

HVG-Mitteilung Nr. 2143

Neue Erkenntnisse zur Sicherheit des Heißlagerungstests nach EN14179-1 für vorgespanntes Glas (ESG-H)

O. Yousfi, INPG, University of Grenoble
A. Kasper, Saint-Gobain Sekurit Deutschland, Herzogenrath

Vortrag im Fachausschuss II der am 06.10.2009 in Würzburg

Nickelsulfideinschlüsse (NiSE) sind seit langem dafür bekannt, Spontanbrüche bei vorgespannten Glasscheiben zu verursachen. Um diesem Phänomen sicher vorzubeugen, wurde die europäische Norm EN14179-1 entwickelt, die (als prEN) seit 2002, formal seit 2006 in Kraft ist. Diese Norm schreibt vor, dass das vorgespannte Glas auf $(290 \pm 10)^\circ\text{C}$ erhitzt und diese Temperatur mindestens 2 Stunden konstant gehalten werden muss. Dieser Prozess reduziert die Spontanbruchwahrscheinlichkeit um ein Vielfaches, so dass das behandelte Glas als sicher gilt und in Fassaden eingebaut werden darf. Die Effizienz des genormten HST (bezogen auf die im HST potenziell auftretenden Brüche) wurde auf mindestens 98.5% ermittelt^[1], wobei diese Abschätzung als sehr konservativ angesehen werden muss, da im HST deutlich mehr Scheiben zerbrechen als in der Lebenszeit des Glases bei Gebrauchstemperatur^[2].

Japanische Wissenschaftler haben schon in den Jahren 2001 und 2003 bei den „Glass Processing Days“ in Finnland Diskussionsbeiträge veröffentlicht, nach denen die HST - Temperatur zu hoch sein könnte. Auch wir wollten wissen, ob die Bedingungen des HST verbessert werden könnten, um seine Sicherheit zu verbessern.

Folglich wurde die für die Spontanbrüche verantwortliche „allotrope“ Phasentransformation des NiS im Rahmen einer Doktorarbeit noch einmal mit neuen Methoden wissenschaftlich untersucht.

Synthetisch hergestellte Proben enthielten verschiedene Schwefelanteile (verschiedene „Stöchiometrie“) sowie geringe Eisenanteile, da diese in natürlichen Einschlüssen im Glas ebenfalls gefunden worden waren. Sie wurden im Labor des INPG mit Elektronenmikroskopie (REM, TEM), Differentialthermoanalyse (DSC) und unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. So konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Transformationsmechanismen auftreten, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben und der Temperatur.

Proben mit nahstöchiometrischer Zusammensetzung (ca. 50 at.-% (Ni+Fe) / 50 at.-% S) wandeln sich schnell und bei allen Temperaturen bis $>300^\circ$ in die Tieftemperaturmodifikation (β -NiS) um. Wie auch aus früheren Veröffentlichungen zahlreicher Autoren bekannt, verlangsamt sich diese Umwandlung mit zunehmendem Schwefelanteil. Die vorliegenden Untersuchungen konnten zum ersten Mal exakt belegen, warum das so ist. Die Ergebnisse sind in Abb.1 und Tab.1 schematisch dargestellt.

Demnach haben bei nahstöchiometrischer Zusammensetzung α - und β -NiS denselben Schwefelgehalt von ca. 50 at.-%. Zur Umwandlung ist keine Diffusion notwendig.

⁽¹⁾ KASPER, A.: New measurements of NiS transformation kinetics to better understand the HST breakage data. Proceedings of the Glass Processing Days 2001, ISBN 952-91-3526-2. Tampere, Finland, June 2001, pp.87-90. Conference speech, session 10. http://www.glassfiles.com/library/lib_article.html?id=23

⁽²⁾ KASPER, A.: Sind die Bedingungen des Heißlagerungstests wirklich optimal? Neue Erkenntnisse zur Umwandlungskinetik des Nickelsulfids. Vortrag vor dem Fachausschuß III der DGG am 24. Oktober 2001 in Würzburg. Sitzungsprotokoll pp.6-7 + Anhang. HVG-Mitteilung Nr. 2005 (Dez.2001). Kurzfassung in DGG-Journal 1(2002)n°2 p28

System	Phasen-Morphologie	T (°C)	Schwefelanteil	Schwefelanteil	Bildung von Ni ₃ S ₄
			im α-NiS in at.-%	im β-NiS in at.-%	
NiS	Globular	300	49.97±0.09	50.09 ±0.09	nein
	Lamellar	200	50.9 ±0.14	50.04 ±0.07	ja
		260	50.75±0.08	50.07±0.13	
	Block	300	51.46 ±0.37 50.63±0.15	50.19 ±0.16	nein

Tab.1: Übersicht der wichtigsten Umwandlungsvorgänge bei unterschiedlicher Stöchiometrie des α-NiS.

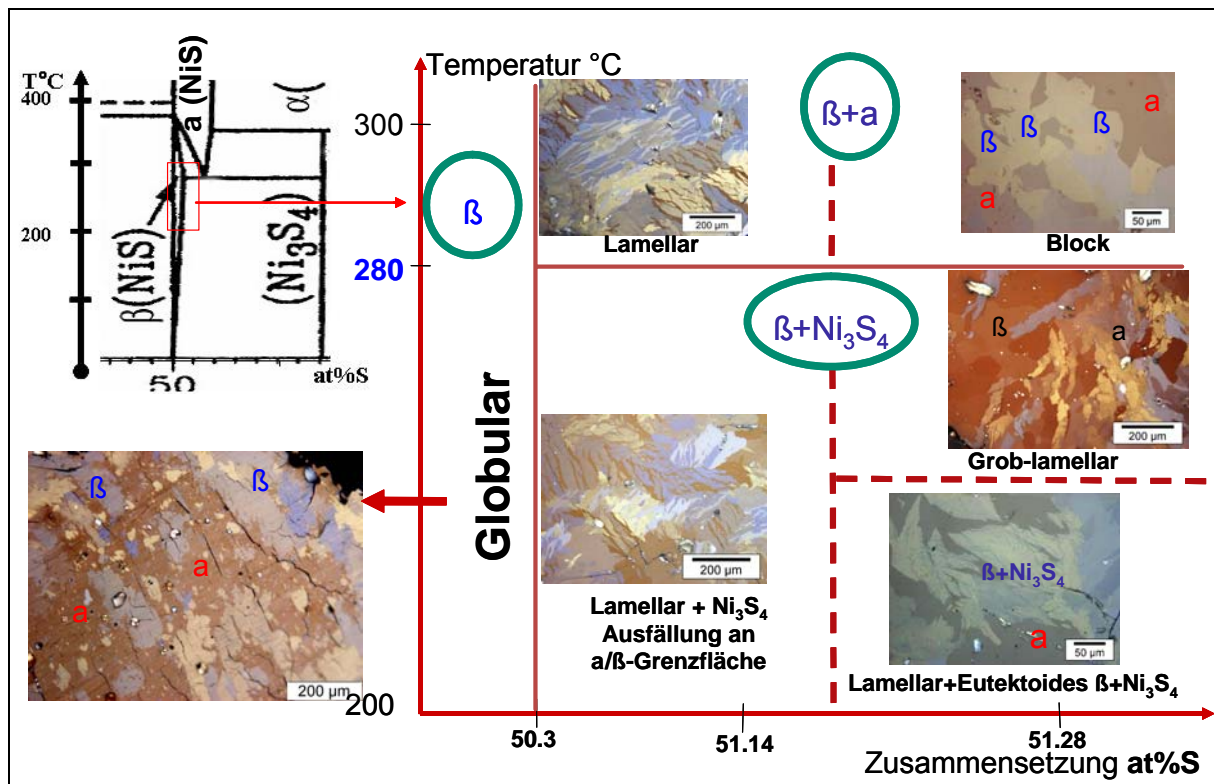


Abb.1: Auszug aus dem Phasendiagramm Ni-S im Bereich der 1:1-Zusammensetzung, und damit zusammenhängende Veränderung von Morphologie und Zusammensetzung des bei der allotropen Phasentransformation gebildeten Tieftemperaturmodifikation (β-NiS), z.T. mit Ausscheidung von Ni₃S₄ (Polydymit) an den Kristallgrenzen.

Bei Schwefelüberschuss im α-NiS dagegen wird die allotrope Transformation temperaturabhängig.

Bei T < 280°C findet man in der β-Phase ebenfalls eine nahstöchiometrische Zusammensetzung. Der überschüssige Schwefel wird in eine neu gebildete Phase der Zusammensetzung Ni₃S₄ „ausgelagert“ (mineralogische Bezeichnung: Polydymit). Gleichzeitig verändert sich auch das Aussehen der β-Phase, es zeigt sich eine deutliche Lamellenstruktur. Die Bildung

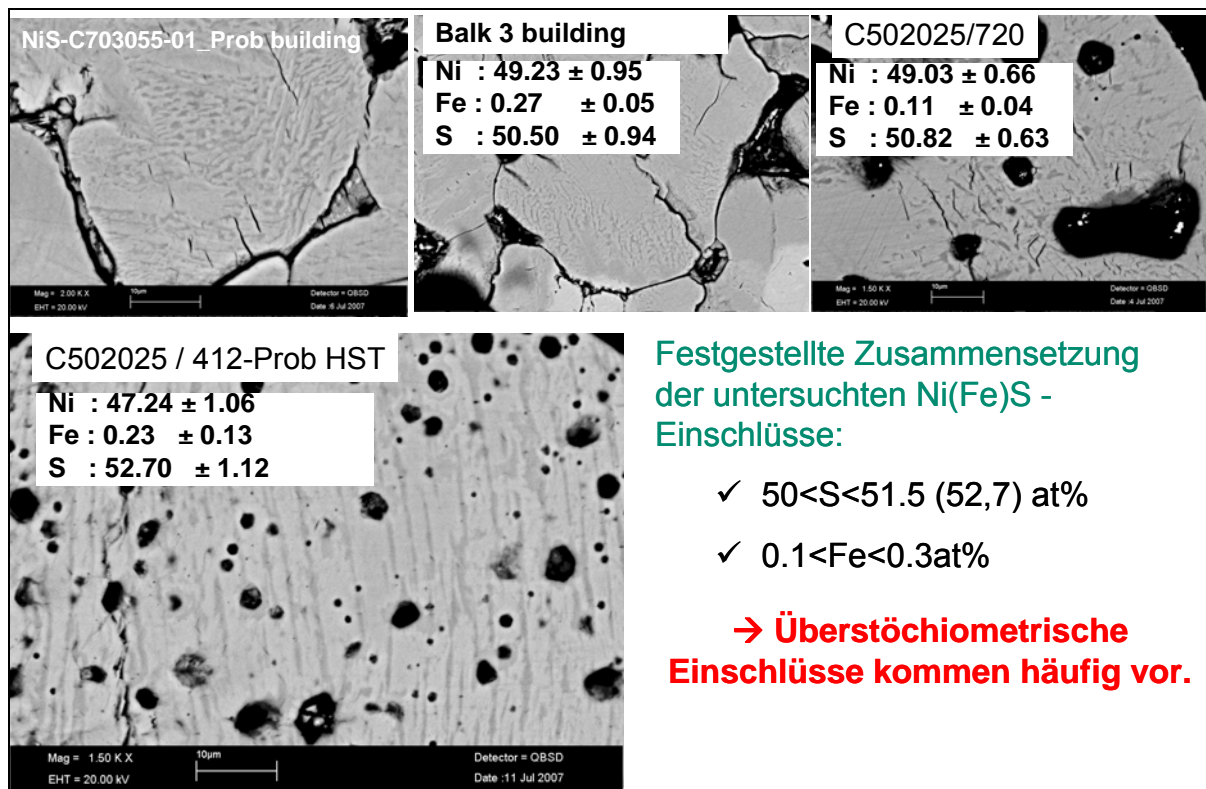


Abb.2 : Einige der untersuchten Glaseinschlüsse mit deren EDX-Analysen.
 Hier: nur Proben, bei denen Überstöchiometrie festgestellt wurde.

der neuen Phase erfolgt durch Diffusion und benötigt daher mehr Zeit, die Transformation verlangsamt sich mit zunehmendem Schwefelanteil immer mehr, aber nach hinreichend langer Zeit ist sie (bei $T < 280^\circ\text{C}$) in jedem Fall vollständig.

Bei $T > 280^\circ\text{C}$ dagegen bildet sich kein Ni_3S_4 , wie auch aus dem Phasendiagramm hervorgeht. Vielmehr bildet sich ein Gleichgewicht zwischen eutektoidem $\beta\text{-NiS}$ und schwefelgesättigtem $\alpha\text{-NiS}$ aus. Die Transformation beginnt scheinbar normal, aber sobald im Gleichgewicht der vorhandene Schwefelüberschuss entsprechend verteilt ist, bleiben die Anteile der beiden Phasen unverändert. Folglich ist die Transformation in diesem Temperaturbereich grundsätzlich unvollständig. Kühlt man die Probe anschließend auf Raumtemperatur ab, schreitet die Transformation langsam fort und vervollständigt sich.

Dasselbe wird mit NiSE aus dem derzeitigen HST (Haltetemperatur $280 \dots 300^\circ\text{C}$) geschehen, vorausgesetzt, solche überstöchiometrischen Zusammensetzungen kommen in der Realität überhaupt vor. Um dies zu belegen, wurden reale „natürliche“ Einschlüsse, die sich im Floatglas gebildet und zu Spontanbrüchen geführt hatten, analysiert.

Es zeigte sich, dass die überwiegende Zahl (ca. $\frac{2}{3}$) der untersuchten Einschlüsse eine nahstöchiometrische Zusammensetzung aufweist und (transformiert) dem globularen Kristalltypus zuzuordnen ist. Etliche Einschlüsse zeigten aber eindeutig Zonen mit lamellaren Struktur, die auf eine überstöchiometrische Zusammensetzung schließen lässt. Da alle diese Einschlüsse seit Jahren bei Raumtemperatur aufbewahrt worden waren, konnte nicht nachvollzogen werden, ob sich die entsprechenden Strukturen im HST oder erst später gebildet hatten. Auch bei einem Teil der Proben von Spontanbrüchen am Gebäude ließen sich die lamellaren Strukturen nachweisen, und die Globalzusammensetzung dieser Einschlüsse ist eindeutig überstöchiometrisch.

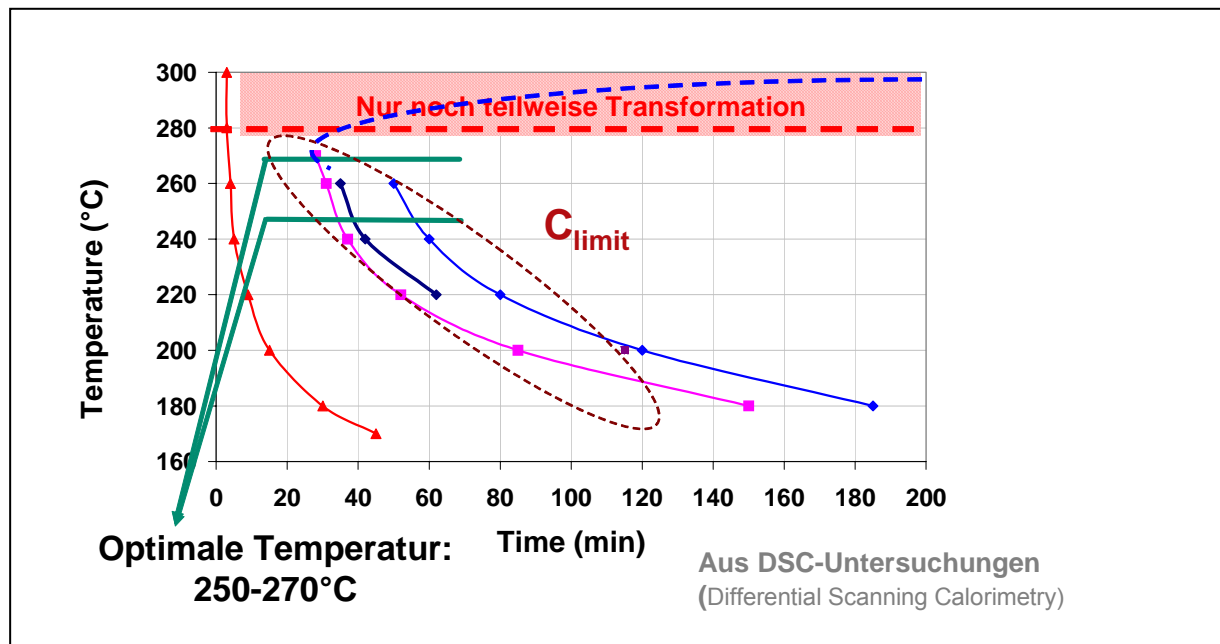


Abb. 3: TTT (Time Temperature Transformation) Diagramm: verschiedene Temperaturen, verschiedene Zusammensetzungen. Gestrichelt/blau: Andeutung, dass bei Temperaturerhöhung die Transformation stark verlangsamt wird und unvollständig bleibt.

Es muss gefolgert werden, dass mit dem Auftreten von entsprechend überstöchiometrischen NiSE im Floatglas gerechnet werden muss, und dass dieser Tatsache bei der Parametrierung des HST Rechnung getragen werden muss.

Weitere Untersuchungen bezogen sich auf die notwendige Dauer des HST. Auf der Basis von DSC-Untersuchungen wurde ein TTT-Diagramme (Time – Temperature – Transformation) aufgezeichnet, bei denen sowohl die Zusammensetzung der Proben als auch die Temperatur der Probenbehandlung variiert und die zugehörige Dauer zur 90%-Transformation gemessen wurde (Abb.3). Man erhält die typischen und bekannten „C-Kurven“, deren oberer Ast im vorliegenden Fall wegen der prinzipiell unvollständigen Umwandlung nur gestrichelt angedeutet werden kann. Offenbar ist die Transformation des überstöchiometrischen NiS im Bereich knapp unter 280°C am schnellsten, wobei ein geringer Temperaturunterschied (z.B. der Schritt von 260°C auf 270°C) kaum noch einen Einfluss hat; hier befindet man sich im senkrechten Abschnitt der C-Kurve.

Für das nahstöchiometrische NiS spielt die Temperaturdifferenz gar keine Rolle, da es sich sowieso bedeutend schneller umwandelt als das überstöchiometrische. Die betreffenden Scheiben zerbrechen schon in der Aufheizphase des HST (nachgewiesen: über 70%^[3]).

Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse zeigen eindeutig, dass die Haltetemperatur des HST nach EN14179-1 zu hoch ist. Das führt dazu, dass in seltenen Fällen (weniger als 1 auf

⁽³⁾ 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
KASPER, A.: Nickel sulphide: Supplementary statistical data of the heat soak test. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73(2000)no.11 pp.356-360

400 t Glas) kritische NiSE diesen HST überleben und später zum Spontanbruch führen können.

Folglich sollten die Parameter des HST in der EN14179-1 verändert werden. Wir schlagen vor, die Temperatur auf 270°C zu begrenzen. Die Haltezeit muss trotzdem nicht verlängert werden, denn die Umwandlung der entscheidenden „langsamen“ NiSE geht ja unter den veränderten Bedingungen schneller vonstatten als bisher. Daher sollte eher eine Verkürzung in Erwägung gezogen werden.

Die angeregte Änderung der HST-Parameter würde die bereits sehr hohe Sicherheit des ESG-H weiter erhöhen. Als unbeabsichtigter, aber umweltschonender Nebeneffekt vermindert sich der Energiebedarf des HST um ca. 5%.