Elemente Schwefel und Nickel bei 750 °C (Ni_3S_2) bzw. 850 °C (NiS). Kugeln von 1...3 mm Durchmesser wurden durch Aufschmelzen von entsprechend dimensionierten Partikeln in einer KCl-Schmelze bei 1150 °C erhalten. Die Analyse ihres Gefüges und ihrer chemischen Zusammensetzung (mittels Raster-Elektronenmikroskop Zeiss DSM 940A und Mikrosonde Link exL 10) wurde jeweils vor und nach der Exposition in den Borosilicatglasschmelzen vorgenommen, ebenso die Wägung. Die Größe der eingesetzten Nickelsulfidkugeln betrug im Durchschnitt das 10...20-fache der real in Gläsern gefundenen, um die Vorgänge besser und eindeutig untersuchen und bewerten zu können.

4. Unterschiede zum Verhalten von Nickelsulfiden in Borosilicat- im Vergleich zu Kalk-Natron-Silicatgläsern nach der Temperatur-Zeit-Exposition

- Nach der Schmelzprozedur ist die Umgebung der Kügelchen meist grün gefärbt. Es handelt sich hierbei um NiO.
- Die Kügelchen sind mit dem Glas fest verhaftet und zeigen keinerlei Spannungen (Zwischenschicht aus NiO).
- Die Gefügeanalyse zeigt in jedem Fall (sowohl für ehemalige Ni_3S_2 - als auch NiS-Kügelchen) eine starke Mikroheterogenität durch in der Regel 3 Phasen (Bilder 1 und 2):
 1. reines Nickel in grobkristalliner Ausbildung,
 2. Nickelsulfid Ni_3S_2 + feinst verteiltes Nickel, so dass die "Matrixphase" die summarische Zusammensetzung $2\text{Ni}_3\text{S}$ (= Ni_3S_2 + 3 Ni) besitzt, und
 3. NiO in dendritischer Ausbildung.
- Bereits nach kurzen Expositionszeiten (z. B. 1 x 30 Minuten bei 1450 °C) unterscheidet sich das Gefüge ehemaliger Ni_3S_2 -Kügelchen erheblich von dem in Kalk-Natron-Silicatgläsern beobachteten: Die grobkristalline Ni-Phase tritt in wesentlich größeren Anteilen auf und die schwefelhaltige Phase nimmt stark ab.
- Die schwefelhaltige Phase ist niemals NiS, unbesehen von der Startzusammensetzung.
- Die parallel verlaufende Bildung von NiO in den Einschlüssen (in fester Form mit dendritischer Ausbildung) führt zu deren mechanischer Zerteilung in flüssigem Zustand. Die entstandenen Teilkügelchen sind Oxidationsprozessen aufgrund des günstigeren Oberfläche-Volumen-Verhältnisses besser zugänglich und lösen sich schneller in der Schmelze auf. Solches wurde in Kalk-Natron-Silicatglasschmelzen nie beobachtet.
- Die chemischen Umsetzungsgrade liegen für die Gesamtumsätze der Nickelsulfide in den Borosilicatgläsern über ca. 18 % (Expositionszeiten um 60 Minuten), bei Weißglas bei ca. 2 %, bei Braunglas bei < 1 % (Expositionszeiten hier jeweils insgesamt 90 Minuten bei 1450 °C [4]).

- Bezieht man die Umsätze auf die Nickelsulfidphase, ergibt sich folgendes Bild:

Borosilicatgläser:	> 85 %, meist > 95 %
Weißglas:	ca. 43 %
Braunglas:	ca. 36 %.

- Die geschätzten Zeiten bis zur völligen Auflösung der eingesetzten, großen Kugeln liegen bei ca. 4 Stunden, also wesentlich unter der realen Verweilzeit der Borosilicatglasschmelze in der Wanne.
- Die genaue Zusammensetzung der Borosilicatgläser hat auf diese Vorgänge keinen signifikanten Einfluss.

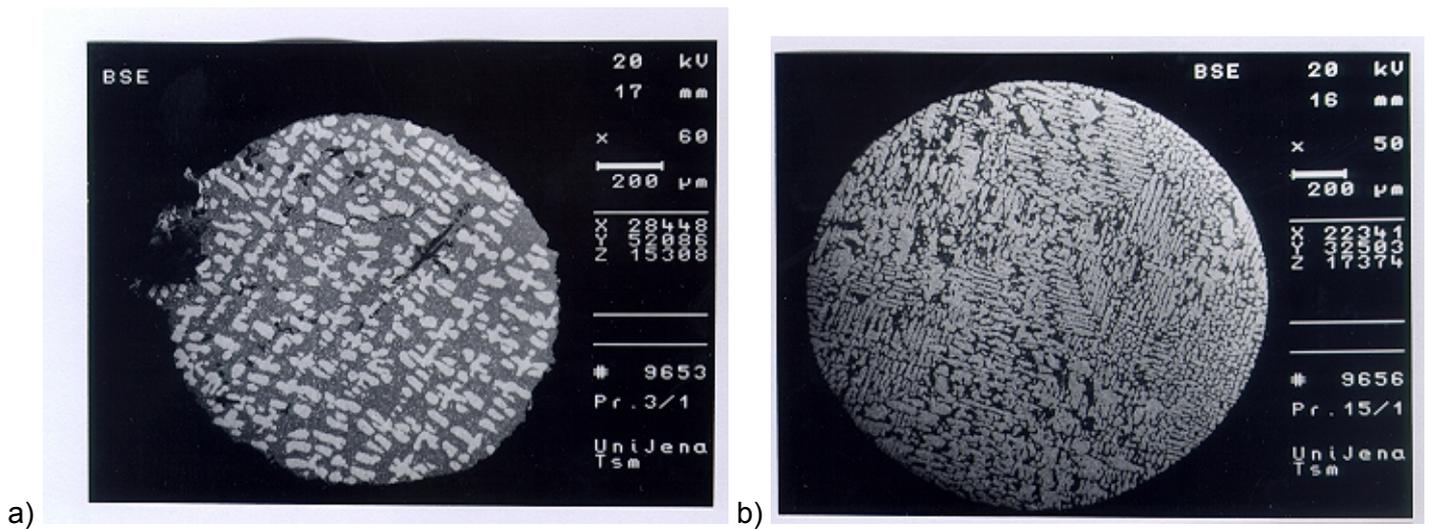


Bild 1: Gefüge ehemaliger NiS-Einschlüsse nach
 a) 1350°C/60 min (3/1) und
 b) 1550°C/60 min (15/1) jeweils in Borofloat 3.3

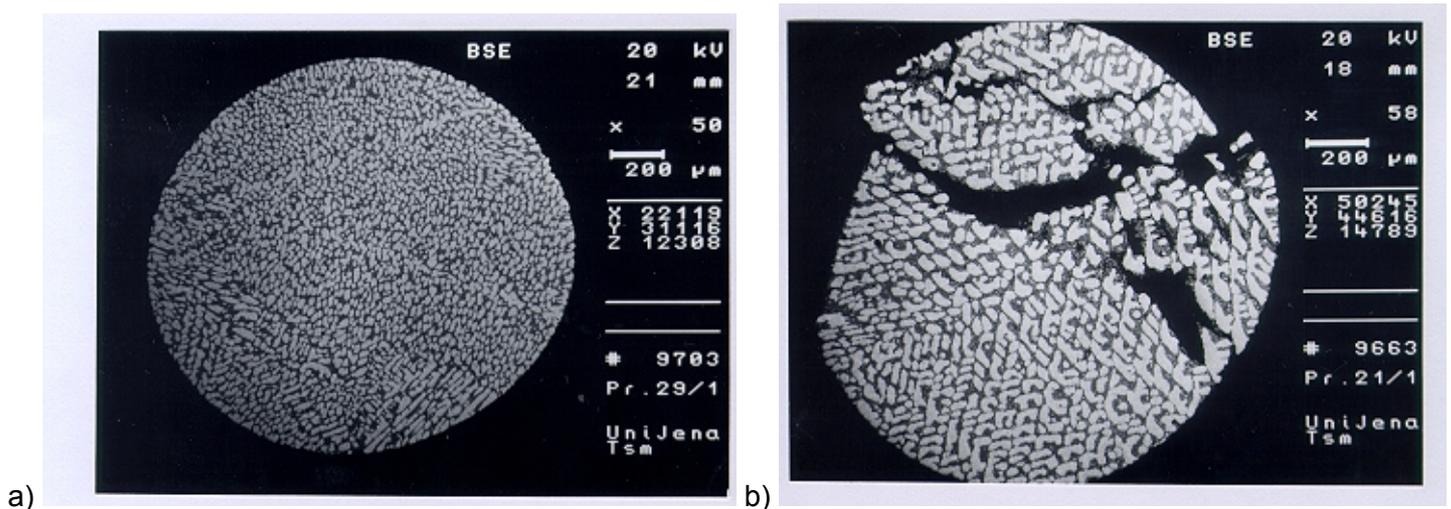


Bild 2: Gefüge ehemaliger Ni₃S₂-Einschlüsse nach
 a) 1450°C/60 min (29/1) und
 b) 1550°C/60 min (21/1) jeweils in Borofloat 4.0

5. Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass in Borosilicatgläsern kein NiS-Risiko besteht, weil:

- sich aufgrund fehlender Voraussetzungen keine Nickelsulfide bilden können
- möglicherweise extern eingeschleppte Partikel im Gegensatz zu Kalk-Natron-Silicatglasschmelzen andersartig und sehr schnell aufgelöst werden, ohne NiS zu bilden,
- die chemische Zusammensetzung möglicherweise extern eingeschleppter Nickelsulfidpartikel immer über $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{S}_2$ in der Bildung von NiO endet.

6. Literatur

- [1] Krauß, M.: Bildung von Nickelsulfiden in Borosilicatgläsern, Glastechnische Tagung, Ulm 2000
- [2] Braun, W.: Bildung von Nickelsulfidischen Einschlüssen in Glas, Diplomarbeit Jena, 1998
- [3] Kasper, A.: Stability of Nickel Sulfide Stones in Glass Melts, 6th Int. Conf. on Advances in Fusion and Processing of Glass, Ulm 2000, Proceedings 109-111
- [4] Stachel, D.: Nickel Sulphidic Inclusions with Heterogenous Structure, 6th Int. Conf. on Advances in Fusion and Processing of Glass, Ulm 2000, Proceedings 105-108
- [5] Knacke, Kubaschewski, Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances.
- [6] Kasper, A.; Bordeaux, F.; Duffrene, L.: Nickel sulphide: new results to optimise the heat soak test for tempered building glass. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 73 (2000) 130-142