

Ein lösbares Problem:

Nickelsulfid im vorgespannten Glas

Dr. Andreas Kasper

Der nachstehende Artikel beschreibt in kurzer und allgemeinverständlicher Form das Problem des Spontanbruchs bei vorgespannten Einscheibensicherheitsgläsern (ESG). Er zeigt auf, daß ESG nach Durchlaufen des Heißlagerungstests nach DIN 18 516, sachgemäß angewendet und sorgfältig kontrolliert, unter Zugrundelegung moderner Sicherheitsstandards ohne Probleme in Fassaden eingesetzt werden können. Gewissenhaft hergestellt und montiert, ist ESG heute nicht nur ästhetisch sehr ansprechend, sondern auch sicher.

Das Problem des Spontanbruchs bei ESG ist bereits seit Ende der fünfziger Jahre bekannt. Damals stellte sich heraus, daß in Fassaden eingebaute ESG, d. h. thermisch vorgespannte, üblicherweise mehr als 6 mm dicke Scheiben, gelegentlich scheinbar spontan zerbrachen. Die Suche nach der Ursache war schnell erfolgreich: Es zeigte sich, daß unscheinbare, nur ca. 0,2 mm messende, kugelförmige Einschlüsse des Minerals Nickelsulfid¹, die in fast allen Bruchzentren (Bild 1) zu finden waren, offensichtlich bruchauslösend gewirkt hatten. Alle Glashersteller versuchten daraufhin, die Ursache der Nickelsulfidbildung zu finden und zu beseitigen, indem man beispielsweise alle nickelhaltigen Werkstoffe aus dem Bereich der Glasgemengebereitung strikt verbannte. Auch der damals fast ausschließlich verwendete Brennstoff Schweröl, der ca. 10–20 mg/kg Nickel enthält, wurde (wie wir heute wissen, zu Unrecht) als Nickelsulfidquelle verdächtigt und größtenteils durch den Brennstoff Erdgas ersetzt. Insgesamt waren die ergriffenen Maßnahmen recht erfolgreich, denn die Zahl der Spontanbrüche wurde erheblich vermindert, wenn auch eine völlige Sicherheit nicht erreicht werden konnte. Daher

wurde parallel zur Ursachenvermeidung ein Prüfverfahren für sicherheitsrelevante ESG-Verglasungen eingeführt, in Deutschland beispielsweise durch die DIN 18 516, um das verbleibende Risiko auf ein Minimum zu reduzieren. Die darin in sieben (!) Zeilen beschriebene sogenannte Heißlagerungsprüfung wird im internationalen Fachjargon meist als Heat-Soak-Test, abgekürzt HST, bezeichnet. Die Intention der DIN 18 516 war, daß bei einer Fassadengröße von 20 000 m² und einer Glasdicke von 8 mm (d. h. bei einer Glasmasse von 400 t) möglichst nicht mehr als ein Spontanbruch auftreten sollte.

Sicherheitsimage des Glases leidet

Trotzdem ist das Problem aktuell geblieben: auch heute noch brechen vorgespannte Glasscheiben gelegentlich „spontan“, nachdem sie in Glasfassaden eingebaut worden sind. Da-

werden begierig von der einschlägigen Sensationspresse aufgegriffen und ausgeschlachtet. Nicht nur deshalb, sondern auch aus berechtigtem öffentlichem Sicherheitsinteresse geraten der unglückliche Eigentümer oder Bauherr sowie der Glaslieferant eines von Spontanbrüchen betroffenen Gebäudes unter den Druck der Öffentlichkeit und der Behörden, die vehement die Abstellung des Übels fordern – was natürlich leicht gesagt, aber schwer und teuer getan ist. In der Folge ist es heute mancherorts schon mit besonderen Auflagen verbunden, die Genehmigung zum Bau einer Glasfassade überhaupt zu erhalten.

Die geschilderten Umstände waren für das Zentrallaboratorium der Vegla Anlaß, 1994 ein Forschungsprojekt zu starten, um der Spontanbruchproblematik erneut auf den Grund zu gehen. Die zuständigen Experten hegten dabei die Hoffnung, die sich durchaus als begründet herausstellte, daß die



Bild 1: Bruchbild (links) und Verursacher: eine Kugel von ca. 0,2 mm Durchmesser

bei leidet das Sicherheitsimage des Fassadenmaterials Glas, obwohl nur bei einer Minderzahl von Bauwerken Spontanbrüche tatsächlich vorkommen. Wenn sie aber auftreten, sind solche Ereignisse spektakulär und

stürmische Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Methoden und der Gerätetechnik während der langen Zeit, in der dieses Forschungsthema geruht hatte, ihnen ermöglichen würde, im Vergleich zu früher genauere Aussagen zu machen und das Problem der Spontanbrüche zu lösen.

Ausgangspunkt der Forschungsbemühungen im Vegla-Labor waren die in den sechziger Jahren erzielten Resultate, die auch damals schon zum

beträchtlichen Teil aus den eigenen Laboratorien stammten. Ein Teil davon wurde trotzdem einer Überprüfung unterzogen, um sie zu aktualisieren. Die neu erhaltenen Ergebnisse wurden auf mehreren glastechnischen Tagungen² veröffentlicht. Sie sollen daher an dieser Stelle nicht in allen Einzelheiten diskutiert, sondern nur kurz umrissen werden.

Ursachenforschung

Alle NiS-Einschlüsse, die zum Bruch geführt haben, befinden sich im zentralen Bereich des Glases, und zwar, unabhängig von dessen absoluter Dicke, zwischen 25 % und 75 % der Glasstärke. Es besteht aber kein vernünftiger Grund zu der Annahme, daß derartige Einschlüsse nur in diesem Bereich vorkommen; vielmehr muß man erwarten, daß sie gleichmäßig („statistisch“) im gesamten Glaskörper verteilt sind. Aufschlußreich ist daher der Vergleich mit den mechanischen Spannungen, die im thermisch vorgespannten Glas eingefroren sind: die NiS-Einschlüsse können das Glas offenbar nur dann zerstören, wenn sie in der Zugspannungszone des Glases liegen. Daher wird auch verständlich, warum im nicht vorgespannten Basisprodukt, dem Floatglas, keine von NiS ausgelösten Brüche auftreten: es ist die im vorgespannten Glas gespeicherte Energie nötig, um das Glas zerbrechen zu lassen. Bildlich gesprochen, spielt das NiS die Rolle eines Zeitzünders, der, wenn er abgelaufen ist, die Selbstzerstörung der Glasscheibe auslöst.

Der Mechanismus des „spontanen“ Glasbruchs ist prinzipiell schon lange gut bekannt. Das im Glas vorgefundene Nickelsulfid³ unterliegt einer allotropen Umwandlung, d. h. einer Veränderung der räumlichen Struktur des Kristalls bei gleichbleibender chemischer Zusammensetzung. Diese ist mit einer Volumenvergrößerung des Kristalls verbunden, die man aus den theoretischen Daten der Kristallstrukturen zu ca. 4 % berechnet. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von NiS ist größer als derjenige von Glas.

Diese Kombination der Eigenschaften von Nickelsulfid und Glas verursacht letztendlich die Zerstörung von ESG-Scheiben. Folgender Ablauf ist heute allgemein bekannt:

- Bei der Glasproduktion entsteht die Hochtemperaturmodifikation, das sogenannte α -NiS. Dieses ist bei Temperaturen oberhalb von ca. 380 °C stabil. Es bleibt im Basisglas zunächst (größtenteils) unverändert, weil die Abkühlgeschwindigkeit zu hoch ist für eine (vollständige) Umwandlung. Erst allmählich bildet sich die bei Raumtemperatur stabile Form, die als β -NiS oder Millerit bezeichnet wird.
- Beim Aufheizen zum Vorspannen werden evtl. zwischenzeitlich gebildete Anteile der Tieftemperaturmodifikation wieder in α -NiS umgewandelt. Dieses wird beim darauffolgenden sehr raschen Abkühlen der Scheiben „eingefroren“. Um im oben gebrachten Bild zu bleiben, ist der Zeitzünder zur Selbstzerstörung neu aufgezo- gen und beginnt zu ticken.
- Die Umwandlung der „eingefrorenen“ Hochtemperaturmodifikation in die eigentlich stabile Millerit-Form beansprucht bei Raumtemperatur mehrere Jahre. In Abhängigkeit von der effektiven Umgebungstemperatur, der Größe des Einschlusses und der tatsächlich am Ort des Einschlusses vorhandenen Zugspannung erfolgt ein Spontanbruch, sobald der von Einschluß allmählich aufgebaute Druck zur Zerstörung des Glases ausreicht. Die Spontanbrüche an einem bestimmten Gebäude, dessen Glas zum selben Zeitpunkt produziert und montiert wurde, erfolgen daher nicht alle gleichzeitig, sondern erfahrungsgemäß über einen Zeitraum von etwa zehn Jahren (!) verteilt.
- Weil der Ausdehnungskoeffizient von Nickelsulfid größer ist als der von Glas, bildet sich um NiS-Einschlüsse herum beim Abkühlen (während des Vorspannens) ein Hohlraum, d. h. das NiS liegt in einer Blase, die ein größeres Volumen hat als der Einschluß selbst. Diesen Volumenunterschied muß das NiS zuerst durch „allotropes Wachsen“ ausfüllen, bevor es überhaupt Druck auf das Glas ausübt. Die ersten Spontanbrüche erfolgen daher üblicherweise mit einer erheblichen zeitlichen Verzögerung, die ein bis zwei Jahre betragen kann.

NiS-Zusammensetzung

Das NiS-Problem ist also besonders tückisch, weil es zunächst latent vorhanden ist und sich erst verzögert in seinem vollen Ausmaß zeigt. Um so wichtiger ist eine sachgemäß durchgeführte Prophylaxe, da bis heute unseres Wissens kein Glashersteller dazu imstande ist, mit Sicherheit NiS-freies Floatglas zu produzieren.

Die einzige zur Zeit bekannte Prophylaxe besteht in der bereits erwähnten Heißlagerungsprüfung (HST), die an den einbaufertigen Scheiben durchgeführt werden muß. Sie besteht aus drei Schritten: das Glas wird in einem Ofen aufgeheizt, bis 290 °C \pm 10 °C (DIN 18 516) erreicht sind, wobei die bestehende DIN keine Aussage macht, ob das Glas oder die Umgebungsluft diese Temperatur erreicht haben müssen. Die Temperatur wird acht Stunden gehalten, danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Scheiben, die NiS-Einschlüsse enthalten, sollen dabei zerstört werden.

Auf den ersten Blick scheint der HST also ganz einfach zu sein. Der Teufel steckt jedoch – wie so häufig – im Detail. Das Verfahren ist nur in Deutschland genormt. In den übrigen Ländern Europas wird „in Anlehnung“ an die deutsche Vorschrift verfahren. Die dabei angewendeten Haltezeiten liegen zwischen wenigen Minuten und zehn Stunden, die Temperaturen zwischen 250 °C und, im Extremfall, 360 °C. Auch bei angeblich gesoakten Scheiben treten, wenn auch sehr selten, Spontanbrüche auf. Es läßt sich aber, von signifikanten Falschanwendungen abgesehen, kein Zusammenhang zwischen der oben erwähnten unterschiedlichen Dauer und den Brüchen herstellen. Auch dieser Umstand war mit ein Grund, das Thema in den Vegla-Laboratorien neu aufzugreifen. Hinzu kommt, daß die hinsichtlich HST recht mangelhafte deutsche Norm aktuell zu einer europäischen Norm umgearbeitet werden soll.

Auf der Basis der älteren Forschungsergebnisse stellten sich uns drei Hauptfragen:

- Welche NiS-Zusammensetzungen sind tatsächlich gefährlich?
- Wie beeinflusst die Geschwindigkeit der allotropen Umwandlung in diesem Zusammenhang das Gefährdungspotential?
- Welche sind tatsächlich die optimalen Parameter für den HST?

Die Spekulationen über wirklich gefährliche NiS-Zusammensetzungen lassen sich, im Gegensatz zu den früheren Annahmen, erheblich reduzieren, da wir heute ziemlich sicher sind, die im Glas tatsächlich vorliegende NiS-Zusammensetzung genau zu kennen. Aus den älteren Ergebnissen war bekannt, daß NiS einen Schwefel-Überschuß (bis 8 %) enthalten kann, der die Zeiten, bis Spontanbrüche erfolgen, ganz erheblich beeinflusst. Ebenfalls bekannt war, daß die Einschlüsse immer Spuren von Eisen enthalten. Nicht bekannt war dagegen die genaue Zusammensetzung.

Die exakte Analyse wurde durch die Neuanschaffung von modernsten Raster-Elektronenmikroskopen mit hochpräzisen Analyseneinheiten ermöglicht, die fast simultan bei allen drei namhaften traditionellen Glasherstellern in Europa im letzten Halbjahr 1998 erfolgte. Alle drei Labors kamen unabhängig voneinander, an Proben, die jeweils der eigenen Produktion entstammenden, sowie an untereinander ausgetauschten Bruchzentren zu verblüffend gut übereinstimmenden Ergebnissen. Als durchschnittliche Zusammensetzung wurde ermittelt:



Die Vegla-Experten konnten daher diese real existierende Zusammensetzung im Labor aus reinem Nickel, reinem Eisen und sublimiertem Schwefel synthetisieren⁴, um in weiteren Versuchen ihre Eigenschaften zu ermitteln, die sich wiederum auf die Bruchzeitpunkte, sowohl bei Raumtemperatur als auch im HST, auswirken.

Bedauerlicherweise stimmten die aus den Materialeigenschaften berechneten Bruch-Zeit-Kurven mit der Realität der HST-Öfen nicht überein. Rein theoretisch hätte es gar keiner Haltezeit bedurft, um alle versuchten Scheiben zu eliminieren.

Also wurde nach einem Grund gesucht, woher diese nicht wegzudiskutierende Diskrepanz zwischen Theorie

und Praxis rührt. Man fand heraus, daß die Aufheizung der Scheiben (Bild 2) in den Testöfen der langsamste Vorgang im HST ist. Die Verzögerung gegenüber den in der zirkulierenden Luft des Ofens angebrachten Thermoelementen, die zur Steuerung der Öfen dienen, und der tatsächlichen Glastemperatur, die bisher nur an der Oberfläche gemessen wurde⁵, war beträchtlich. In einigen Fällen wurde die Solltemperatur stellenweise gar nicht erst erreicht. Die besten Exemplare von Testöfen hinkten an den kältesten Stellen bei schnellem Aufheizen um etwa zwei Stunden hinterher. Möglicherweise spielen bei der

vor der Optimierung waren ca. 40 % aller Brüche während der Haltezeit erfolgt, und zwar während der gesamten Haltezeit bis zum Abkühlen. Nachher erfolgten zwar immer noch über 30 % der Brüche während der Haltezeit, aber nach spätestens drei Stunden hörten sie auf. Im Lauf von zwei Jahren⁶ wurde während der restlichen fünf Stunden bis zum Beginn des Abkühlens nicht ein einziger Bruch registriert!

Die registrierten Bruchereignisse wurden statistisch ausgewertet. Es zeigte sich, daß die „Weibull“-Verteilung zur Beschreibung des Bruchzeit-Zusammenhangs sehr gut geeig-

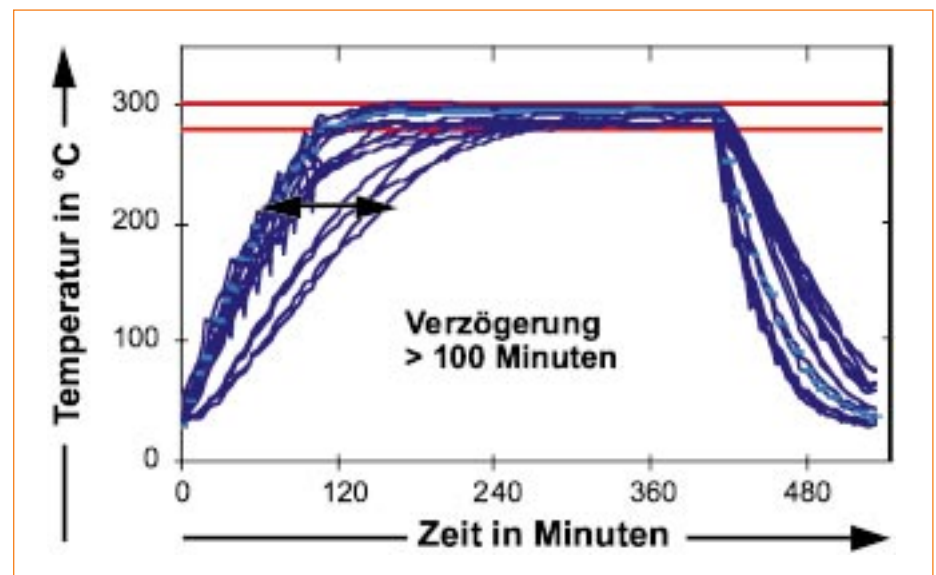


Bild 2: Temperaturmessung in einem HAST-Ofen; es ist offensichtlich, daß die Scheiben teilweise nur mit beträchtlicher Verzögerung auf Temperatur kommen

Verzögerung der Bruchzeitpunkte gegenüber den theoretischen Berechnungen auch noch andere Effekte eine Rolle, die wir heute noch nicht kennen. Da sich aber zur Beurteilung streng an die Ergebnisse der Heat-Soak-Test-Öfen gehalten wurde, sind die folgenden statistischen Auswertungen keinesfalls spekulativ, sondern stehen mit beiden Füßen fest auf dem Boden der Realität.

Es lag auf der Hand, zunächst einen Testofen so weit wie möglich zu optimieren. Die Wahl fiel dabei auf einen Ofen, der bereits seit 1981 mit einem Mikrofon zur Aufzeichnung der Bruchzeitpunkte ausgerüstet ist. Der Erfolg war signifikant. In den Jahren

net ist. Sie wird beispielsweise auch zur Beschreibung der Biegebruchfestigkeit von Glasscheiben⁷ benutzt. Ein Beispiel ist in Bild 3 wiedergegeben. Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung der tatsächlich aufgetretenen Brüche mit der Weibull-Kurve; der Korrelationskoeffizient ist mit 0,996 sehr hoch. Aus der Kurve kann man die statistische Sicherheit des Tests ableiten: im wiedergegebenen Fall ist nach drei Stunden und sechs Minuten die Vorgabe der DIN 18 516 mit einer Konfidenz von 95 % erfüllt.

Verbindliche Parameter

Vergleichbare Untersuchungen in den Folgejahren und an anderen Testöfen zeigten, daß eine Haltezeit von zwei bis drei Stunden regelmäßig genügte,

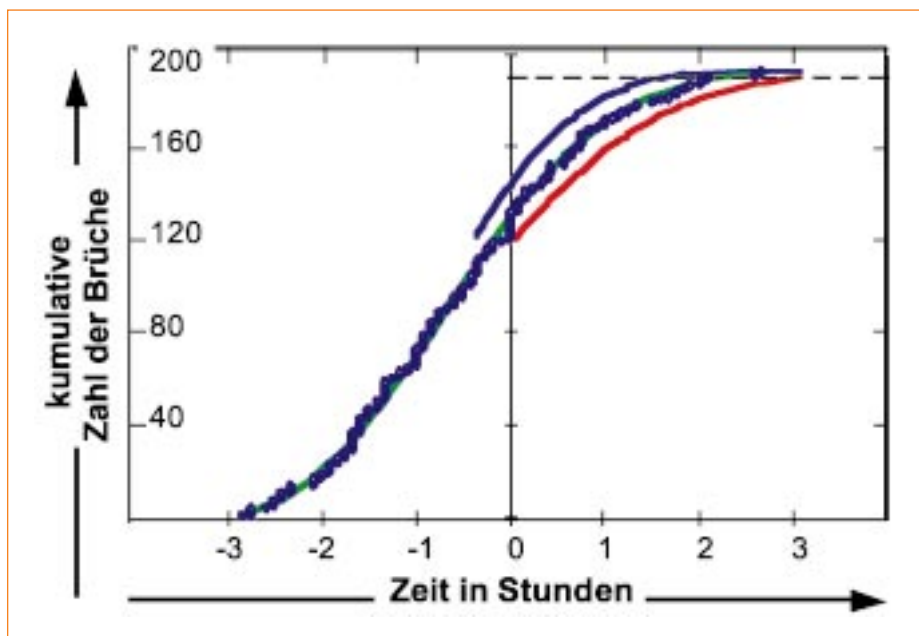


Bild 3: Statistische Auswertung der Bruchzeitpunkte in einem HST-Ofen; mit der „Weibull“-Funktion – „Null“ bedeutet das Erreichen der Haltezeit bei konstanter Temperatur von $290\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ (DIN 18 516) Bilder: Vegla

um den Anforderungen der DIN 18 516 gerecht zu werden. Die Auswertung der (leider sehr spärlichen) Literaturdaten nach derselben Methode deuten sogar darauf hin, daß durch konsequente Verbesserung der Ofenföhrung eine weitere Verkürzung der notwendigen Haltezeit möglich werden könnte. Bedingung dafür ist natürlich die Beherrschung der Ofenföhrung. Es muß sichergestellt sein, daß alle Scheiben in vorgegebener Zeit die Testtemperatur tatsächlich erreichen. Maßgeblich ist dabei definitiv nicht die Luft-, sondern die Scheibentemperatur. Die Haltezeit beginnt erst ab dem Zeitpunkt, wenn bei einer bestimmten Meßanordnung der kälteste Scheibenpunkt eine Minimaltemperatur, z. B. 270 °C ⁸, erreicht hat.

Die Einhaltung dieser Vorbedingungen garantiert einen sicheren Test und damit sichere ESG-Verglasungen am Bau. Umgekehrt ist es so, daß schlecht geföhrte HST-Öfen schlechte Testergebnisse liefern, und zwar nicht nur in bezug auf spontan-bruchgefährdete Produkte. Vielmehr besteht bei schlecht geföhrten Testöfen gerade die Gefahr, daß völlig überflüssige thermomechanische Brüche induziert werden, weil sich die Scheiben un-

gleichmäßig aufheizen und selbst oder gegenseitig zerstören. Die einwandfreie Ofenföhrung birgt daher auch noch eine signifikante Erhöhung des Ausbringens in sich, die doppelt zu Buche schlägt, weil das fertige Produkt, ganz am Ende der Wertschöpfungskette, geschont wird und eine Nachfertigung unterbleiben kann.

Es ist daher sehr wichtig, in der zukünftigen europäischen Norm für „Heißlagerungstestetes thermisch vorgespanntes Einscheibensicherheitsglas“ nicht nur die Durchführung dieses Tests für bestimmte Verglasungen vorzuschreiben, sondern auch seine Randparameter eindeutig festzulegen und deren Nachweis verbindlich zu machen. Das könnte beispielsweise durch die Verpflichtung zur Etablierung qualitätssichernder Maßnahmen in Form einer Erstabnahmemessung nach bestimmten Kriterien und einer dokumentierten regelmäßigen Selbstüberwachung geschehen. Eine solche Maßnahme würde gut in den Rahmen der heutzutage überall üblichen Qualitätsüberwachung nach ISO 9000 hineinpassen. Auch über die Verleihung eines Gütesiegels („geprüft nach EN xxx“ mit Kennzeichnung auf der Scheibe, ähnlich dem Stempel des Sicherheitsglases), das an die nachgewiesene Einhaltung normgerechter Bedingungen beim HST geknüpft wäre, sollte man heute schon nachdenken.

Diese Maßnahmen sind notwendig, um den Bauherren und Baubehörden nachzuweisen, daß der Einsatz von ESG nach heutigem Sicherheitsstandard problemlos möglich ist. Heißlagerungstestetes Glas ist ein ästhetisch sehr ansprechendes und – bei gewissenhafter Herstellung und Montage – sicherheitstechnisch unbedenkliches Produkt. □

¹ Mineralogischer Name: Millerit, chemische Formel: NiS

² Bordeaux, F.; Kasper, A.: „Optimised Heat Soak Test to eliminate dangerous nickel sulphide stones in heat strengthened and tempered glasses“, Proceedings of the ESG annual meeting, „Fundamentals of Glass Science and Technology“, June 1997, Växjö, Sweden

Bordeaux, F.; Kasper, A.: „Reliable and shorter Heat Soak Test to avoid spontaneous fracture of heat strengthened and tempered glasses“, Proceedings of the 5th Glass Processing Days, Tampere, Finland, Sept. 13–15, 1997

Bordeaux, F.; Duffrene, L.; Kasper, A.: „A shorter Heat soak test to avoid spontaneous failure of heat strengthened and tempered glass“, Proceedings of the 18th International Congress On Glass, San Francisco, July 5–10, 1998

Kasper, A.: „Auswertemethoden für Ergebnisse des Heat-Soak-Tests zur Lösung der Nickelsulfidproblematik in vorgespanntem Glas“, Vortrag während der 73. Glastechnischen Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Halle (Saale), 31. 5. – 2. 6. 1999

Kasper, A.: „Advances in testingtempered glasses in heat soak ovens“ Proceedings of the 6th Glass Processing Days, Tampere, Finland, June 13–16, 1999

³ Es gibt eine größere Anzahl unterschiedlich zusammengesetzter Nickelsulfide, die teilweise in der Natur vorkommen (z. B. Polydymit Ni_3S_4 oder Millerit NiS), teilweise nur synthetisch hergestellt werden können. Zwei davon, nämlich Ni_7S_6 und NiS, erleiden zwischen Raumtemperatur und ihrem Schmelzpunkt eine allotrope Umwandlung. Ein weiteres in der Keramik sehr bekanntes Beispiel für einen Stoff mit allotropen Umwandlungen ist das SiO_2 : „Quarzsprung“ (d. h. Übergang von α - in β -Quarz) bei 573 °C , Umwandlung in Cristobalit bei 870 °C .

⁴ Sicherheitshalber wurden auch die Grenzzusammensetzungen synthetisiert, um den Einfluß der unterschiedlichen Komponenten bei evtl. etwas abweichenden Zusammensetzungen nicht aus dem Auge zu verlieren.

⁵ Das Glasinnere hinkt mit Sicherheit noch weiter hinterher.

⁶ insgesamt wurden in diesen zwei Jahren 193 Brüche aufgezeichnet.

⁷ Durchholz, M.; Goer, B.; Helmich, G.: „Method of reproducibly predamaging float glass as a basis to determine the bending strength“, Glastechn. Ber. Glass sci. technol. 68(1995)251ff

⁸ Empfehlung des Deutschen Instituts für Bau-technik in Berlin, 1998, zu einer Zustimmung im Einzelfall.