

Sind die Bedingungen der Heißlagerung wirklich optimal?  
Neue Erkenntnisse zur Umwandlungskinetik des Nickelsulfids.

Andreas Kasper, Saint-Gobain Deutschland, Herzogenrath

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 21. Oktober 2001 in Würzburg

### Einleitung

Bei der theoretischen Berechnung der Vorgänge bei der Heißlagerung von ESG sind in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte erzielt worden. Unsere derzeitigen Forschungsanstrebungen zielen darauf, die noch offenen Fragen zu klären. Es ist unter anderem notwendig, zu wissen, wie die Nickelsulfideinschlüsse zusammengesetzt sind, die den Spontanbruch bekanntlich meist verursachen. Der erste Teil des Beitrags untersucht daher die Thermodynamik der Bildung von NiS im Glas, um einer theoretischen Basis der Heißlagerung näher zu kommen.

Der zweite Teil ist der statistischen Auswertung der Brüche bei der Heißlagerung gewidmet. Vorläufig (bis zur genauen Berechenbarkeit) kann nicht sicher gesagt werden, ob alle Scheiben, die bei der Heißlagerung durch Wärmeeinwirkung zerstört werden, auch bei Raumtemperatur spontan zerbrechen würden. Es ist aus heutiger Sicht wahrscheinlich, daß weit mehr Scheiben als notwendig bei der Heißlagerung zerbrechen. Daher ist die Abschätzung der Sicherheit der heißgelagerten Scheiben anhand der WEIBULL - Statistik eine sehr konservative Abschätzung. Das bedeutet im Umkehrschluß, daß die tatsächliche Sicherheit von ESG-H<sup>∇</sup>), das nach der prEN14179-1 hergestellt wurde, deutlich höher ist als die im vorliegenden Artikel vorgenommene Berechnung.

Das wesentlichste Ergebnis unserer statistischen "worst-case"- Auswertung ist, daß ESG-H nach einer Haltezeit von weniger als 4 Stunden die Anforderung der deutschen GruSiBau ("Grundlage zur Festlegung von Sicherheitsanforderungen für bauliche Anlagen") erfüllt, und zwar in jeder in Frage kommenden Abmessung. Die impliziten Anforderungen der DIN 18516 werden sogar schon nach rund 2 Stunden Haltezeit erreicht. Die in dieser DIN geforderte Haltezeit von 8 Stunden ist obsolet, weil durch den Übergang zur prEN14179-1 das gesamte Verfahren geändert, insbesondere Aufheizperiode und Glastemperatur genau kontrolliert werden, so daß die Haltezeit tatsächlich bei konstanter Temperatur durchgeführt wird und daher verkürzt werden muß.

Für die Zukunft muß daher angestrebt werden, die Haltezeit bei der Heißlagerung auf ein vernünftiges Maß zu verkürzen. Hierauf zielen unsere aktuellen Forschungsbemühungen. Die Heißlagerung muß in erster Linie eine hinreichende Sicherheit des Produkts ESG-H garantieren, um abzusichern, daß dieses ästhetisch sehr ansprechende Designelement den Architekten und Bauherren auf Dauer zur Verfügung steht. Andererseits darf die Heißlagerung aber technisch nicht aufwändiger sein als nötig, um die damit verbundenen laufenden Kosten und Investitionen zu optimieren.

### Warum bildet sich das NiS der 1:1- Zusammensetzung?

Zur korrekten wissenschaftlichen Erfassung der Spontanbruchproblematik gehören auch Kenntnisse über die Bildungsmechanismen der "Nickelsulfideinschlüsse", die im Glas Spontanbrüche hervorrufen. Jüngere eigene Untersuchungen<sup>[1]</sup> haben gezeigt, daß die realen Einschlüsse, die man im Glas auffindet, fast immer auch eine geringe Beimengung an Eisen enthalten.

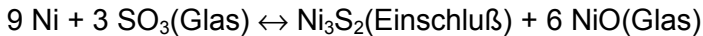
Thermodynamische Berechnungen und Laboruntersuchungen zeigen, wie die Einschlüsse sich in der Glasschmelze "entwickeln". Bringt man beispielsweise reines Nickel bei 1400°C ins Glas ein, so wird sich dieses unter Minimierung der Freien Enthalpie des Systems durch Reaktion mit dem in der Schmelze enthaltenen Sulfat letztlich zu in der Schmelze gelöstem NiO und SO<sub>2</sub>-Gas zersetzen:

---

<sup>∇</sup> ) ESG-H: Einscheibensicherheitsglas, das nach den qualifizierten Bestimmungen zur Durchführung der Heißlagerung gefertigt wurde, d.h. in einem überprüften Heißlagerungssofen, in dem u.a. die Glastemperatur gemessen wurde, wie in der prEN 14179-1 vorgeschrieben. Wir verwenden den Begriff im Folgenden auch auf Glas, das in der Vergangenheit nach den heutigen Vorgaben dieser Norm hergestellt wurde.



Hierbei sind jedoch Zwischenstufen möglich, die nach der OSTWALD'schen Stufenregel entstehen müssen und besonders dann makroskopisch in Erscheinung treten, wenn ihre Weiterreaktion auf einer dieser Reaktionsstufen gehemmt ist. Im Falle der NiS-Bildung im Glas besteht die Hemmung darin, daß die Bildung von SO<sub>2</sub>-Gas in der viskosen Schmelze, auf der spiegelglatten Oberfläche des Einschlusses, schwierig ist. Daher entstehen zunächst Sulfide, deren Bildung ohne Gasentwicklung möglich ist, z.B. nach

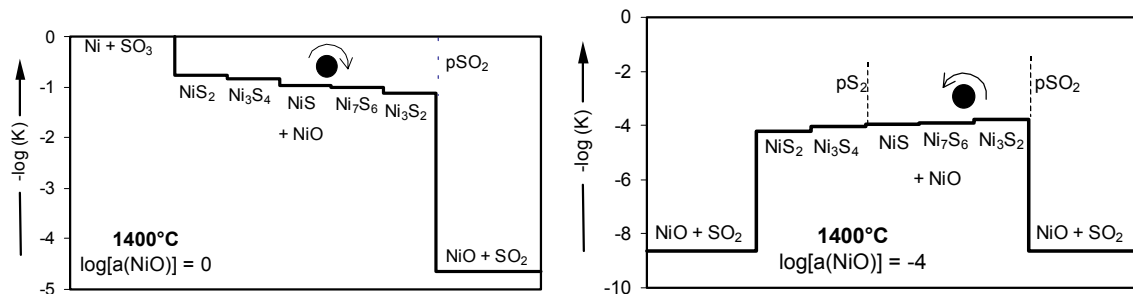


Prinzipiell könnten alle Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub>- Spezies entstehen. Welche davon im konkreten Fall tatsächlich am stabilsten ist, hängt von den Randbedingungen ab. Die wichtigste davon ist die NiO-Aktivität im umgebenden Glas. Qualitativ sind diese Reaktionen im zu betrachtenden Bereich der Glasschmelze von der Temperatur unabhängig. Abb.1 zeigt Rechenergebnisse für eine hohe Nickelaktivität im Glas (a<sub>Ni</sub>=1). Unter diesen Bedingungen ist Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> am stabilsten. Dieses Stadium wurde in der Literatur z.B. von STACHEL et al.[ii] tatsächlich in Versuchsschmelzen aufgefunden, denen zuvor NiS-Partikel zugesetzt worden waren.

**Abb.1 / 2:** Thermodynamisch berechnete Stabilität der verschiedenen Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub>- Spezies in einer Glasschmelze.

**Abb.1 (links):** unter der Randbedingung hoher NiO- Aktivität im Glas, bei 1400°C. Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> weist dann unter den Sulfiden die höchste Stabilität auf; die Zersetzung stoppt temporär wegen der Hemmung der SO<sub>2</sub>- Blasenbildung.

**Abb.2 (rechts):** unter der Randbedingung niedriger NiO- Aktivität im Glas. In Gegensatz zur Berechnung für Abb.1 weist jetzt NiS<sub>2</sub> unter den Sulfiden die höchste Stabilität auf. Bei Zusammensetzung NiS<sub>x</sub> mit x>1 "platzen" die Einschlüsse wegen ihres S<sub>2</sub> - Dampfdrucks.



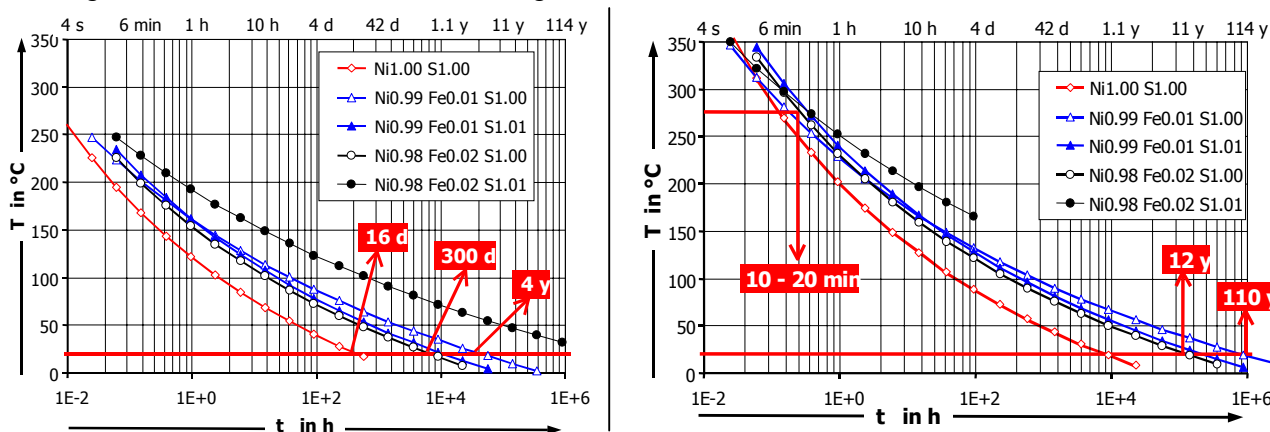
Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> im Glas sinkt jedoch im Lauf der weiteren Umsetzung die Aktivität des NiO in der Umgebung des Einschlusses. Die Folge davon ist, daß die Stabilitätsverhältnisse der Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub>- Spezies "kippen" (Abb.2). Jetzt ist NiS<sub>2</sub> stabiler; die Reaktion mit dem SO<sub>3</sub> des Glases muß daher in Richtung auf eine Erhöhung des Schwefelgehalts im Einschluß fortschreiten. Gleichzeitig steigt aber der Schwefeldampfdruck des Einschlusses aus einleuchtenden, ebenfalls thermodynamisch berechenbaren[iii] Gründen. Das Stadium "NiS" kann nicht überschritten werden, weil bei dieser stöchiometrischen Zusammensetzung und den in Frage kommenden Temperaturen der Dampfdruck den Atmosphärendruck übersteigt. Die Einschlüsse "platzen". Genau diesen Vorgang haben wir bei Laborschmelzen, bei denen eine relativ plötzliche Temperaturerhöhung vorgenommen wurde, auch tatsächlich experimentell beobachtet.

Hieraus ist insgesamt zu schließen, daß Spontanbruch verursachende Einschlüsse entweder die 1:1-Zusammensetzung aufweisen oder aber einen gewissen geringen Metallüberschuß enthalten müssen (z.B. NiS<sub>0,99</sub>). Die Umwandlungskinetik der in Frage kommenden (Grenz-)zusammensetzungen ist aber bisher kaum untersucht worden.

### Neue kinetische Messungen an synthetischen NiS- Proben

In unseren Laboratorien haben wir bisher eisenhaltige Spezies von im wesentlichen stöchiometrischer 1:1-Zusammensetzung unter modifizierten Bedingungen untersucht, um die "Aktivierung" des Probenmaterials durch das Aufmahlen auszuschließen. Die DSC- Messungen der  $\alpha \rightarrow \beta$  - Umwandlung nach der KISSINGER- Methode[iv] haben wir in vorhergehenden Veröffentlichungen [v] bereits beschrieben. Der Unterschied zur ursprünglichen Meßmethode besteht im wesentlichen darin, daß die Ergebnisse der neuen Meßserie nicht jedesmal an einer frischen Probe gewonnen wurden, sondern daß dieselbe Probe mehrfach über den Umwandlungspunkt in die  $\alpha$ - Phase hinaus (>390°C) aufgeheizt und schnellstmöglich abgekühlt wurde. Die Ergebnisse dieser zyklischen DSC-Messungen differieren tatsächlich etwas von den bisherigen. Sie weisen eine höhere Streuung auf, die Aktivierungsenergien sind im Schnitt höher. Sie erlauben erstmals die Vorhersage, daß die Spontanbrüche bei Raumtemperatur erst nach ca. 12 Monaten beginnen, und daß sie mehr als 100 Jahre anhalten (Abb.3).

**Abb.3:** Kinetische Berechnungen mit 30% Umwandlung (links) bzw. 99% Umwandlung (rechts) des NiS in die  $\beta$ -Phase erlauben die Vorhersagen, daß Spontanbrüche bei Raumtemperatur um ca. 1 Jahr verzögert beginnen, nach 100 Jahren noch nicht aufgehört haben und bei der Heißlagerung nach spätestens 20 Minuten bei 280°C aufhören. Die letzte dieser Voraussagen wird in der Praxis nicht bestätigt.



Auch die 1974 von MERKER(vi) erzielten Ergebnisse konnten erstmals rechnerisch nachvollzogen werden. Die Vorhersage, daß die Brüche bei der Heißlagerung nach spätestens 20 Minuten aufhören, bestätigt sich allerdings in der Praxis nicht. Im realen Fall treten auch nach mehr als zwei Stunden noch Glasbrüche auf.

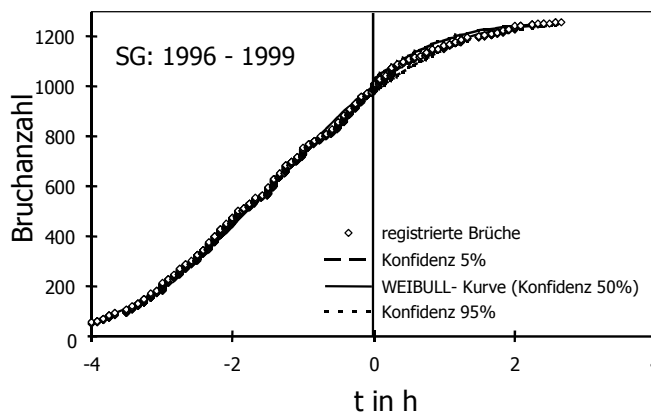
Im Rückschluß erscheint es wahrscheinlich, daß Einschlüsse, die bei der Heißlagerung die letzten Brüche verursachen, das Glas bei Raumtemperatur während seiner Lebensdauer nicht zerbrechen können.

### Ergebnisse aus der Praxis der Heißlagerung: Statistische Auswertungen

Die Vorsicht gebietet es zur Zeit, den praktischen Erfahrungen gegenüber theoretischen Berechnungen bei der Bemessung der Haltezeit der Heißlagerung den Vorrang zu geben. Nach dem oben gesagten ermittelt man dabei maximale Haltezeiten. Die tatsächliche Sicherheit des Glases ist höher als berechnet. Die Abschätzung ist konservativ, d.h. sie geht jeweils vom schlimmsten Fall aus. Der nach unserer Ansicht und dem derzeitigen Stand des Wissens beste Weg einer "Worst-Case"-Abschätzung ist die Interpretation der vorliegenden Datenbasis durch die WEIBULL- Funktion

" $f_{\text{WEIBULL}}(t)$ ", die sich aus tatsächlich bei der Heißlagerung beobachteten Brüchen ableiten läßt (Abb.4)[vii]. Im Zeitraum, der der Gewinnung dieser Datenbasis zugrunde liegt, wurden bei dem betreffenden Hersteller insgesamt rund 10'000 t ESG-H hergestellt, ohne daß ein einziger Spontanbruch reklamiert worden wäre. Es ist zu bemerken, daß die angewendeten Bedingungen den in prEN14179-1 vorgeschriebenen Bedingungen entsprechen.

**Abb. 4:** Brüche bei der Heißlagerung als Funktion der Zeit.  
Mittlere Aufheizzeit ca. 4 Stunden (1 K/min), 1258 erfaßte Brüche.



Die ermittelte WEIBULL - Funktion wird mit der gesamten Bruchhäufigkeit  $M_{\text{total}}$  bei der Heißlagerung in mathematischen Zusammenhang gebracht.  $M_{\text{total}}$  beträgt 6 t je Bruch, konservativ abgeschätzt aus den bisher vorliegenden Daten von rund 32'000 t heißgelagertem Glas, vgl. Tab.1. Aus dieser Verknüpfung lassen sich ebenfalls konservative Aussagen über die Sicherheit des Glases nach der Heißlagerung (ESG-H nach prEN 14179-1) ableiten. Wir gehen dabei von den folgenden Formeln aus.

**Tab.1:** Bruchstatistik in verschiedenen Heißlagerungsöfen, mit Glas von verschiedenen Produktionsstandorten. Als Rechenwert wird konservativ abgeschätzt, daß bei der Heißlagerung je 6 t Glas ein Bruch erfolgt ( $M_{\text{total}} = 6 \text{ t} / \text{Bruch}$ ).

	getestet (t)	Brüche	t / Bruch
A91-00	13569	874	15.5
B93-99	17317	2662	6.5
C	688	108	6.4
D	241	46	5.2
E	539	14	38.5
<b>Gesamt</b>	<b>32354</b>	<b>3704</b>	<b>8.7</b>

### Bruchwahrscheinlichkeit: die Anforderungen der GruSiBau werden von ESG-H eingehalten

Für eine einzelne ESG-H - Scheibe gegebener Dicke und Abmessung hängt die Bruchwahrscheinlichkeit  $W_1$  während ihrer Lebensdauer  $L$  nur von ihrer Masse  $M_1$  im Verhältnis zu  $M_{\text{total}}$  und der Haltezeit  $t$  bei der Heißlagerung ab nach

$$W_1 = M_1 / M_{\text{total}} * (1 - f_{\text{WEIBULL}}(t)) / L$$

Es ergeben sich in Abhängigkeit von der Haltezeit  $t$  bei der Heißlagerung die in Abb.5 wiedergegebenen Funktionen. Für eine geschätzte Lebensdauer von 50 Jahren liegt demzufolge die maximale jährliche Bruchwahrscheinlichkeit einer Einzelscheibe je nach Größe und Gewicht zwischen etwa 1 und 22 pro 1 Million, wenn die Haltezeit bei der Heißlagerung 2 Stunden beträgt. Verlängert man die Haltezeit auf 4 Stunden, liegt die maximale Bruchwahrscheinlichkeit für alle in Frage kommenden

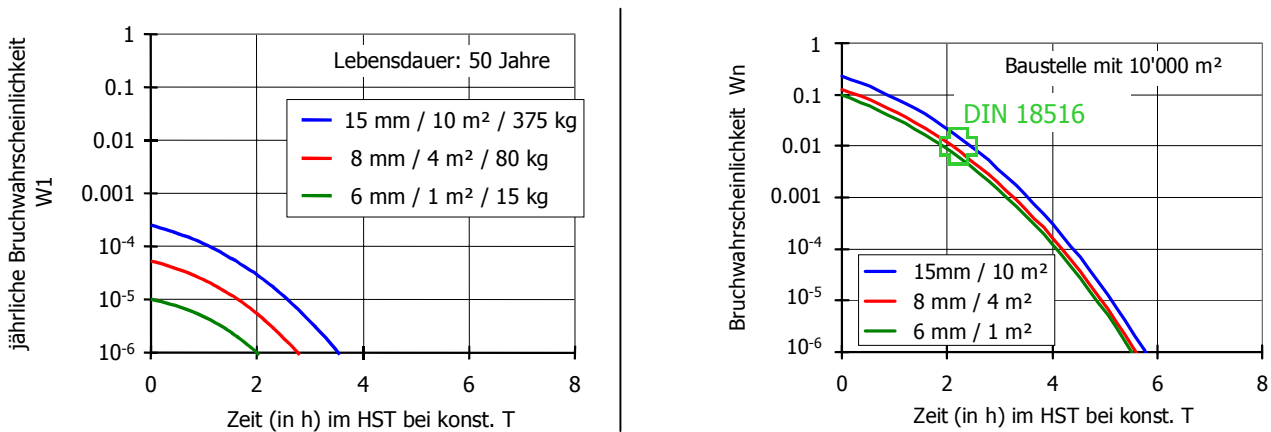
Scheibengrößen sicher unter  $10^{-6}$ . Das bedeutet, daß selbst bei der hier vorgenommenen konservativen, d.h. den schlimmsten Fall annehmenden Abschätzung die Anforderung der GruSiBau ("Grundlagen zur Festlegung von Sicherheitsanforderungen für bauliche Anlagen") erfüllt werden.

**Abb.5 (links):** Abhängigkeit der Bruchwahrscheinlichkeit  $W_1$  einer Einzelscheibe gegebener Abmaße von der Haltezeit bei der Heißlagerung. Nach 2h00 liegt diese je nach Scheibengröße zwischen 1 und 22 ppm.

Die Anforderung der GruSiBau ist  $10^{-6}$ . Diese wird, je nach Scheibenabmessung, nach 2 bis  $3\frac{1}{2}$  Stunden erreicht.

**Abb.6 (rechts):** Jährliche Wahrscheinlichkeit  $W_n$ , auf einer Baustelle mit 10000 m<sup>2</sup> ESG-H einen Bruch oder mehr zu haben. Sie liegt nach 2h00 Haltezeit je nach Scheibendimension bei etwa 1 - 2%

(= 0,01... 0,02 in der Grafik). Die in der DIN 18516 implizierte Bruchwahrscheinlichkeit (<1 Bruch / 400 t während der gesamten Lebensdauer) wird bereits nach 2h05 erreicht.



Umgekehrt ist die Wahrscheinlichkeit, daß die betrachtete Scheibe im betrachteten Jahr heil bleibt:  $(1 - W_1)$ , da es ja nur zwei Möglichkeiten gibt: entweder sie bricht, oder eben nicht. Betrachtet man n Scheiben, verändert sich diese Wahrscheinlichkeit nach den Gesetzen der Statistik potenziell nach  $(1 - W_1)^n$ .

Für eine ganze Baustelle mit (vereinfachend angenommen) n gleichen Scheiben der entsprechenden Abmessungen berechnet man daher nach

$$W_n = 1 - (1 - W_1)^n$$

die maximale Wahrscheinlichkeit  $W_n$ , daß sich auf der Baustelle in dem betrachteten Jahr ein Bruch ereignet.

Die in der DIN 18516[viii] implizierte maximale Bruchhäufigkeit auf einer Baustelle von 10'000m<sup>2</sup> (mit 8-mm-Glas) beträgt 0,5% (d.h.: < 1 Bruch in 400 t ESG-H während der gesamten Lebensdauer). Diese Sicherheit wird bei der Heißlagerung nach den der Abb.6 zugrunde liegenden Berechnungen für den schlimmsten Fall bereits nach 2 Stunden 05 Minuten erreicht.

Die DIN18516-4 schreibt für die Heißlagerung eine Haltezeit von 8 Stunden vor. Beim Übergang auf die prEN14179-1 muß diese Haltezeit verkürzt werden, weil das gesamte Verfahren geändert wurde. Die DIN geht auf die Aufheizperiode gar nicht ein. Der Beginn der Haltezeit wird willkürlich auf den Zeitpunkt gelegt, zu dem das Thermoelement der Ofensteuerung (dieses befindet sich in der Luft, nicht auf dem Glas) die Solltemperatur erreicht. Es ist durch Messungen belegt[i], daß zu diesem Zeitpunkt das Glas die Solltemperatur noch lange nicht erreicht hat. Die prEN schreibt eine Kalibrierung der Öfen vor, durch die bei verschiedenen Beladungen festgestellt wird, wie lange die

letzte Glasscheibe braucht, um die Haltetemperatur zu erreichen. Dadurch ist im Prozeß - im Gegensatz zur DIN - sichergestellt, daß das Glas tatsächlich während der gesamten Haltezeit "auf Temperatur" war. Im Vergleich der beiden Normen wird offensichtlich, daß der gesamte Prozeß nach der prEN wesentlich besser beherrscht wird, und daß bei der Anwendung der prEN die Aufheizperiode für alle Gläser tatsächlich abgeschlossen ist, wenn die Haltezeit beginnt. Es kann daher nicht mehr vorkommen, daß Gläser um Stunden "nachhinken" oder gar die vorgeschriebene Temperatur überhaupt nicht erreichen, wie dies im Fall der Anwendung der DIN - ohne jegliche Kontrolle der Glasktemperaturen - möglich ist. Die "Haltezeit" unter den definierten Bedingungen der prEN und die "Haltezeit" im Sinne der DIN sind gänzlich verschieden, und es ist offensichtlich, daß für gleiche Sicherheit des Glases die Haltezeit unter den Bedingungen der prEN deutlich kürzer ist.

Wie bereits erwähnt, genügen für die Haltezeit unter den Bedingungen der prEN14179-1 nach den Laboruntersuchungen ca. 20 Minuten; nach der WEIBULL - Auswertung der Bruchstatistiken (für den schlimmsten Fall) sind rund 2 Stunden ausreichend.

Die vom DIBT (Deutsches Institut für Bautechnik in Berlin) aktuell vorgeschlagene Haltezeit von 8 Stunden scheint auf diesem Hintergrund weit zu hoch gegriffen, zumal für Glasbruch an Gebäuden auch andere Gründe als Spontanbrüche durch Nickelsulfid (durch falschen Einbau, z.B. unter Zwängung, durch Fehler bei der Handhabung, z.B. Anecken oder andere Transportschäden, durch Vandalismus,...) in Frage kommen, die durch die Heißlagerung in keiner Weise beeinflussbar sind.

Glas muß, wie jeder andere Baustoff, entsprechend seinen Eigenschaften sachgerecht gehandhabt werden; dann, und nur dann, ist es sicher. Die richtig durchgeführte Heißlagerung trägt hierzu entscheidend bei.

#### Literatur:

- [i] **KASPER, A., BORDEAUX, F.:** Nickel sulphide: New Results to Optimise the Heat Soak Test for Tempered Building Glasses. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73(2000)No.5 pp.130-142
- [ii] **STACHEL, D.:** Nickel sulphidic inclusions with heterogeneous structure. 6th international Conference "Advances in Fusion and Processing of Glass"Ulm, may 2000, "Abstracts" pp. 105-107
- [iii] **SHARMA, R. C., CHANG, Y.A.:** Thermodynamics and phase relationships of transition metal-sulfur systems: IV. Thermodynamic properties of the Ni-S liquid phase and the calculation of the NiS phase diagram. *Metallurgical Transactions B*, 11B(1980) pp.139-146
- [iv] **KISSINGER, H.E.:** Variation of peak temperature with heating rate in DTA. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 57(1956)No.2712, pp.217-221
- [v] **BORDEAUX, F., KASPER, A.:** Optimised HST to eliminate dangerous NiS stones in heat strengtehend and tempere glass. Proceedings of the ESG annual meeting "Fundamentals of glass science and technology" in Vaxjö, Schweden (June 11, 1997), pp.255-264
- [vi] **MERKER, L.:** Zum Verhalten des Nickelsulfids im Glas. *Glastech. Ber.* 47(1974)H.6, 116-121
- [vii] **KASPER, A.:** Auswertemethoden für Ergebnisse des Heat Soak Tests zur Lösung der Nickelsulfidproblematik in vorgespanntem Glas. Vortrag bei der 73. Glastechnischen Tagung 1999 in Halle (Saale); Kurzreferate (Vorträge) p.196
- [viii] **DIN 18516-T4:** Deutsche Norm: Außenwandbekleidungen, hinterlüftet, Berlin: DIN (1990), p.2