# Korngrenze und Korngröße, ihre Bedeutung für einige wissenschaftliche und technische Fragen

Von

Franz Skaupy (Berlin)

(Mit 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Die Materialien, die uns bei chemischen und physikalischen Arbeiten als Gegenstand der Untersuchung vorliegen, und die Werkstoffe, aus denen unsere Apparate, Werkzeuge und Gegenstände des täglichen Lebens gebildet sind, bestehen, wenn man von den Körpern mit glasartiger Struktur absieht, entweder, was selten vorkommt, aus einem einzigen Kristall oder in der Mehrzahl der Fälle aus einem Aggregat von Kriställchen der verschiedensten Größen. Die Größe und Art der Anordnung dieser Kriställchen ist bei demselben Stoffe je nach Herkunft und Herstellung verschieden, und man weiß schon lange, daß zahlreiche chemische und physikalische Eigenschaften nicht unwesentlich von der Größe und Anordnung der Kriställchen abhängen. Nichtsdestoweniger ist es weitgehend üblich, die Eigenschaften solcher Stoffe zu ermitteln und anzugeben, ohne daß gleichzeitig nähere Angaben über ihre Zusammensetzung aus Kristalliten gegeben werden, was die begreifliche Folge hat, daß die Resultate verschiedener Forscher an demselben Stoffe erheblich voneinander abweichen und auch die Verwendbarkeit eines und desselben Stoffes für verschiedene Gebrauchszwecke sehr verschieden ausfällt. Im folgenden will ich einige besonders interessante Beispiele über den Einfluß der Korngröße zusammenstellen und auch zeigen, was bisher noch besonders selten berücksichtigt wurde, wie in einzelnen Fällen die Lage und Form der Korngrenzen zwischen den Kristalliten von entscheidendem Einfluß auf die Eigenschaften des Stoffes ist.

## Duktilität und Härte.

Wir wollen vergleichsweise einen gezogenen Wolframdraht und einen sogenannten Einkristallfaden (Pintsch) betrachten. Beide lassen sich, wenn sie nicht zu dick sind, bequem biegen und wickeln, ohne zu brechen. Erhitzt man sie aber auf etwa 2000° C, dann ist der Wolframdraht spröde, während der Pintschdraht seine Biegsamkeit unverändert beibehalten hat. Die Erklärung finden wir, wenn wir von den Drähten vor und nach der Wärmebehandlung Längsschliffe herstellen, die mit geeigneten Lösungsmitteln angeätzt sind (Abb. 1). Der gezogene

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Draht zeigt dann vor dem Erhitzen (*a*) eine faserige Struktur (Ziehstruktur), nach dem Erhitzen ist er feinkristallinisch. Der „Pintsch"-Draht (*b*) zeigt vor und nach dem Erhitzen dieselbe Struktur, aus wenigen Kristalliten bestehend, deren Länge eine Anzahl (oft sehr viele) Fadendurchmesser beträgt. Der ungeglühte Wolframdraht besteht offenbar aus einer großen Anzahl zur Drahtachse paralleler Kristallite, die durch den Ziehprozeß entstanden sind. Diese Kristallfasern zerfallen beim Erhitzen in kleine Kriställchen, während gleichzeitig die Biegsamkeit des Drahtes verschwindet. Man kommt so zu dem Schluß, daß eine gewisse Länge der Kristallite für die Biegsamkeit notwendig ist, da diese Länge den Kristalliten des Pintschdrahtes und den Fasern des gezogenen Drahtes gemeinsam ist. Allerdings ist für die Biegsamkeit des gezogenen Drahtes wohl auch noch der Umstand von Bedeutung, daß die einzelnen Fasern sehr dünn sind und sich etwas in der Längsrichtung verschieben können und elastisch biegsam sind, ähnlich wie ein dickes Bündel aus Drähten sich viel leichter biegen läßt als ein massiver Draht von der Dicke des Bündels. Zur Vervollständigung unserer Erklärung ist noch eine andere Beobachtung nützlich. Auch Pintschdrähte zeigen eine gewisse Bruchneigung, u. zw. eine um so größere, je kürzer ihre Kristallite sind, und es zeigt sich, daß der Bruch fast immer an der Stoßstelle (Korngrenze) zwischen zwei Kristalliten erfolgt. Nun wird auch die Brüchigkeit des geglühten, kleinkristallinischen Wolframdrahtes verständlich; sie ist offenbar durch die zahlreichen Stoßstellen zwischen den Kristalliten bedingt.

Bisher haben wir nur von Wolfram gesprochen. Die Erfahrung hat ergeben, daß nicht bei allen Drähten die Biegsamkeit durch Glühen verschwindet. Bei dem geglühten Eisendraht ist die ursprüngliche Faserstruktur verschwunden, der Draht besteht aus kleinen Kristallen und trotzdem bleibt er biegsam. Diese Tatsache scheint der beim Wolfram gegebenen Erklärung für die Biegsamkeit zu widersprechen. Um aus diesem Dilemma herauszukommen, betrachten wir den Vorgang des Bruches eines Drahtes beim Biegen oder des Reißens bei der Bestimmung der Zugfestigkeit etwas näher. Das Brechen bzw. Reißen kann entweder an der Grenze zweier Kristallite oder im Kristalliten selbst erfolgen. (Intrakristallin oder innerkristallin.) Man weiß seit langem, daß beide Möglichkeiten tatsächlich vorkommen, ja daß bei einem und demselben Metall je nach der Temperatur (und wohl auch anderen Umständen) der eine oder der andere Fall bevorzugt sein oder ausschließlich vorkommen kann. Bei den meisten Metallen, die in Form von Drähten verwendet werden, tritt der Bruch bei gewöhnlicher Temperatur innerkristallin, also im Kristalliten, ein, oder, wie man sich auch ausdrücken kann, die Korngrenzfestigkeit ist größer als die Festigkeit des Kristalliten. Diese Tatsache ist überaus überraschend, denn nichts wäre einleuchtender als die Auffassung, daß der Bruch

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

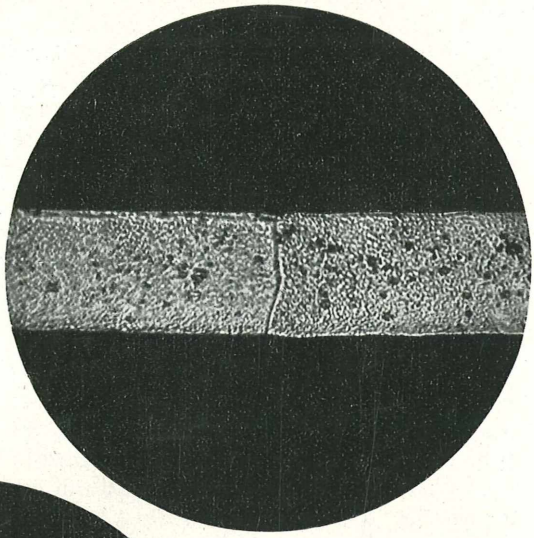

Fig. 1a.

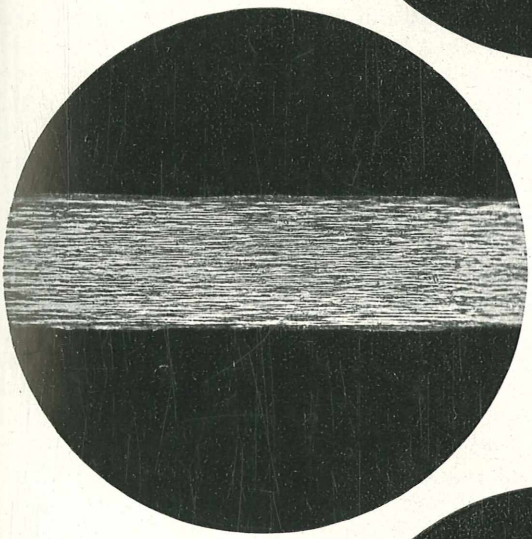

Fig. 1b.

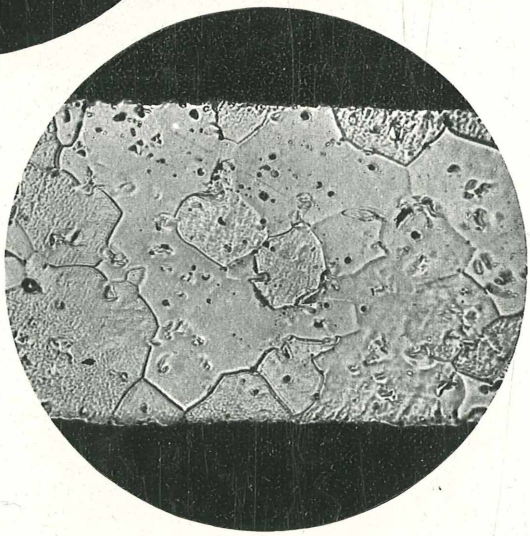

Fig. 2.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

mit Vorliebe an der Korngrenze erfolge, als der Stelle, wo der Zusammenhang des Drahtes durch eine Trennungsfläche von vornherein gelockert zu sein scheint. Hier erhebt sich die interessante Frage, auf die wir später noch näher zurückkommen: Was ist eigentlich eine Korngrenze, wenn ihre Festigkeit größer sein kann als die des Kristalliten selbst? Sie hat doch offenbar ihre besonderen Eigenschaften, fast wie eine besondere Art von Stoff.

Kehren wir zum Wolfram zurück. Wir haben nun die beim Wolframdraht beobachteten Erscheinungen offenbar dahin zu deuten, daß hier im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen, wenigstens bei Zimmertemperatur, die Festigkeit der Kristallite größer ist als die der Korngrenze, und man kann nach der Ursache dieser Ausnahmestellung des Wolframs fragen. Ich habe folgende Deutung versucht: angenommen die Korngrenzenfestigkeiten der verschiedenen Metalle (sie sind natürlich keine genau definierten Größen, sondern hängen von der Lage, Ausdehnung und Form der Korngrenzen und anderen Umständen ab) seien nicht so sehr voneinander verschieden und liegen höher als die Zugfestigkeiten der Einkristalle derselben Metalle. Dann wird bei einem Metall, das im Einkristall eine abnorm hohe Festigkeit besitzt, die Korngrenzenfestigkeit unter die des Kristalls zu liegen kommen. Nun hat der Wolframeinkristall tatsächlich eine besonders hohe Zugfestigkeit (etwa 110 $kg/mm^2$) und dies ergibt somit die Erklärung für das besondere Verhalten des Metalls. Zum Vergleich hat auf meine Veranlassung Herr C. Agte (nicht veröffentlicht) die Zugfestigkeit des Molybdäneinkristalls untersucht und einen Wert von ca. 35 $kg/mm^2$ erhalten, also ganz wesentlich niedriger als bei Wolfram. Dementsprechend verhält sich Molybdän (das als Schwestermetall für einen Vergleich besonders geeignet ist) auch wesentlich anders als Wolfram, wie aus folgendem hervorgeht: Im Jahre 1907, einige Zeit bevor die Duktilisierung des Wolframs in Amerika durchgeführt wurde, gelang es mir (im Laboratorium der damaligen Auergesellschaft, wissenschaftliche Oberleitung: Fritz Blau), duktile Fäden aus Molybdän herzustellen, indem aus Molybdänpulver mit einem Bindemittel gespritzte Fäden in einer gegen das Metall indifferenten bzw. reduzierenden Atmosphäre bei sehr hoher Temperatur gesintert wurden. Fäden dieser Art zeigen im Schliff (Abb. 2) eine grobkristalline Struktur, bei der ein Kristall nur selten den ganzen Querschnitt erfüllt und selten wesentlich länger war als ein Fadendurchmesser ist, und haben trotzdem eine für verschiedene Zwecke[1] genügende Duktilität, Wolframfäden von

[1] Aus den Fäden wurden Halter für Glühlampen hergestellt, da das Ziehen von Molybdän- und Wolframdrähten erst später bekannt wurde. Übrigens stellten diese Fäden nicht nur den ersten gelungenen Duktilisierungsversuch auf dem Gebiet der beiden so ähnlichen Glühlampenmetalle Molybdän und Wolfram dar, sie bilden auch den Vorläufer des Pintsch-Einkristallfadens, der sich von ihnen dadurch unterscheidet, daß er aus Wolfram besteht und längere Kristalle besitzt, da bei Wolfram im Sinne der hier vorgetragenen Anschauung die Duktilität erst bei längeren Kristallen auftreten kann. Inwieweit diese duktilen Molybdänfäden auf

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ähnlicher Struktur, ähnlich hergestellt, sind durchaus spröde. Es tritt somit der Unterschied in der Kristallitenfestigkeit im Sinne obiger Erklärung deutlich zutage.

Gleichzeitig wird aber unsere Aufmerksamkeit wieder auf den schon erwähnten Einfluß der Länge der Kristalle in dem Draht hingelenkt bzw. auf den Einfluß der Korngröße auf die Duktilität. Beim Übergang zu weniger langen Kristalliten im Draht oder Faden, also bei Abnehmen der Korngröße, wächst naturgemäß die Zahl der Stoßstellen, die bei den Metallen, deren innerkristalline Festigkeit größer ist als die intrakristalline, bei Beanspruchung zum Bruch führen und die Sprödigkeit bedingen. Es macht sich aber offenbar noch ein anderer Einfluß geltend. Je kleiner der Kristallit, um so geringer ist die Zahl der Gleitflächen, die sich in ihm bei gegebener Temperatur ausbilden können, um so weniger plastisch ist er. Da nun jedem innerkristallinen Bruch eine Einschnürung vorausgeht, steigt mit dieser Abnahme der Plastizität des Kristalliten auch seine Festigkeit und kann schließlich größer werden als die Korngrenzenfestigkeit, d. h. auch polykristalline duktile Drähte können mit abnehmender Korngröße spröder werden, wie man bei den besprochenen Molybdänfäden leicht beobachten konnte, wenn sie nicht in der richtigen Weise gesintert wurden und deshalb kleinkristallinisch ausfielen.

Die letzten Betrachtungen leiten uns zum Problem der Härte hinüber. Obwohl eine einheitliche Definition der Härte heute noch ebenso fehlt wie eine einheitliche Bestimmungsmethode für alle Stoffe und daher die Werte je nach der Methode nicht unerheblich differieren, haben sich doch sehr deutliche Zusammenhänge zwischen den erhaltenen Zahlen und anderen physikalischen Eigenschaften gewinnen lassen. Es sei vor allem auf die zusammenfassende Arbeit von E. Friedrich: „Über die Härte anorganischer Verbindungen und die der Elemente", Berlin 1926, hingewiesen, in der versucht wird, eine Funktion der Wertigkeiten und der Atomvolumina bzw. der Gitterabstände der in dem betreffenden Element bzw. Verbindung enthaltenen Atome als Maß der Härte zu benutzen. Der Vergleich der so berechneten Zahlen mit den experimentell gewonnenen fällt tatsächlich recht günstig aus. Doch zeigt diese Untersuchung, wie verschiedene andere, deutlich die Tendenz, die Härte eines Stoffes möglichst allein aus seiner chemischen Zusammensetzung und dem Gitterbau abzuleiten, und es wird interessant sein, zu untersuchen, wie weit eine solche Auffassung berechtigt ist.

---

die Ausbildung des Ziehprozesses in Amerika fördernd gewirkt haben (sie waren den Amerikanern auf Grund von Austauschverträgen mit deutschen Firmen lange vor der Zeit bekannt, zu der das Ziehverfahren aus Amerika kam) entzieht sich meiner Kenntnis. Doch ist ein solcher Einfluß anzunehmen, da Wolfram und Molybdän vor der Herstellung dieser Fäden als spröde Metalle galten und der Nachweis, daß das eine von beiden in duktiler Form erhalten werden kann, naturgemäß auf alle Duktilisierungsbestrebungen fördernd wirken mußte.

Schon seit langem ist man gewöhnt, bei Stählen die Härte und Festigkeitseigenschaften mit der Größe und Anordnung der sie bildenden Kristallite in Verbindung zu bringen und sogar kolloidchemische Gesichtspunkte auf die Metallurgie anzuwenden (vgl. z. B. Gürtler, „Metallographie", ferner Wolfgang Ostwald: „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen", ferner Sauerwald: „Kolloidchemische Gesichtspunkte in der Metallurgie" in Liesegangs „Kolloidchemischer Technologie", S. 675 u. f.). Ich möchte aus der großen Zahl der Untersuchungen nur einen besonders eklatanten Fall herausgeifen, der zeigt, wie ungeheuer groß unter Umständen der Einfluß der Korngröße sein kann. Der Graphit ist allgemein als sehr weicher Stoff bekannt. Neuerdings ist nun gezeigt worden (vgl. Else Koch-Holm: „Wissenschaftliche Veröffentlichungen des Siemens-Konzerns" 6, 1927, S. 188), daß die verschiedenen Kohlesorten (auf Grund der röntgenographischen Untersuchungen hat man triftigen Grund zur Annahme, daß sich die Kohlesorten und Graphit nur durch verschiedene Größe und Anordnung der Kristallite voneinander unterscheiden) eine Härte aufweisen, die in gesetzmäßigem Zusammenhang mit der Korngröße steht und bei bestimmter Korngröße die des Korunds überschreitet.

Bei dem Versuch, diese große Abhängigkeit der Härte von der Korngröße zu verstehen, kehren wir zu unseren Betrachtungen über die Biegsamkeit der Drähte zurück. Wir haben dort gesehen, daß bei abnehmender Größe der Kristallite deren Festigkeit, also ihr Widerstand gegen plastische Verformung, die im weiteren Verlauf zum Bruch führt, steigt. Das heißt nichts anderes als: die Härte des ganzen Gebildes wächst. Übrigens, wie man voraussehen kann, nur so lange, bis die Kristallitenfestigkeit durch Mangel an Gleitflächenbildung die Korngrenzenfestigkeit übersteigt, denn dann tritt an Stelle einer Deformation in Kristalliten eine Trennung der Teilchen an der Korngrenze ein.

Man sieht aus dieser Betrachtung, daß auch für die Härte polykristalliner Stoffe sowohl die Eigenschaften der Kristalliten wie die der Korngrenzen maßgebend sein müssen, also Größe und Form der Kristalliten und Art des Stoffes. Man wird auch hier von einer Härte der Kristallite und einer Härte der Korngrenzen sprechen und den niedrigeren der beiden Werte als maßgebend für die Härte des ganzen Körpers ansehen dürfen, da ja eine Trennung oder Formänderung der Teilchen an den Stellen geringsten Widerstandes erfolgt. Auch die Erscheinungen der Härte führen uns somit dazu, nach dem Wesen der Korngrenzen zu fragen.

In diesem Zusammenhange ist es auch nötig, den großen Einfluß zu betrachten, den eine mechanische Bearbeitung auf die Härteeigenschaften, insbesondere bei Metallen, zeigt. Bekanntlich ist dieser Einfluß (die sogenannte Verfestigung) auch bei Einkristallen sehr deutlich, so daß auf den ersten Blick zwischen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dieser Verfestigung und dem Anwachsen der Härte polykristalliner Körper mit abnehmender Korngröße kein Zusammenhang zu bestehen scheint, da keine Korngrenzen vorhanden sind. Hier gaben Röntgenuntersuchungen an deformierten Einkristalldrähten einen deutlichen Fingerzeig. Karl Becker (Ztschr. Physik *42*, 1927, S. 226 u. f.) konnte z. B. zeigen, daß deformierte Einkristalldrähte aus Wolfram selbst nach dem Ausglühen im Röntgenbild ähnliche Erscheinungen zeigen wie polykristalline Drähte, obwohl metallographisch keine Korngrenzen nachweisbar sind. Es bilden sich also durch Deformation im Einkristall eine große Anzahl von Kristallpartien aus, deren Grenzen den Korngrenzen richtiger Kristallite in verschiedener Beziehung ähnlich sind. Eine dieser Beziehungen ist das Auftreten einer größeren Härte gegenüber dem unversehrten Einkristall (vgl. auch Smekals „Untersuchungen über Fehlerstellen in Kristallen").

Zusammenfassend wird man sagen können, daß die Auffassung der Härte als einer durch die chemische Natur des Stoffes allein bedingten Eigenschaft im Sinne des Hauptteils der Friederichschen Abhandlung (Friederich bespricht ja auch einige Ausnahmen, z. B. die Härte von Mischkristallen) wohl nur für den unversehrten Einkristall zweckmäßig ist, während bei polykristallinen Körpern Abweichungen eintreten können, die oft selbst der Größenordnung nach von diesen Normalwerten abweichen. Es geht daher nicht an, aus der Friederichschen Härtefunktion zu weitgehende Schlüsse zu ziehen, wie z. B.: es könne nichts Härteres geben als den Diamanten. Tatsächlich wird von einigen Körpern, z. B. dem Borkarbid $B_6C$, eine größere Härte behauptet, und es besteht durchaus die Möglichkeit, daß hier Korngrößenfragen eine wesentliche Rolle spielen, wie überhaupt systematische Versuche, die Härte von Stoffen oder Stoffgemischen durch Herstellung bestimmter Korngrößenverhältnisse zu erhöhen, nicht vorliegen [2].

## Die Leitfähigkeit poröser polykristalliner Körper.

Ich komme nun zu einem anderen interessanten Gebiet, wo Korngröße und Korngrenze eine ausschlaggebende Rolle spielen. Lange Zeit war man der Meinung, daß für Kohle und Graphit der elektrische Widerstand und sein Temperaturkoeffizient wesentlich von dem der reinen Metalle abweichen. Daß sich Kohlefäden durch starkes Erhitzen in einen Zustand bringen lassen, der dem der Metalle ähnlicher ist, ist seinerzeit schon durch die Einführung der sogenannten metallisierten Kohlefäden bei Glüh-

[2] Die Eigenschaften des neuen Hartmetalls aus Wolframkarbid (vgl. Z. Elektrochem., 1927, S. 487) scheinen sehr wesentlich durch Korngrößenverhältnisse bedingt zu sein. Auch einige Ritzhärteversuche, die Verfasser vor einiger Zeit an keramisch hergestellten kleinkristallinen Rubinen anstellen ließ, sprechen für eine Erhöhung der Härte.

lampen deutlich geworden. Erst in den letzten Jahren ist nach einigen erfolgreichen Vorarbeiten anderer von Ryschkewitsch gezeigt worden, daß ganz reiner, bei den höchsten Temperaturen hergestellter Graphit nicht nur eine ähnlich hohe Leitfähigkeit aufweist wie reine Metalle, sondern sogar denselben Temperaturkoeffizienten. Graphit ist also ein richtiges Metall. Durch dieses Ergebnis wird es klar, daß die früher bekannten abweichenden Werte auf den Sinterungsgrad, also auf Korngröße und Porosität bzw. die Korngrenzenausbildung zurückgeführt werden müssen. Für die Kohlefäden der Glühlampen, deren Porosität übrigens durch das spezifische Gewicht des Fadens deutlich gemacht wird, hatte die poröse kleinkristallinische Struktur eine besondere Bedeutung. Sie verursachte einen wesentlich höheren Widerstand des Fadens, so daß man, verglichen mit den Metallfäden der heutigen Lampen, mit wesentlich kürzeren Leuchtkörpern auskommen konnte, außerdem war der schwach negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes für den Anlaufstrom nicht ungünstig. Endlich bedingt, worauf bisher meines Wissens nicht aufmerksam gemacht ist, die poröse Struktur im Einklang mit dem, was weiter oben über die vergrößerte Härte feinkristallinischen Kohlenstoffes gesagt wurde, die bekannte Härte und Festigkeit des Kohlefadens, während ein Faden aus Graphit offenbar viel zu weich gewesen wäre. Von dieser Auffassung des Kohlefadens ausgehend, habe ich vor einiger Zeit[3] beim Wolfram ähnliche Erscheinungen gesucht und gefunden. Aus relativ grobkörnigem Wolframpulver (anscheinend kommt es auf das Fehlen größerer Mengen von wesentlich feinerem Korn an) lassen sich durch Pressen und Sintern zweckmäßig unter Zumischung leicht verdampfender Füllsubstanzen poröse Körper herstellen, die eine wesentlich geringere Leitfähigkeit und weitaus niedrigere Temperaturkoeffizienten des Widerstandes aufweisen als kompaktes Wolfram. Allerdings gelang es nicht, diese Eigenschaften bei längerem Erhitzen auf hohe Temperatur so unverändert zu halten wie bei Kohlefäden. Auch waren die porösen Wolframkörper sehr brüchig.

Es erhebt sich da die interessante Frage nach den Ursachen des Sinterungsvorganges und der veränderten Leitfähigkeit. Ohneweiters dürfte klar sein, daß es sich um eine Korngrößen- und Korngrenzenfrage handelt. Was zuerst den Sinterungsvorgang anlangt, gilt es zu erklären, warum die Wolframkörper ihre poröse Struktur um so viel leichter verlieren als die Kohlefäden. Ein Verdampfungsvorgang kann wohl nicht die Ursache sein, da Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit gerade bei Kohlefäden viel höher sind als bei Wolfram. Man könnte an die Oberflächenspannung als treibende Kraft und an die Plastizität der Kristallite als (reziprokes) Maß des bei der Sinterung zu

[3] Vgl. Vorreferat zu meinem für die Münchener Tagung der Bunsen-Gesellschaft 1928 angekündigten Vortrag, der nicht gehalten wurde, da die Arbeiten aus äußeren Gründen nicht rechtzeitig zu Ende geführt werden konnten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

überwindenden Widerstandes denken. Endlich kann die Art des Kristallgitters von Einfluß sein. Falls eine größere Plastizität des Wolframs die Hauptrolle spielt, müßte poröses Tantalkarbid (Versuche in dieser Richtung sind beabsichtigt), das einen wesentlich höheren Schmelzpunkt und eine höhere Erweichungstemperatur besitzt, leichter zu Körpern mit beständiger poröser Struktur verarbeitet werden können. Es handelt sich hier um ein allgemeineres wissenschaftlich und technisch interessantes Problem: die Herstellung metallischer, beim Erhitzen unveränderlicher Körper von höherem Widerstand, als das kompakte Metall ihn aufweist.

Auch die Leitfähigkeit nichtmetallischer Leiter wurde in den letzten Jahren als deutlich abhängig von der Korngröße gefunden (vgl. Hevesy, Ztschr. Physik 36, S. 481, und die Arbeiten von Smekal), u. zw. in dem Sinne, daß Einkristalle schlechter leiten als polykristalline Körper aus derselben Substanz. Da man nicht gut annehmen kann, daß die Leitfähigkeit innerhalb des Kristalliten besser geworden ist, muß man eine Leitung längs der Korngrenzen voraussetzen. In dieselbe Richtung weist der Umstand, daß reine Oxyde ein wesentlich schlechteres Leitvermögen besitzen als Oxyde mit kleinen Beimengungen anderer Oxyde, u. zw. nur dann, wenn die beigemengten Oxyde mit dem Hauptbestandteil des Körpers keine Mischkristalle bilden, sondern zwischen den Korngrenzen desselben verteilt sind. Die Korngrenzen zeigen also gewissermaßen eine besondere Eigenleitfähigkeit, die mit der des Kristalliten scheinbar nichts zu tun hat.

Nach einer bekannten Maxwellschen Beziehung besteht nun ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Lichtabsorption:

## Lichtabsorption und Strahlung.

Man hätte auf Grund dieser Beziehung vermuten können, daß nichtmetallische Körper bei den Temperaturen, bei denen sie zu leiten anfangen, auch eine beträchtliche Lichtabsorption und damit Lichtstrahlung aufweisen. Tatsächlich weiß man schon lange, daß manche bei gewöhnlicher Temperatur weiße Körper, wie der Nernst-Stift, bei hohen Temperaturen in ihren Strahlungseigenschaften sich dem schwarzen Körper nähern. Auch hier lassen sich in einzelnen Fällen, wie der Verfasser mit seinen Mitarbeitern gezeigt hat, deutlich Zusammenhänge mit der Korngröße nachweisen. So wurden die Strahlungseigenschaften von weißem Saphir und Rubin mit denen der entsprechenden kleinkristallinischen Körper, also reinem Aluminiumoxyd und chromhaltigem Aluminiumoxyd, verglichen und gezeigt, daß die Strahlung der letzteren wesentlich höher und weniger selektiv ist (vgl. Physikal. Ztschr. *28*, 1927, S. 82). Es entsteht nun die Frage, ob die stärkere Absorption kleinkristallinischer nichtmetallischer Stoffe bei hoher Temperatur auf steigende Absorption in den Kristallen selbst, verstärkt durch die

langen Lichtwege, die bei den vielfachen Reflexionen an den Grenzen der Kristallite sich ergeben, zurückzuführen ist oder ob die Korngrenzen selbst zu absorbieren und zu strahlen beginnen. Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Korngrenzenleitfähigkeit fester Elektrolyte bin ich zur Auffassung gekommen, daß mindestens ein Teil der Strahlung den Korngrenzen selbst zukommt. Diese Frage kann von erheblicher Bedeutung für technische Probleme sein (Beleuchtungstechnik, Heiztechnik), da eine stark selektive Strahlung nichtmetallischer kleinkristallinischer Stoffe bei hohen Temperaturen nur dann möglich ist, wenn die Kristallite nur in bestimmten Spektralbezirken strahlen und die eben besprochene, vermutlich immer über das ganze Spektralgebiet annähernd gleichmäßig verteilte Korngrenzenstrahlung nicht vorhanden ist. Es handelt sich also darum, festzustellen, von welchen Umständen die Strahlung der Korngrenzen abhängig und wie groß sie bei den verschiedenen Stoffen ist.

Die Abhängigkeit der Strahlungseigenschaften von der Korngröße, auf die ich vor wenigen Jahren im Zusammenhang mit beleuchtungstechnischen Fragen zuerst hinwies (vgl. Ztschr. Physik *12*, 1922, S. 183), ist bisher merkwürdig wenig beachtet worden, obwohl sie ganz unabhängig von der besonderen Wirkung der Korngrenze stets vorhanden sein muß, und die Abhängigkeit der Farbe eines Stoffes von der Feinheit seiner Teilchen seit langem geläufig ist. W. Ostwald hat schon vor langer Zeit den Unterschied zwischen gelbem und rotem Quecksilberoxyd auf die Korngröße zurückgeführt. Auch sonst hat ja der große Unterschied der Eigenschaften eines und desselben Stoffes je nach der Korngröße sehr oft zur irrigen Annahme verschiedener Modifikationen geführt, wofür Kohle und Graphit das beste Beispiel abgeben, und auch heute scheint noch eine große Anzahl von Substanzen, die für chemische Individuen oder besondere Modifikationen gehalten werden, sich aus anderen wohl bekannten Stoffen, aber in besonderer Korngrößenverteilung zusammenzusetzen, z. B. dürfte das blaue Wolframoxyd ein kolloidales Gemenge von $WO_2$ und $WO_3$ sein.

Zum Schluß soll noch einiges über das Wesen der Korngrenze gesagt werden. Der Umstand, daß man in einigen der besprochenen Fälle von besonderen Eigenschaften der Korngrenzen, verglichen mit den Eigenschaften der angrenzenden Kristallite, sprechen kann, ja sogar für diese Eigenschaften, wenn auch annähernd, Zahlenwerte angeben kann, hat dazu geführt, die Korngrenze als eine Art besonderen Stoffes zu betrachten. Wenigstens läuft die Theorie der Amorphisten (vgl. Rosenhain, Int. Ztschr. Metallographie, 3, 1913, S. 276), die zwischen den Kristalliten den Stoff in amorphem Zustande annehmen, darauf hinaus. Ohne Zweifel steckt in dieser Auffassung ein richtiger Kern (vgl. auch Sauerwald, l. c.). Vielleicht läßt sich dieser wie folgt formulieren: Nach der heutigen Auffassung von Atom und Kristall

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sind die Eigenschaften eines Kristalliten gegeben durch die in dem Raume, den er einnimmt, vorhandenen Kraftfelder, stammend von Atomkern und Elektronen. Auch in der Korngrenze sind solche Kraftfelder vorhanden, die von den angrenzenden Atomen stammen, aber naturgemäß andere sind als innerhalb der Kristallite selbst. Beispielsweise können in den Korngrenzen freie Elektronen oder Ionen vorhanden sein. Verschiedene Erscheinungen, wie die Reibungselektrizität, weisen darauf hin. Dadurch würde verständlich, daß die Korngrenzen eine besondere Leitfähigkeit und den Metallen ähnliche Strahlungseigenschaften besitzen. Auch die Form der Korngrenze muß für ihre Eigenschaften von Wichtigkeit sein. Von ihr hängt es ab, welchen Netzebenen der angrenzenden Kristallite sie an einer bestimmten Stelle parallel läuft und davon wieder die Art der Kraftfelder, die in ihr herrschen. Wichtig ist auch die Frage, wie weit sich die anormalen Kraftfelder erstrecken, denn davon hängt es ab, welcher Teil des Raumes eines kleinkristallinischen Körpers von anormalen und welcher von normalen, dem ungestörten Gitterbau entsprechenden Kraftfeldern erfüllt ist. Das polykristalline Aggregat kann gewissermaßen aus zwei Stoffen zusammengesetzt gedacht werden, dem Kristallitenstoff und dem Korngrenzenstoff (eigentlich mehreren, da Übergänge der Kraftfelder vorhanden sind). Da bei immer weiter abnehmender Korngröße schließlich die molekulare Verteilung das Ende bildet und diese dem ungestörten Einkristalle entspricht, von dem man ausgegangen ist, müssen bei irgendeiner dazwischen liegenden Korngröße die spezifischen Korngrenzeneigenschaften ein Maximum besitzen. Beispielsweise entspricht vielleicht das Maximum der Härte in der früher erwähnten Arbeit von Else Koch-Holm bei Kohlenstoff bestimmter Teilchengröße dieser Auffassung.

---

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b_Supp

Autor(en)/Author(s): Skaupy Franz

Artikel/Article: Korngrenze und Korngröße, ihre Bedeutung für einige wissenschaftliche und technische Fragen. 73-82