Mitteilungen aus dem Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.

Die ohne vorhergehende Kaltbearbeitung eintretende Kornvergrößerung in metallischen Körpern, die aus pulverförmigem Material durch Druck oder Sinterung erhalten werden.

VON F. SAUERWALD.

Mit 1 Tafel (Fig. 1—8) und 3 Figuren im Text.

Bisher ist allgemein eine Änderung der Kristalldimensionen in festen Körpern aus einem einfachen Stoff nur nach einer vorangegangenen Kaltbearbeitung festgestellt worden und in einer neuen Theorie der Rekristallisation¹⁾ hat TAMMANN für aus dem Schmelzfluß erstarrte Metalle nachgewiesen, inwiefern die Kaltbearbeitung für das Eintreten von Kristallisationsvorgängen in ihnen eine notwendige Bedingung ist. Als nun gelegentlich in metallischen Körpern, welche durch Pressung aus pulverförmigem Material erhalten wurden, eine Kornvergrößerung beobachtet wurde, erhob sich die Frage, inwieweit die andersartige Herstellung dieser Körper andere Bedingungen für die Kristallisationsvorgänge als in regulinischen Metallen geschaffen hatte, im besonderen, ob die beobachtete Kornvergrößerung ebenfalls als Wirkung einer Kaltbearbeitung, die etwa bei der Herstellung der Körper eingetreten war, anzusehen war, oder nicht.

Es wurden metallische Körper in Pastillenform aus Fe, Ni, Co, W, Cu, Ag, Al, Zn in stählernen Matrizen hergestellt und dann in reduzierender Atmosphäre höheren Temperaturen ausgesetzt. Die Untersuchung über den Einfluß des Druckes, der bei der Herstellung der Körper angewandt war, erfolgte in der Weise, daß derselbe von hohen Werten bis auf praktisch 0 variiert wurde, wobei zur Verwirklichung des letzteren Extrems der reinen Sinterung die

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **113** (1920), 163.

pulverförmigen Metalle lediglich lose in ein Quarzröhrchen gestopft und dann erhitzt wurden. Das Ziel, den Druck bei der Herstellung überhaupt ganz auszuschalten, war außerdem noch auf einem anderen Wege erreichbar: Es wurden nämlich bei einer weiteren Reihe von Versuchen die Oxyde in Pastillenform gepreßt und in H_2 -Atmosphäre auf höhere Temperaturen gebracht. Zur Verwendung gelangten die Oxyde der oben genannten Metalle, soweit ihre Reduktion bei ziemlich niedrigen, noch weit unter dem Gebiet des Kornwachstums liegenden Temperaturen erfolgt; durch weiteres Erhitzen konnte dann auch hier der Einfluß der Temperatur auf das Kornwachstum untersucht werden.

Experimentelles.

Nähere Angaben über die verwendeten Metalle und Oxyde, über ihren Reinheitsgrad usw. findet man in der Tab. 1. Die Metalle wurden teilweise erst durch Reduktion mit H_2 aus den Oxyden hergestellt, und zwar bei möglichst niedrigen Reduktionstemperaturen.

Tabelle 1.

Metall bzw. Oxyd	Herkunft	Analyse	Redukt.- Temp.	Ätzmittel	Temperatur- gebiet d. be- ginn. Korn- wachstums
Fe	Ferrum- redukt. MERCK	H_2SO_4 Unlös. 1,2% HCl " 0,6% C 0,22% S-Spuren Ges. Fe 98%		{ Alkohol. Pikrinsäure	1100°
Fe_3O_4	KAHLBAUM	Spuren Verunreinigung			
Ni_2O_3	KAHLBAUM	{ etwas Co Spuren Fe	450°	HNO_3 konz.	1100—1200°
Co_2O_3	KAHLBAUM		450°	HNO_3	{ Zwischen 820 u. 1330°
W		{ 0,06% O_2 0,09% C Spur von mit Na_2CO_3 nicht Aufschließbar.		{ Anodisch Na_2CO_3 + NaCl; HNO_3 + HF	{ 2500—2700° w. T.
CuO	KAHLBAUM	{ 0,04% Unlösliches 0,096% Pb 99,76% Cu	400°	HNO_3 konz.	720°
Cu_2O	KAHLBAUM				
Ag_2O	KAHLBAUM		{ nicht gemessen	HNO_3 konz.	{ unterhalb 570°?
Al	KAHLBAUM			{ Anodisch NaOH	keine
Zn	STAUB			HCl	keine

Mit Ausnahme des Wolframs, wo die Höhe der Versuchstemperaturen besondere Maßnahmen nötig machte, wurden die Versuche bei allen Metallen in derselben Weise vorgenommen; dabei unterschied sich

das Verfahren bei den eingehender untersuchten Metallen Fe, Ni, Cu von den übrigen nur dadurch, daß bei letzteren (Co, Ag, Al, Zn) von den unten erwähnten Preßdrucken nur die höchsten (5000 Atm.) in Anwendung kamen.

Die stählerne Matrice zur Herstellung der metallischen Körper, sowie auch der Oxydpastillen, die erst nachher reduziert wurden, hatte bei einer Höhe von einigen Zentimetern eine Bodenfläche von ungefähr 1 qcm. Als Preßdrucke wurden angewandt solche von 5000 und 1500 Atm. Die fertigen Körper hatten eine Höhe von einigen Millimetern. Die Sinterung des losen metallischen Pulvers erfolgte in Quarzröhrchen von ca. 2 cm Länge und 8 mm Durchmesser, in die das Pulver lose hineingestopft wurde.

Die fertigen Körper wurden gewöhnlich zu mehreren in ein Porzellanfingerrohr gelegt, die Lötstelle des Thermoelements in einem Schutzrohr dicht über die Pastillen gebracht, das Rohr mit einem Asbeststopfen, durch den noch ein Gasleitungsrohr ging, dicht verschlossen. Dann wurde ein lebhafter Strom von H_2 eingeleitet und das Ganze in den gewöhnlich schon angeheizten Ofen gebracht. Bis 1000° wurde ein Pt-Reagenzrohrföfen, darüber hinaus ein Kohleröföfen verwendet. Ein Eindringen der kohlendenden Atmosphäre des letzteren in das Porzellanrohr dürfte in allen Fällen ausgeschlossen gewesen sein, was dadurch festgestellt wurde, daß einige im Kohleröföfen ausgeführten Versuche im Platinofen bei derselben Temperatur wiederholt wurden, wobei sich dasselbe Resultat ergab. Außerdem wurde bei einem Versuch bei Fe nach Beendigung eine C-Bestimmung mit negativem Befund ausgeführt. Die Erhitzungsdauer nach Erreichung konstanter Temperatur betrug im Pt-Ofen 30 Minuten, bei den höheren Temperaturen 20 Minuten; einige Versuche bei Fe und Ni zeigten, daß diese Zeit ausreichend für die Einstellung des Gleichgewichts der Korngröße war, denn eine Erhitzung während einer Stunde zeigte kein wesentlich anderes Resultat. Die Temperaturkonstanz belief sich auf $\pm 10^\circ$. Die Versuche wurden bei jedem Metall für jede Anlaßtemperatur und jeden Herstellungsdruck mehrfach ausgeführt, und die Verteilung der Zahl der zu untersuchenden Körper auf die verschiedenen Anlaßtemperaturen erfolgte in der Weise, daß die Temperatur des Beginns der Kornvergrößerung besonders berücksichtigt wurde. Für Fe, Ni, Cu sind die Glühtemperaturen in den Tabellen 2, 3 und 4 angegeben, für die übrigen weniger eingehend untersuchten Metalle siehe weiter unten bei diesen.

Die Erzielung eines Schliffes war bei der größten Mehrzahl aller Pastillen (auch der ungeglühten) möglich, nur in gewissen Fällen nicht, nämlich bei einigen Metallen bei den Körpern, die lediglich gepreßt und nicht geglüht, oder solchen, die nur bei geringen Drucken gepreßt und bei niedrigen Temperaturen geglüht waren. Die zur Ätzung der Schliffe nach Ausprobieren am geeignetsten gefundenen Ätzmittel sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Beobachtung der Schliffe mußte mit sehr erheblichen Vergrößerungen erfolgen (730 fach oder 1040 fach), da das Material sehr feinkörnig war.¹⁾ Im allgemeinen trat bei den angewandten Ätzmitteln die Korngrenze klar hervor. Es störten keine jener Ätzfiguren, die man bei starker Vergrößerung als Linienzüge innerhalb des Geäders der Korngrenzen häufig beobachten kann.²⁾ Nur bei Ni und Cu waren die feinkörnigen Strukturen infolge Ätzwirkung innerhalb der Kristallgrenzen manchmal nicht so deutlich. Immer jedoch konnten, sobald ein etwas größeres Korn vorlag, die Korngrenzen mit Sicherheit als solche erkannt werden.

Für die Metalle Fe, Ni, Cu ist das Ergebnis der Versuche in einer Art Statistik in den Tabb. 2—4 zusammengestellt. Die bei einer bestimmten Temperatur behandelten Körper zeigten zwar im

Tabelle 2. Eisen.

Mittlere Anlaß- temperatur	Zahl ³⁾ der Pastillen mit einem mittleren schein- baren Korndurchmesser v. (Vergrößerung 730 mal)					Mittlere Anlaß- temperatur	Zahl der Pastillen mit einem mittleren schein- baren Korndurchmesser v. (Vergrößerung 730 mal)				
	5	5—8	8	10	20—30 mm		5	5—8	8	10	20—30 mm
Zimmertemp.	1					1075		2	5	3	
670	3					1205					5
750	3					1330			1		8
880	9	2				1400					3
955	4	4	1								

¹⁾ Die Korngröße der losen Metallpulver ist identisch mit den in den Tabellen unter Zimmertemperatur angegebenen. Mit etwas anderen Vergrößerungen sind Beispiele der beobachteten Strukturen in Fig. 1—6 wiedergegeben.

²⁾ Da diese Ätzfiguren zuerst bei Nickel beobachtet wurden, wurde zunächst vermutet, daß es sich hier um Wirkung von Umwandlungen handeln könnte, und der Erscheinung systematisch bei allen erreichbaren Metallen nachgegangen. Es zeigte sich jedoch dann, daß sie auch bei nicht polymorphen Metallen auftraten, daher konnte es sich nur um eine nicht wesentliche Ätzwirkung handeln.

³⁾ Die Gesamtzahl der bei einer Temperatur untersuchten Körper wird durch die Summe der in einer horizontalen Reihe befindlichen Zahlen gegeben.

Tabelle 3. Nickel.

Anlaß- tempe- ratur	Zahl der Pastillen mit einem mittleren scheinbaren Korn- durchmesser von (Vergröße- rung 1040 mal)					Anlaß- tempe- ratur	Zahl der Pastillen mit einem mittleren scheinbaren Korn- durchmesser von (Vergröße- rung 1040 mal)				
	2	2—5	5	5—10	10 und darüber		2	2—5	5	5—10	10 und darüber
Zimmer- temp.	1					1125		3	4		
720	5					1225		3	1	4	
920	2	1				1330				5	3
1025	8		1	1		1380					4

Tabelle 4. Kupfer.

Anlaß- temperatur	Zahl der Pastillen mit einem mittleren scheinbaren Korndurchmesser von (Vergrößerung 730 mal)			
	3—5	5—8	10	10—15 mm u. darüber
Zimmertemp.	1			
520	5			
625	9			
720	3	4	2	
820		2		8
925				6

wesentlichen immer dasselbe Bild, doch ergaben sich auch gewisse Schwankungen in der Korngröße. In den Tabellen ist verzeichnet, wie viele der bei einer bestimmten Temperatur geglühten Körper die einzelnen, im Kopf der Tabelle angegebenen, Korngrößen zeigten. Als ein sehr wesentliches Resultat hatte sich ergeben, daß die Herstellungsart der Körper, Pressung, Sinterung oder Reduktion von Oxydpastillen auf das Eintreten der Kornvergrößerung bei einer bestimmten Temperatur nicht von Einfluß war und daher brauchte diese in den Tabellen nicht zum Ausdruck zu kommen.

Die aus diesen Tabellen sich ergebenden Temperaturen des Beginns der Kornvergrößerung sowie die bei den anderen Metallen beobachteten, wo das geringere Versuchsmaterial die Aufstellung von Tabellen nicht lohnte, sind in der Tab. 1 verzeichnet. Wenn die beobachteten Erscheinungen der Kornvergrößerung auch im wesentlichen immer einander ähnelten, so verhielten sich in manchen Einzelheiten doch die einzelnen Metalle auch charakteristisch, wovon einige Bemerkungen folgen mögen.

Eisen: Zu erwägen war von vornherein die Frage, welchen Einfluß auf die Kornvergrößerung die Umwandlungen des Fe haben würden, besonders die mit erheblicher Kontraktion verbundene β — γ -Umwandlung. Nun fällt die beobachtete Temperatur der Kornvergrößerung in das Gebiet der Temperaturbeständigkeit der γ -Modifikation und daher scheint das Kornwachstum in unserem Falle im Gegensatz zu den Erscheinungen der Rekristallisation von den Umwandlungen nicht beeinflußt werden zu können. Es ist allerdings bemerkenswert, daß bei der Temperatur von 1205° sehr große Hohlräume im Schliffbild erscheinen, wogegen kleinere Hohlräume, die in den Pastillen noch von der Herstellung vorhanden sind, nicht mehr sichtbar sind. Diese Erscheinung könnte mit der Volumveränderung β — γ zusammenhängen, es ist nur merkwürdig, daß dieselbe nicht schon bei 955° und 1075° in demselben Maße auftritt. Ähnliches ist übrigens nur noch bei Co beobachtet worden, das auch bei 1150° einen Umwandlungspunkt besitzt.

Nickel: Eine Erscheinung, die offenbar mit der Volumänderung des Nickels bei 320° zusammenhängt, war die, daß Pastillen aus metallischem Nickel an ihrer Oberfläche Ausbeulungen zeigten, während die jedenfalls erst oberhalb von 320° reduzierten Oxydpastillen diese nicht aufwiesen.

Kobalt: Gute Korngrenzen wurden nur an vereinzelten Stellen erhalten. Aus diesen, sowie aus dem Umstande, daß der Ätzangriff bei den niedrig geglühten Schliffen (ähnlich wie bei Eisen, wenn dort die Ätzung länger dauerte) ungleich stärker war, als bei denen, die höherer Temperatur ausgesetzt waren, wurde auf eine Kornvergrößerung zwischen 820° und 1330° geschlossen.

Wolfram¹⁾: Zur Untersuchung des Wolframs mußte auf Versuche, eine Kornvergrößerung in losem Material und in Körpern, die durch Reduktion von gepreßten Oxyden erhalten waren, wegen der Höhe der anzuwendenden Temperatur, die eine besondere Apparatur nötig machte, verzichtet werden.

¹⁾ Über die Kristallisation von Wolfram in Körpern aus feinkörnigem Material finden sich in der umfangreichen Literatur eine Reihe Angaben, so z. B. in den Arbeiten über Züchtung von Einkristalldrähten [vgl. die Darstellung in Gross, Sammelkristallisation, *Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik* 15 (1918), 270], sowie in einer Arbeit von JEFFRIES (*Engineering* 106, 239); doch sind im allgemeinen die Versuchsbedingungen in den ersteren nicht sehr eindeutig bestimmt und in der letzteren sind nur 2 Temperaturen berücksichtigt.

Bei den Versuchen mit Wolfram zeigte sich ein erheblicher Einfluß auf die in Frage stehenden Kristallisationsvorgänge von seiten der Materialbeschaffenheit, wobei der wesentliche Faktor jedenfalls seine Reinheit gewesen sein dürfte. Es standen zwei verschiedene Arten Wolfram zur Verfügung, von denen das eine sicher erhebliche Verunreinigungen aufwies. Bei letzteren war es auch nach Sinterung von gepreßten Körpern zwischen 2000° und 3000° nicht möglich, Schliffe zu erhalten, und die Untersuchung wurde nur mit dem reineren Material durchgeführt.

Bis 2000° wurden die Versuche in derselben Weise durchgeführt wie bei den anderen Metallen, die Pastillen wurden hier mit Drucken von 5000 und 990 Atm. hergestellt. Zur Bestimmung der höheren Temperaturen diente ein Holbornpyrometer. Die abgelesenen schwarzen Temperaturen dürften weitgehend mit der wahren Temperatur übereinstimmen, da Hohlraumstrahlung vorlag. Eine Kornvergrößerung war bei diesen Temperaturen noch nicht zu beobachten. Es war keineswegs möglich, bei allen Proben Schlifflächen zu erhalten und dieser Unterschied im Verhalten der einzelnen Körper, der bei den anderen Metallen ja auch schon konstatiert war, wurde beim Wolfram etwas genauer untersucht. Ebenso wie die gepreßten und ungeglühten Proben eine sehr geringe Festigkeit hatten und beim Schleifen auf der Schmirgelscheibe ein mattes graues Aussehen behielten, tun dies auch die bei niedrigen Temperaturen geglühten Pastillen. Größere metallisch erscheinende Konglomerate treten erst nach einer Erhitzung auf eine ziemlich bestimmte Temperatur auf, die in ihrer Höhe von dem bei der Herstellung der Proben angewandten Preßdruck abhängt. Bei Proben, die unter einem Druck von 5000^1 Atm. hergestellt waren, zeigten sich die ersten metallischen Flächen nach dem Erhitzen auf 1200° . Bei Pastillen mit einem Herstellungsdruck von 990 Atm. zeigte erst nach dem Erhitzen auf 1800° eine von 2 Pastillen metallische Komplexe, die andere zeigte solche auch dann noch nicht. Loses Wolframpulver sinterte auch bei 1900° nicht zu einem festen Körper zusammen. Das erstmalige Erscheinen der metallischen Flächen bei den höchstgepreßten Pastillen bei 1200° ließ sich ganz gut reproduzieren, bei

¹⁾ Da der Druck bei der Herstellung der Pastillen sich ungleichmäßig fortpflanzt, will die Messung desselben natürlich nicht allzuviel besagen, doch werden bei dem gemessenen Gesamtdruck im Innern der Matrice die auftretenden Maximaldrucke immer von annähernd gleicher Größe sein und diese Stellen ergeben bei erhöhter Temperatur ein intensiveres Zusammenschweißen.

1100° wurden solche in keinem Falle erhalten. Unter gleichen Bedingungen hergestellte Pastillen ergaben bei zunehmender Temperatur immer mehr metallische Schliffflächen, bei 2000° waren dieselben völlig metallglänzend. Die Erhitzungsdauer vermag den Einfluß der Temperatursteigerung bei weitem nicht zu ersetzen. Sie betrug gewöhnlich 30 Minuten, bei den höchsten Temperaturen bis 2000° etwas weniger. Bei 1100° wurden bei den höchstgepreßten Pastillen auch nach 6stündiger Erhitzung keine zusammenhängenden Schliffflächen erzielt.

Da die Temperaturen bis 2000° eine Kornvergrößerung noch nicht erkennen ließen, mußte zu höheren Temperaturen übergegangen werden, deren Erreichung eine besondere Apparatur erforderte. Studien über das Verhalten von Wolfram bei höheren Temperaturen sind u. a. auch von RUFF und WUNSCH¹⁾ gemacht worden, die sich der direkten Widerstandserhitzung bedienten. Zu dieser wurde auch im vorliegenden Falle übergegangen und ein entsprechender Apparat konstruiert, der anderen Ortes veröffentlicht wird.²⁾ Derselbe erlaubte aus pulverförmigem Wolfram mit 3500 Atm. gepreßte Stäbe von 6 cm Länge, 4 × 4 qmm Querschnitt, die in zwei Elektroden eingespannt wurden, in einer beliebigen Gasatmosphäre, in unserem Falle H₂, bis zum Schmelzpunkt zu erhitzen. Allerdings mußten die Stäbe, um ein Einspannen zu ermöglichen, erst bei 1200° vorgesintert sein. Die Temperatur wurde hier ebenfalls mit Holbornpyrometer gemessen, indem die frei eingespannten, glühenden Stäbe durch ein Glimmerfenster anvisiert wurden. Hier sind infolgedessen die wahren Temperaturen höher als die gemessenen und zunächst angegebenen schwarzen Temperaturen. Die erforderliche Korrektur genau zu bestimmen, ist nicht möglich, da das Reflexionsvermögen der Stäbe je nach der zufälligen Oberfläche wechselte, sie dürfte zwischen Beträgen von 100—300° schwanken. Bei der Schätzung der mittleren wahren Temperatur muß auch noch der Umstand berücksichtigt werden, daß die Stäbe innen eine etwas höhere Temperatur hatten wie außen, die Differenz dürfte 100° nicht überschreiten.

Bis 2000° ist nur eine ganz geringe, kaum mit Sicherheit als Kornvergrößerung zu bezeichnende Änderung der Struktur festzustellen, wenn man von der Schließung der größeren, von der Her-

¹⁾ Z. anorg. Chem. 85 (1914), 292.

²⁾ Z. f. Elektrochem. 28 (1922), 181.

stellung herrührenden Zwischenräume und der dadurch bedingten Schwindung absieht. Erst bei den Stäben, die bei 2400° (s. T.) angelassen waren, ließ sich in 2 von 3 Fällen eine merkbare Kornvergrößerung beobachten. Bei 2600° (s. T.) trat bei 2 Versuchen in beiden Fällen eine erhebliche Vergrößerung der Körner ein, bei 2800° (s. T.) nahm dieselbe noch ein größeres Maß an. Die Versuchsdauer bei diesen hohen Temperaturen betrug 12 Minuten, ohne die zum Anheizen und Abkühlen nötige Zeit. In einem Falle gelang es, den innen heißeren Teil des Stabes bei sehr schneller Heizung und Abkühlung zum Schmelzen zu bringen. Dieser zeigte nachher innen eine sehr grobkörnige Struktur, die durch das Abkühlen aus der flüssigen Phase entstanden war, während die äußeren Teile ganz feinkörnig geblieben waren. Wie auch noch einige andere Versuche bei 2500° und 2700° mit geringeren Erhitzungsdauern zeigten, nimmt also auch bei diesen hohen Temperaturen die Geschwindigkeit der Kornvergrößerung nicht unverhältnismäßig zu, sondern scheint dieselben Dimensionen wie bei den anderen Metallen zu haben.

Bei den höheren Temperaturen wurde häufiger nach dem Erhitzen frei an der Oberfläche der Stäbe in die Luft ragende größere Kristalle beobachtet, sowie große Kristalle auf den Schlifflächen, die sich immer an den Rändern von Spalten fanden. Diese dürften wohl durch Reduktion von einer aus dem Stab verdampfenden geringen Menge Oxyd entstanden sein, welches von dem an der Oberfläche und in den Rissen im großen Überschuß vorhandenen H_2 mit großer Geschwindigkeit reduziert wurde.

Kupfer: Das erhaltene Kupfer (wie auch Silber) zeigte nach der Reduktion auch ziemlich grobe Partikel bis zu 1 mm Durchmesser. Diese Körner waren jedoch nicht identisch mit einfachen Kristallindividuen, sondern sie stellten lediglich ein Haufwerk bereits bei der Darstellungstemperatur miteinander verklebter kleiner Kristalle dar. Dies ließ sich aus dem Ergebnis der Erhitzungsversuche entnehmen. Die größeren Körner wurden übrigens bei den zuletzt angestellten Versuchsreihen aus dem Pulver durch Sieben entfernt.

Silber: Anlaßtemperaturen waren 570° , 870° , 930° .

Während ungeglühte Schliffe eine scheinbare Korngröße von im Mittel 2–5 mm zeigten, zeigten die geglühten nach einer Erhitzung auf 910° nur eine so unwesentliche und nicht in allen Teilen konstatierbare Kornvergrößerung, daß dieselbe mit der bei

den anderen Metallen festgestellten nicht verglichen werden kann. Bemerkenswert erscheint es unter diesen Umständen, daß ein Ag-Regulus aus dem Schmelzfluß, der im Tammannofen unter den gewöhnlichen Bedingungen abgekühlt war, nicht sehr viel größere Körner erkennen ließ, wie die der erhaltenen Schliffe, während die anderen Metalle unter denselben Abkühlungsbedingungen ein sehr viel größeres Korn als die gesinterten Körper zeigten. Es scheint also beim Ag einerseits bei der Erstarrung aus dem Schmelzfluß eine sehr große Kernzahl vorzuliegen, andererseits scheinen beim Reduktionsvorgang aus dem Oxyd die Kräfte der Gitterumstellung solche zu sein, daß schon hier ein dem regulinischen Metall, auch der Größenordnung der Kristallite nach, ähnliches Gefüge entstehen kann. Es ist möglich, daß hier ein Zusammenhang mit der verhältnismäßig niedrigen Rekristallisationstemperatur des Ag¹⁾ vorliegt.

Aluminium und Zink. Aluminiumpastillen wurden aus pulverförmigem Aluminium (KAHLBAUM) hergestellt und bei 470 und 630° 30 Minuten geglüht. Aus den Schliffen, die anodisch in NaOH geätzt wurden, war die Form der kleinen flachen Partikel des Ausgangsmaterials noch deutlich zu erkennen. Eine Änderung des Gefüges durch das Glühen war nicht zu beobachten. Offenbar war die Kornvergrößerung durch die Oxydschichten, die die Teilchen bedeckten, hier verhindert. Die H₂-Atmosphäre konnte ja nicht von Einfluß sein.

Dasselbe Resultat wurde mit einer Pastille aus gepreßtem Zinkstaub erzielt, die nach 1/2-stündiger Exposition auf 360° nicht einmal eine zusammenhängende Schlifffläche ergab.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

Als allgemeines Resultat der angestellten Versuche kann folgendes bezeichnet werden:

Aus pulverförmigem Metall können durch Druck oder Sinterung oder beides Körper von erheblicher Festigkeit erzielt werden. Wenn man als annäherndes Kriterium für die Festigkeit die Eigenschaft ansieht, an Polierscheiben metallische Flächen zu geben — zweifellos ist dazu ein ganz bestimmter Zusammenhang der einzelnen Teilchen notwendig —, so ergibt sich, daß dieser Grad der Festigkeit in bestimmter Weise von dem Druck bei der Herstellung der Pastillen und der Temperatur abhängig ist. Besonders bei Wolfram

¹⁾ NISHIKAWA und ASAHORA, *Physical Review* **XIV**, II. (1920), 38.

wurde festgestellt, daß, je höher der Herstellungsdruck war, um so niedriger die Temperatur des Eintretens erhöhter Festigkeit war.

Der durch Druck erreichbare Zusammenhalt der einzelnen Teilchen ist niemals von einer Veränderung der Korngröße begleitet. Bei der Wirkung der Temperatur ist dies im allgemeinen zunächst, soweit ziemlich niedrige Temperaturen in Frage kommen, ebenfalls nicht der Fall. Bei den höher liegenden Temperaturen jedoch läßt sich bei den Metallen Fe, Ni, Co, W, Cu eine Zunahme der Korngröße beobachten. Die Grenze, wo dieselbe auftritt, läßt sich in günstigen Fällen zwischen 100° einschließen, das Kornwachstum nimmt jedoch mit weiter fortschreitender Temperatur noch stetig und erheblich zu. Die Temperatur des merklich werdenden Kornwachstums ist unabhängig vom Druck bei der Herstellung der Körper und für ein bestimmtes Metall charakteristisch. Das zeigte sich auch bei der Beobachtung von metallischen Körpern, die ohne Druck nur durch Sinterung erhalten waren, und solchen, deren Oxyde als solche in Pastillenform gepreßt und dann reduziert waren. Sie zeigten dieselbe Temperatur des Kornwachstums wie Körper aus metallischem Pulver, die unter einem Druck von 1500 und 5000 Atm./qcm hergestellt waren. Wesentlich für den Ausfall der Versuche ist, daß dieselben in reduzierender oder wenigstens nicht oxydierender Atmosphäre ausgeführt werden.

Bei Körpern aus Aluminium und Zink ließ sich eine Kornvergrößerung nicht erzielen.

Zur theoretischen Deutung.

Von den beiden festgestellten Tatsachen 1. der von Druck und Temperatur abhängigen oberflächlichen Verschweißung der Teilchen und 2. der nur von der Temperatur abhängigen Kornvergrößerung, wollen wir im folgenden nur auf die zweite eingehen.

Das Wesen des Herstellungsdruckes der Körper: Zunächst, als noch wenige Versuche mit gepreßten Pastillen aus metallischem Pulver vorlagen, erschien es als naheliegendste Annahme, daß das Metall bei Herstellung der Pastillen in einen Zustand der Kaltbearbeitung gekommen war, der bei erhöhter Temperatur zu einer Änderung der Korngröße, also zur Rekristallisation führen mußte. Aber eine einfache Überlegung führte bald zu Zweifeln an dieser Auffassung. Deformiert werden kann offenbar nur ein Körper, der eine bestimmte Form hat und in dem die einzelnen Kristalliten schon eine bestimmte Lage zueinander haben.

Im Moment der Pressung hat aber eine Pastille aus feinkörnigem Material gar keine bestimmte Form, die Teilchen sind frei gegeneinander beweglich, daher kann einerseits der Gesamtkörper niemals als deformiert bezeichnet werden, andererseits wird auch eine Deformation der einzelnen Teilchen infolge der Möglichkeit des Ausweichens leicht vermieden werden.¹⁾

Wenn die Kornvergrößerung mit einer Deformation etwas zu tun gehabt hätte, hätte ferner nach bekannten Tatsachen der Rekristallisationserscheinungen bei Herabsetzung des Herstellungsdruckes die zur Kornvergrößerung notwendige Temperatur höher sein müssen, aber sie blieb dieselbe, sogar auch in den erst nach der Pressung reduzierten²⁾ Körpern und auch dann, als das Pulver nur lose zusammengedrückt wurde. Es ist deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß eine Kaltbearbeitung auch in den stark gepreßten Pastillen nicht eingetreten ist.

Einfluß von Verunreinigungen: Ein Punkt, der für die Kritik der beobachteten Erscheinungen sehr von Wichtigkeit sein wird, ist die Reinheit der verwendeten Präparate. Es ist natürlich von größter Bedeutung, ob wir bei der beobachteten Kornvergrößerungstemperatur flüssige Phase, wenn auch in noch so geringer Menge annehmen müssen, oder nicht. Zu diesem Zweck sind die Analysen ausgeführt, deren Resultate in Tab. 1 angegeben sind. Beim Ni und Fe sind die festgestellten Verunreinigungen isomorpher Natur und durch sie kann bei den in Frage stehenden Temperaturen das Auftreten einer flüssigen Phase nicht verursacht werden. Beim Wolfram ist dasselbe auch wegen des großen Abstandes vom Schmelzpunkte ebenfalls unwahrscheinlich. Natürlich ist damit die Frage noch nicht erledigt, denn offenbar können auch analytisch nicht nachweisbare Mengen schon als Mutterlauge beim Kristallisationsvorgang wirken. Die endgültige Entscheidung ist auf analytischem Wege wohl überhaupt nicht zu erbringen, sondern nur dadurch, daß man durch fortschreitende Reinigung der Präparate sich dem Zustand der völligen Reinheit möglichst zu nähern sucht

¹⁾ Zu erwägen bliebe höchstens, inwiefern in den Einzelteilchen von der Reduktion her innere Spannungen zurückgeblieben sein könnten. Wegen der geringen Größe der Kristalle dürften diese aber kein erhebliches Maß haben können.

²⁾ Eine Kornvergrößerung der Oxydteilchen vor der Reduktion dürfte wegen der niedrigen Reduktionstemperaturen und der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit ausgeschlossen gewesen sein.

und sieht, ob dabei die Erscheinungen andere werden (eine derartige Untersuchung ist beabsichtigt).

Kinetische Deutung der Kornvergrößerung: Durch Pressung oder Erhitzung auf höhere Temperatur wird zunächst eine Annäherung der Teilchen aneinander hervorgebracht, die wir oben als von Druck und Temperatur abhängig kennen gelernt haben. Diese Annäherung ist auf statische Adhäsionskräfte, die auch irgendwie als Gitterkräfte zu denken sind, zurückzuführen und ist Vorbedingung für das Eintreten einer Kornvergrößerung. Vergewärtigen wir uns die Struktur der Pastillen, nachdem die Annäherung vor sich gegangen ist. Es liegen sich die Oberflächen zweier Partikelchen, d. h. die Grenzebenen ihrer Gitter gegenüber. Von beiden Gittern aus reichen die Kraftfelder in den zwischen ihnen befindlichen Raum hinein. In beiden Gittern schwingen die Atome, und die Amplituden sowie der Wirkungsbereich der Kraftfelder nehmen mit der Temperatur an Größe zu. Es kann so der Fall eintreten, daß sich die Wirkungsbereiche berühren und überdecken und die Atome mit größerer Amplitude, die auch im eigenen Gitter bei dieser Temperatur die Plätze miteinander zu tauschen imstande sind, in den Bereich des fremden Gitters einbezogen werden können. Dieses würde zu einer Verschiebung der Korngrenze führen können. Ob die Korngrenze an der Stelle bleibt oder nach der einen oder anderen Seite wandern wird, wird davon abhängen, ob sich ein Gleichgewicht zwischen den von rechts nach links und umgekehrt wandernden Atomen einstellt, oder die eine oder andere Richtung überwiegt.

Zum weiteren Ausbau dieser kinetischen Vorstellung, besonders um sich die Möglichkeit des Überwiegens der einen Wanderungsrichtung erklären zu können, darf man wohl von der plausiblen Annahme ausgehen, daß im Gitter die Kraftvektoren nach verschiedenen Richtungen entsprechend der Symmetrie des Gitters verschieden und die Schwingungen in bestimmter Weise im Gitter orientiert sind.

Betrachten wir z. B. der Einfachheit halber ein Konglomerat von Kristallen mit einer ausgezeichneten Hauptachse, in deren Richtung auch die maximalen Amplituden liegen sollen; in derselben Richtung soll der Wirkungsbereich der Gitterkräfte ein Minimum haben. Wir betrachten wieder zwei benachbarte Gitter und zwar den Fall, daß die Hauptachse des einen senkrecht zum anderen liegt, wie es in der Fig. 9 schematisiert ist, wo die maximalen

Amplituden durch Pfeile dargestellt sind. Im Gitter I schwingen die Atome in der Hauptachse parallel zur Oberfläche, in dem Gitter II senkrecht zu letzterer. Die Annäherung zwischen beiden ist eine so große, daß die Wirkungsbereiche sich überdecken, ihre Resultanten vereinigen sich so, daß links von der gestrichelten Linie die Anziehung nach I überwiegt, rechts nach II. Wenn wir nun abzuschätzen versuchen, von welchem Kristall mehr Atome in den Wirkungsbereich des anderen Gitters als umgekehrt gelangen, wodurch die Geschwindigkeit einer etwa erfolgenden Verschiebung der Korngrenze definiert wird, so haben wir hier offenbar den Fall vor uns, daß der Kristall I mit erheblicher Geschwindigkeit wachsen wird, denn die sich weit von ihrer Gleichgewichtslage entfernenden

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

Atome des Gitters II werden leicht einzeln in den Wirkungskreis I kommen, während die Atome des Gitters I kaum in den Wirkungsbereich von II kommen werden.¹⁾ Wir sehen, daß diese Lage sogar die günstigste unter allen für das Kornwachstum sein wird. Natürlich werden sich, wenn wir zu anderen Lagen der Kristalle übergehen, solche, die nur wenig von diesem günstigsten Grenzfall verschieden sind, in der Geschwindigkeit des Kornwachstums auch nur wenig von diesem unterscheiden. Schließlich wird aber doch, je mehr wir uns die Kristalle gegen die erste Hauptlage gedreht denken, die Geschwindigkeit, mit der die Korngrenze wandert, abnehmen.

Es ergeben sich so eine ganze Reihe Möglichkeiten der verschiedenen Lagerung, von denen sich zwei Grenzfälle vor den anderen auszeichnen, die in Fig. 10 und 11 dargestellt sind. In Fig. 10 handelt es sich um den Fall, daß die beiden Gitter in einer Richtung liegen und die Schwingungen aufeinander zugerichtet

¹⁾ Dem Umstande, daß der Wirkungsbereich II in der Richtung der Schwingungen dauernd Schwankungen unterworfen ist, kann in der Zeichnung nicht Rechnung getragen werden. Diese dürften als Gesamteffekt auch noch eine Schwächung der Kräfte des Gitters II gegenüber I bedeuten.

sind. Hier wird keine Verschiebung der Korngrenze eintreten, dieselbe wird aber unter Umständen allmählich verwischt werden. Dabei kommt es offenbar darauf an, wie sich die maximale Amplitude zu dem maximalen Wirkungsbereich verhält. In Fig. 11 liegen die Gitter parallel nebeneinander und beide Schwingungen erfolgen parallel zur Oberfläche. Hier wird die Korngrenze wahrscheinlich als solche überhaupt erhalten bleiben, da gar kein oder nur ein sehr geringer Austausch von Atomen stattfinden wird. (Diese beiden letzten Fälle sind auch insofern ausgezeichnet, als sie die Grenzfälle von Zwillingsstellungen darstellen).¹⁾ Es erscheinen so in unseren Metallkörpern nach einer Kornvergrößerung als Endzustände gleichgerichtete Begrenzungsflächen von nebeneinander liegenden Kristalliten (auch bei anderen Kristallsystemen) als besonders wahrscheinlich. Solche wurden tatsächlich in den Schläfen von Cu und Ni, wo die Schnittlinien mit den Schläffflächen als Parallelen erscheinen, sehr häufig gefunden; wo sich dieselben nicht finden, kann eine größere Streuung der maximalen Amplituden angenommen werden, oder es können auch Nebenumstände wirksam sein, wie vielleicht beim Fe eine abnorme Schwindung, die zu größeren Zwischenräumen führt, und auch gelegentlich Verunreinigungen. Es ist bemerkenswert, daß parallele Begrenzungslinien der Kristallite auf den Schläffbildern in den rekristallisierten Metallen ebenfalls eine bekannte Erscheinung bilden, wo sie gewöhnlich als Zwillinge aufgefaßt werden, ohne daß allerdings eine nähere Begründung ihrer als Gleichgewichtslage ausgezeichneten Eigenschaften versucht zu sein scheint.

Die Annahme einer ausgezeichneten Schwingungsrichtung kann natürlich nur Geltung haben für Gitter mit einer ausgezeichneten Achse, da die Symmetrie der Schwingungsmaxima der Symmetrie des Gitters entsprechen muß. Für das meist in Frage kommende reguläre System wären gleiche maximale Amplituden, z. B. für drei senkrecht aufeinander stehende Richtungen anzunehmen. Eine ins einzelne gehende Auseinandersetzung der hier vorliegenden Möglich-

¹⁾ Ein Ausbleiben der Verschiebung der Korngrenzen wird natürlich auch eintreten, wenn zufällig die Gitter sich an einer Stelle nicht genügend genähert haben, sei es, daß ein leerer Raum oder Verunreinigungen zwischen ihnen liegen. Für die Veränderung trotz freien Zwischenraumes ist allerdings evtl. noch an den Materialtransport durch vergastetes Metall zu denken. Doch dürfte, wie noch unten wahrscheinlich gemacht wird, dieser Einfluß nicht unmittelbar wesentlich in Frage kommen.

keiten würde zu weit führen, es kann jedoch gesagt werden, daß sie prinzipiell nichts Neues bringen.

Für das Eintreten der hier in Frage stehenden Kornvergrößerung ist es offenbar wesentlich, daß zwischen den metallischen Oberflächen keine Anhäufungen von Verunreinigungen im wesentlichen Maße vorliegen, und in der Tat haben wir keinen Grund, eine solche anzunehmen. Wenn Verunreinigungen in den Preßkörpern vorhanden sind, so dürften dieselben gleichmäßig überall verteilt sein, oxydische Bestandteile sich eher sogar im Inneren der Kristalliten finden. Diese aus der Herstellung der Pastillen sich ergebende Eigenschaft der Oberfläche der Kristalle, die sie im Gegensatz zur Struktur regulinischer Metalle stellt, wird uns gerade die Möglichkeit geben, den Unterschied zwischen der beobachteten Kornvergrößerung und der Rekristallisation¹⁾ zu verstehen. Die Rekristallisation in regulinischen Metallen hat eine Kaltbearbeitung zur Voraussetzung, da hier die Zwischenwände, die die Kristallite voneinander trennen, erst zerrissen werden müssen (TAMMANN, l. c.). Diese Notwendigkeit besteht für die Sinterkörper nicht, da keine Zwischenwände vorhanden sind. Lediglich bei Körpern aus Al und Zn mußte die jedenfalls hier vorhandene Oxydhaut von hemmendem Einfluß sein und gerade bei ihnen wurde auch keine Kornvergrößerung beobachtet.

Die kinetische Anschauung dürfte den beobachteten Tatsachen in allen wesentlichen Punkten gerecht werden: Sie zeigt, daß das Eintreten der Kornvergrößerung nur von den Gitterkonstanten im weiteren Sinne, also der Eigenart des Materials, und der Temperatur abhängt, sowie unter welchen Bedingungen dieselbe aufhört. Sie zeigt auch, daß das Kornwachstum unabhängig von der Größe der Kristalle ist und daß an sich ebensogut größere Kristalle auf Kosten kleinerer, wie umgekehrt wachsen können. Beide Möglichkeiten müssen wenigstens im fortgeschrittenen Stadium der Kornveränderung auch bei den hier behandelten Versuchen offen gelassen werden, wenn auch in Summa nur ein Kornwachstum beobachtet wurde. Um eine Verkleinerung von Körnern festzustellen, hätte das Verhalten einzelner Kristallindividuen genauer verfolgt werden müssen. Eine Verkleinerung der anfänglich vorhandenen Korngröße ist wenig wahrscheinlich, denn bei den dann zu erwartenden Korn-

¹⁾ Die Erscheinungen einer wirklichen Rekristallisation nach erfolgter Kaltbearbeitung bei den in Frage stehenden Körpern sollen Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

größen hätte sich schon der Einfluß ihrer kleinen Dimensionen und ihre daraus folgende Instabilität wieder im Sinne eines Kornwachstums geltend machen müssen.

Temperatur der Kornvergrößerung und andere physikalische Eigenschaften: Da die Erscheinung der Kornvergrößerung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur sich für ein bestimmtes Metall als recht charakteristisch erwiesen hat, wurde versucht, einen Zusammenhang mit anderen Materialkonstanten aufzufinden. Es liegt zunächst der Gedanke nahe, alle Bewegungserscheinungen in festen Metallen auf den Bestandteil an Atomen, die eine gewisse besonders große Beweglichkeit besitzen, zurückzuführen. Eine Größe, die hiermit in gewissem Zusammenhange stehen muß, ist der Dampfdruck der festen Metalle. Wenn eine einfache Beziehung zwischen Dampfdruck und Kornvergrößerung bestehen würde, so hätte vielleicht die Temperatur der beginnenden Kornvergrößerung bei gleichen Dampfdrücken der Metalle liegen müssen, dies ist jedoch nicht der Fall.¹⁾ Andererseits zeigte sich zwischen der Temperaturabhängigkeit und der der Kornvergrößerung eine gewisse Übereinstimmung insofern, als die Kornvergrößerung ebenso wie der Dampfdruck mit der Temperatur zuerst langsam und dann schneller zunimmt, etwa nach einer logarithmischen Funktion.

Es wurde ferner versucht, eine Beziehung zwischen den absoluten Schmelztemperaturen und den Temperaturen der beginnenden Kornvergrößerung festzustellen. Hierbei ergab sich, daß bei den vier eingehender untersuchten Metallen der Beginn der Kornvergrößerung bei 0,74—0,81 der absoluten Schmelztemperatur liegt. Dies Resultat ist natürlich mit größter Vorsicht zu bewerten, weil die Temperatur der beginnenden Kornvergrößerung ja keine sehr bestimmte Größe ist und es sich nur um die Feststellung bei 4 Metallen handelt.

Zusammenfassung.

Eine Zusammenfassung der rein experimentellen Ergebnisse ist schon am Ende des experimentellen Teils gegeben worden. Die Erörterung derselben führte zunächst zu der Auffassung, daß in keinem Falle — auch nicht bei den gepreßten Körpern — die beobachtete Kornvergrößerung die Folge einer Kaltbearbeitung bei Herstellung der Versuchskörper sein kann, daß eine solche vielmehr

¹⁾ Die Dampfdrucke wurden entnommen aus der Arbeit von VAN LIEMPT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 114 (1920), 105.

bei Ausübung eines Druckes auf pulverförmige Metalle in einer Matrice weitgehend vermieden wird. Als wesentlichstes Resultat ergab sich so, daß beim Eintritt und Verlauf der Kornvergrößerung, in gepreßten oder gesinterten Körpern aus einem bestimmten Metall lediglich die Steigerung der Temperatur der wirksame Faktor ist, wobei vorausgesetzt ist, daß durch Wirkung der Adhäsionskräfte vorher eine genügende Annäherung der Metallpartikelchen stattgefunden hat und daß letztere nicht von einer Oxydhaut umhüllt sind.

Diese einfache Abhängigkeit von der Temperatur stellt die beobachtete Kornvergrößerung in Gegensatz zur Veränderung der Kristalldimensionen bei aus dem Schmelzfluß erhaltenen regulinischen Metallen, die nur nach einer Kaltbearbeitung auftritt. Der Unterschied in beiden Erscheinungen wird auf die verschiedene Verteilung der Beimengungen in gepreßten und gesinterten Körpern einerseits, in regulinischen Metallen andererseits zurückgeführt.

Bei der weiteren Behandlung der theoretischen Deutung wurde gezeigt, daß die Erscheinungen des Kornwachstums bei den in Frage stehenden Körpern nur vom Schwingungszustande der Atome in den Gittern bestimmt zu denken sind; als besonders wesentlich für das Gleichgewicht zweier gegenüberliegender Gitter mußten die nach der Symmetrie des Gitters orientierten Maxima der Schwingungsamplituden und der Wirkungsbereiche, sowie ihrer gegenseitigen Lage angesehen werden.

Ich gedenke auch an dieser Stelle des verstorbenen Vorstehers des Metallhüttenmännischen Institutes, Herrn Prof. Dr. BORNEMANN, dem ich für sein gütiges Entgegenkommen bei Benutzung der Hilfsmittel des Institutes zu herzlichstem Dank verpflichtet bin.

Breslau, Metallhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1922.

Fig. 4. Ni 1225°. × 930.

Fig. 8. Cu 820°. × 660.

Fig. 3. Ni 720°. × 930.

Fig. 7. Cu 625°. × 660.

Fig. 2. Fe 1205°. × 660.

Fig. 6. W 2800° (w.T.) × 165.

Fig. 1. Fe 670°. × 660.

Fig. 5. W 2000°. × 165.