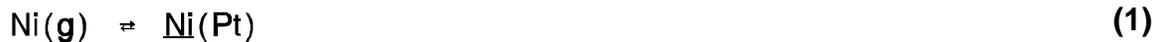


IX. ANHANG

**IX.1. EINFLUSS DER SAUERSTOFFPOTENTIALABHÄNGIGEN
LÖSLICHKEIT VON ÜBERGANGSMETALLEN IN EDELMETALLEN AUF
MESSERGEBNISSE ZUR NICHTSTÖCHIOMETRIE VON
ÜBERGANGSMETALLOXIDEN**

Oft werden bei Messungen zur Nichtstöchiometrie von Übergangsmetalloxiden in Versuchsaufbauten Edelmetalle wie Platin verwendet, z.B. zur Probenhalterung oder als Elektrodenmaterial bei elektrochemischen Messungen. Dieses kann wegen der sauerstoffaktivitätsabhängigen Löslichkeit der Metallkomponenten von Oxiden in Edelmetallen zu erheblichen Meßwertverfälschungen führen.

Um den möglichen Einfluß der Löslichkeit der Metallkomponente eines untersuchten Oxids auf Meßergebnisse zu dessen Nichtstöchiometrie aufzuzeigen, wurde eine Modellrechnung für den Einfluß der Nickellöslichkeit in Platin als gebräuchlichstes Edelmetall auf Meßergebnisse zur Nichtstöchiometrie des $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ für 1200 °C durchgeführt. Diese soll im folgenden erläutert werden. Im Falle thermodynamischen Gleichgewichts wird die Konzentration des im Platin gelösten Nickels durch den Nickeldampfdruck in der Gasphase festgelegt:



Weiterhin besteht das Gleichgewicht



Wird die Aktivität des Nickeloxids näherungsweise als sauerstoffaktivitätsunabhängig angenommen, so ergibt sich durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zwischen dem Molenbruch des Nickels in der durch dessen Lösung im Platin gebildeten Ni-Pt-Legierung und der Sauerstoffaktivität der Zusammenhang:

$$x_{\text{Ni(Pt)}} = \frac{K}{\gamma_{\text{Ni(Pt)}}} \cdot a_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (3)$$

Für die Berechnung von $x_{\text{Ni(Pt)}}$ sind nach Gleichung (3) Daten für die Gleichgewichtskonstante K und den Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{Ni(Pt)}}$ notwendig. Messungen, aus denen diese abzuleiten sind, wurden von Schwerdtfeger und Muan [1] durchgeführt. Hieraus ergibt sich für den Zusammenhang zwischen $\gamma_{\text{Ni(Pt)}}$ und $x_{\text{Ni(Pt)}}$ für $x_{\text{Ni(Pt)}}$ zwischen 0 und 0,8 näherungsweise:

$$\log \gamma_{\text{Ni(Pt)}} = -0,85 + 1,09 \cdot x_{\text{Ni(Pt)}} \quad (4)$$

und für $\log K$ ein Wert von $-3,83$, jeweils für $T = 1200$ °C. Die Beziehung zwischen dem Molenbruch vom Nickel in der Ni-Pt-Legierung und der Sauerstoffaktivität beim Gleichgewicht mit festem NiO lautet dann:

$$\log a_{\text{O}_2} = - (5,96 + 2 \log x_{\text{Ni(Pt)}} + 2,18 \cdot x_{\text{Ni(Pt)}}) \quad (5)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1 graphisch dargestellt. Werden nun in Versuchsanordnungen, in denen Pt-Ni-Legierungen vorhanden sind oder sich im Laufe der Versuche bilden, Sprünge in der Sauerstoffaktivität durchgeführt, z.B. mit dem Ziel Änderungen in der Nichtstöchiometrie einer NiO-Probe zu ermitteln, so tritt neben dieser auch eine Änderung des Ni-Gehaltes in der vorhandenen Pt-Ni-Legierung auf. Die Menge des umgesetzten Sauerstoffes entspricht im Falle der Änderung des Ni-Gehaltes in der Pt-Ni-Legierung der Menge des dabei umgesetzten Nickels, im Falle der Stöchiometrieänderung im Nickeloxid nur Bruchteile von Prozenten der hierin enthaltenen Nickelmenge. Hieraus ergibt sich, daß die sauerstoffpotentialabhängige

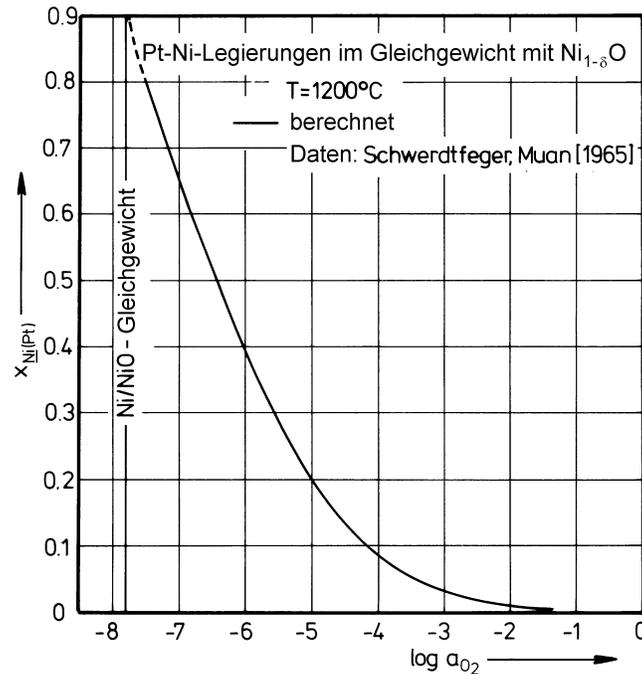


Fig. 1: Zusammensetzung von Platin-Nickel-Legierungen im Gleichgewicht mit Nickel(II)oxid bei 1200 °C als Funktion der Sauerstoffaktivität.

Lösung von Nickel in Platin die Resultate von Messungen zur Nichtstöchiometrie des Nickeloxids entscheidend beeinflussen kann. Ein wichtiger Parameter für die Größe dieses Einflusses ist das Verhältnis zwischen den Mengen des eingesetzten Platins und Nickeloxids.

Weiterhin spielt aber auch die räumliche Anordnung dieser Materialien relativ zueinander eine große Rolle, wie auch die Geometrie des Platins selbst, da die Geschwindigkeiten der zur Gleichgewichtseinstellung notwendigen Transportvorgänge darüber entscheiden, ob es zu einer vollständigen Gleichgewichtseinstellung innerhalb vorgegebener Versuchszeiten kommt oder nicht. Befindet sich das Platin im direkten Kontakt mit dem untersuchten Nickeloxid und treten in der metallischen Phase nach Sauerstoffaktivitätssprüngen keine Oxidausscheidungen auf, so bestimmt die Geschwindigkeit der Nickeldiffusion im System Platin-

Nickel den Anteil des Platins, der Meßergebnisse zur Nichtstöchiometrie beeinflussen kann. In der Literatur sind zur Diffusion von Übergangsmetallen in Platinlegierungen zum Beispiel Daten zur chemischen Diffusion von Nickel in einer 15 % Nickel enthaltenden Platin-Nickel-Legierung [2] und zur Kobalttracerdiffusion in reinem Platin [3] bekannt. Für den chemischen Diffusionskoeffizienten des Nickels in platinreichen Nickel-Platin-Legierungen bei 1200 °C läßt sich daraus ein Wert von etwa $2 \cdot 10^{-10}$ (cm²/s) abschätzen. Für eine Versuchsdauer von 30 Minuten ergibt sich damit für die mittlere Eindringtiefe von Nickel in die Legierung nach $\Delta x \sim (2 D \cdot t)^{1/2}$ ein Wert von ca. 8,5 µm. Das in diesem Fall für die Modellrechnung zu berücksichtigende Platinvolumen pro mm² freier Platinoberfläche beträgt dann etwa $4 \cdot 10^{-6}$ cm³, entsprechend ca. $8,6 \cdot 10^{-2}$ mg Platin.

Bezüglich der Punktfehlordnung im NiO wurde vereinfachend angenommen, daß nur zweifach negativ geladene Kationenleerstellen als Punktfehler auftreten. Für das Verhältnis der Massenwirkungskonstanten K_2/K_1 (vergleiche hierzu Abschnitt VII.2.) wurde ein Wert gewählt, der in etwa den Verhältnissen bei $T = 1200$ °C gerecht wird. Mit n_{Pt}° und n_{NiO}° als den Molzahlen des ursprünglich eingesetzten Platins bzw. Nickeloxids ergibt sich für die Molzahl des im Nickeloxid enthaltenen Sauerstoffs bezogen auf die Menge des eingesetzten Nickeloxids:

$$\frac{n_{O(NiO)}}{n_{NiO}^{\circ}} = \left[1 - \left(\frac{K_2}{4 K_1} \right)^{1/3} \cdot a_{O_2}^{1/6} \right]^{-1} \cdot \left[1 - \frac{n_{Pt}^{\circ}}{n_{NiO}^{\circ}} \cdot \left(x_{Ni(Pt)}^{-1} - 1 \right)^{-1} \right] \quad (6)$$

Rechnungen wurden durchgeführt für $n_{Pt}^{\circ}/n_{NiO}^{\circ} = 10^{-5}$ ($\Delta m_{Pt}^{\circ}/m_{NiO}^{\circ} = 2,6 \cdot 10^{-5}$) und für den Fall der Abwesenheit von Pt. Wird Platin zum Beispiel in Form eines 0,1 mm starken Bleches eingesetzt, an dem nur auf einer Seite eine Nickel-Lösung erfolgen soll, so entspricht dem der Rech-

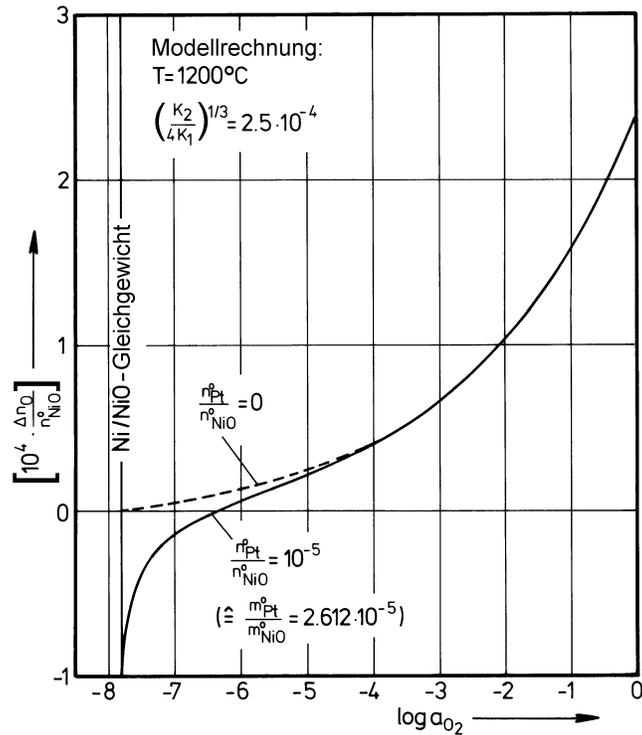


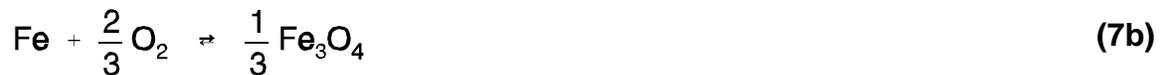
Fig. 2: Ergebnis einer Modellrechnung zur möglichen Beeinflussung von Meßergebnissen zur Nichtstöchiometrie des Nickel(II)oxids durch die sauerstoffaktivitätsabhängige Lösung von Nickel in Platin in der Probenumgebung bei $T = 1200^\circ\text{C}$ (Einzelheiten siehe Text).

nung zugrundeliegenden $n_{\text{Pt}}^{\circ}/n_{\text{NiO}}^{\circ}$ -Verhältnis von 10^{-5} eine Nickeloxidmasse von 150 mg pro mm^2 der für den Nickelein- und -ausbau zur Verfügung stehenden Platinoberfläche. Die Ergebnisse der Rechnung, bezogen auf den Sauerstoffgehalt im NiO im Gleichgewicht mit metallischem Nickel bei Abwesenheit von Platin, sind in Abb. 2 gezeigt. Wie dieser Abbildung zu entnehmen ist, entsteht durch die sauerstoffaktivitätsabhängige Lösung von Nickel in Platin für die Menge des gebundenen Sauerstoffs als Funktion der Sauerstoffaktivität ein etwa S-förmiger Kurvenverlauf. Diese Kurve wird, z.B. bei thermogravimetrischen oder coulometrischen Experimenten, zur Ermittlung von Stöchiometrieabweichungen relativ zu einem Bezugspunkt ausgemessen und könnte dahingehend fehlinterpretiert werden, daß bei niedrigen Sauer-

stoffaktivitäten im Nickeloxid ein anderer Typ von Punktfehlstellen dominierend ist als bei hohen Sauerstoffaktivitäten. Bei kleineren $n_{\text{Pt}}^{\circ}/n_{\text{NiO}}^{\circ}$ -Verhältnissen als 10^{-5} unter sonst gleichen Bedingungen, ist es möglich, daß der in Abbildung 2 vorhandene Wendepunkt nicht mehr als solcher zu erkennen ist. Es sind dann aber, besonders bei kleinen Sauerstoffaktivitäten, zu große Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten im Vergleich zu denen bei Abwesenheit von Platin aus dem Kurvenverlauf abzulesen, was ebenfalls zu Fehlinterpretationen der experimentellen Ergebnisse führt. Wenn die Änderung der Nichtstöchiometrie des Nickeloxids in Anwesenheit geringer Pt-Mengen über sehr große a_{O_2} -Bereiche ausgemessen wurde und bei kleinen Sauerstoffaktivitäten keine Besonderheiten der Art, wie sie anhand von Abbildung 2 diskutiert wurden, zu beobachten sind, kann umgekehrt mit Sicherheit geschlossen werden, daß dann zumindest die bei hohen Sauerstoffaktivitäten erhaltenen Meßwerte nur unwesentlich durch die Nickellöslichkeit im Platin beeinflusst worden sein können. Wird dagegen von Messungen zur Nichtstöchiometrie des Nickeloxids in Anwesenheit von Platin in der Nähe der untersuchten Probe berichtet, die sich nur über relativ kleine Sauerstoffaktivitätsbereiche erstrecken, ist fraglich, welchen Wert die dabei erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der Bestimmung von Stöchiometrieabweichungen des Nickeloxids überhaupt besitzen. Dieses gilt analog auch für die Untersuchung anderer Übergangsmetalloxide in Anwesenheit von Platin.

Weiterhin können auch im eingesetzten Platin vorhandene Verunreinigungen für die Ermittlung von Nichtstöchiometriedaten von Übergangsmetalloxiden störend sein. Nach Richtanalysen der Firmen Degussa und Heraeus als Edelmetalllieferanten ist in Platin und Platinlegierungen Eisen die wichtigste oxidierbare Verunreinigung und kann in Konzentrationen bis zu 250 ppm auftreten. Um den Einfluß dieser Eisenverunreinigung auf die Ergebnisse von Nichtstöchiometriemessungen an Übergangsmetalloxiden abzuschätzen, wurde für

1300 und 1000 °C eine Modellrechnung zur Löslichkeit von Eisen in Platin im Gleichgewicht mit Eisenoxiden als Funktion der Sauerstoffaktivität durchgeführt. Der Einfachheit halber wurden hierbei sämtliche in den Eisenoxiden auftretenden Stöchiometrieabweichungen vernachlässigt. Zur Rechnung wurden zunächst die folgenden Gleichgewichte formuliert:



Für die Eisenaktivitäten in den einzelnen Oxiden folgen daraus:

$$a_{\text{Fe}(\text{FeO})} = K_a \cdot a_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (8a)$$

$$a_{\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = K_b \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3} \quad (8b)$$

$$a_{\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = K_c \cdot a_{\text{O}_2}^{-3/4} \quad (8c)$$

Um die Löslichkeit von Eisen im Platin zu berechnen, werden Werte für den Aktivitätskoeffizienten des im Platin gelösten Eisens benötigt. Hierzu stehen für 1300 °C Meßwerte von Taylor und Muan [4] zur Verfügung. Der Aktivitätskoeffizient läßt sich bei Molenbrüchen des im Platin gelösten Eisens unterhalb von 0,6 durch folgende Gleichung angeben:

$$\log \gamma_{\text{Fe}(\text{Pt})} = -3,0 + 4,85 \cdot X_{\text{Fe}(\text{Pt})} \quad (9)$$

Für 1300 °C können nun die Eisenlöslichkeiten im Platin wie folgt berechnet werden: Im Gleichgewicht von Wüstit mit Eisen ist die Eisenaktivität eins. Unter Verwendung der Sauerstoffaktivität für dieses Gleichgewicht nach Giddings und Gordon [5] kann dann der Wert der Gleichgewichtskonstanten K_a in Gleichung (8a) bestimmt werden. Als nächstes ist dann unter Benutzung des Sauerstoffaktivitätswertes für das Phasengleichgewicht Wüstit/Magnetit [5] die Eisenaktivität für dieses Phasengleichgewicht zu berechnen. Hiermit wiederum kann nach Gleichung (8b) der Wert der Konstanten K_b festgestellt werden. Mit Daten zur Lage des Phasengleichgewichts Magnetit/Hämatit [6] kann dann analog der Wert von K_c festgelegt werden, und schließlich die Zusammensetzung von Eisen-Platin-Legierungen im Gleichgewicht mit Eisenoxiden als Funktion der Sauerstoffaktivität berechnet werden. Das Resultat einer solchen Rechnung für 1300 °C ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

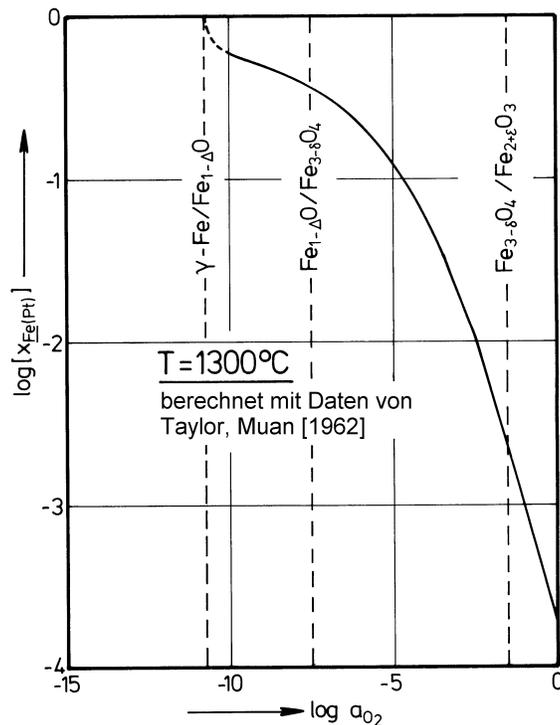


Fig. 3: Modellrechnung zur Zusammensetzung von Eisen-Platin-Legierungen im Gleichgewicht mit Eisenoxiden als Funktion der Sauerstoffaktivität für 1300 °C.

Hieraus folgt, daß bei Messungen zur Nichtstöchiometrie aller im Rahmen dieser Arbeit behandelten Übergangsmetalloxide für 1300 °C die im käuflichen Platin vorhandenen Verunreinigungen nicht zu einer Meßwertverfälschung führen können, solange sie nicht in die zu untersuchende Probe hineingelangen. Anders ist die Situation jedoch bei niedrigeren Temperaturen, wie das in Abbildung 4 dargestellte Ergebnis einer für 1000 °C durchgeführten Modellrechnung zeigt.

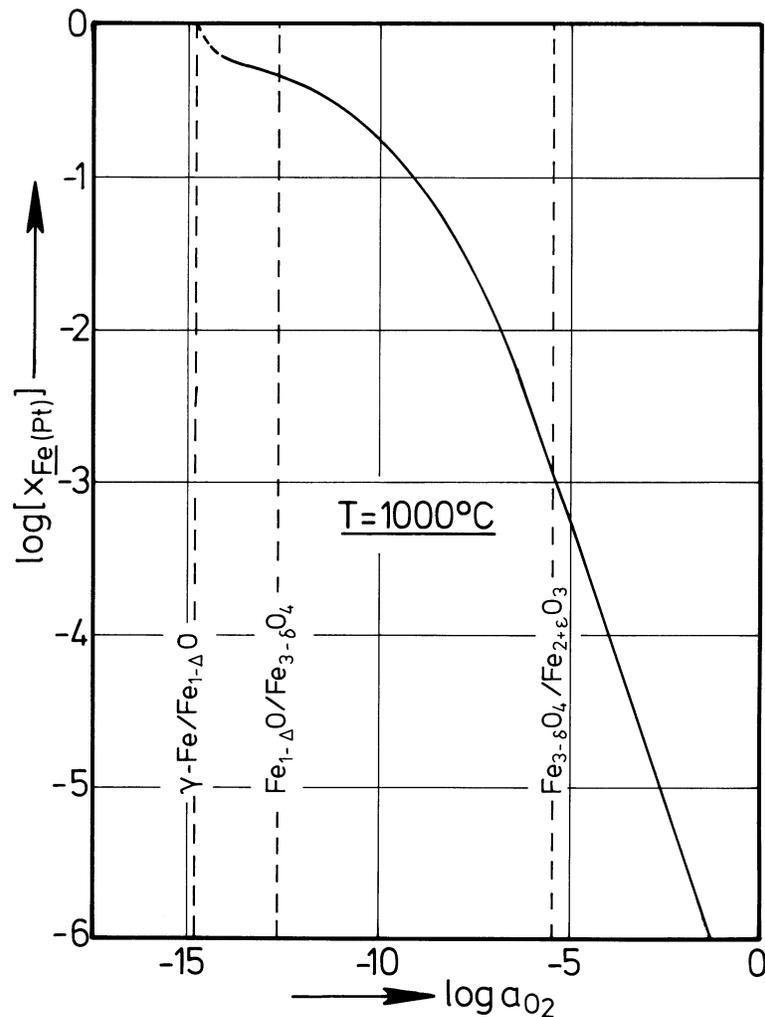


Fig. 4: Modellrechnung zur Zusammensetzung von Eisen-Platin-Legierungen im Gleichgewicht mit Eisenoxiden als Funktion der Sauerstoffaktivität für 1000 °C.

Näherungsweise ist hierbei der für 1300 °C gültige Eisenaktivitätskoeffizient benutzt worden. Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß bei 1000 °C, abhängig vom Verhältnis zwischen den eingesetzten Mengen von Platin und dem Probenmaterial, eine mehr oder weniger deutliche Beeinflussung von Meßergebnissen zur Nichtstöchiometrie bedingt durch Verunreinigungen im eingesetzten Platin auftreten kann.

Literatur

- [1] A. Schwerdtfeger, A. Muan
Acta Metallurg., 13 [1965] 509—515.

- [2] O. Kubaschewski, H. Ebert
Z. Elektrochem., 50 [1944] 138—144.

- [3] J. Kucera, T. Zemcik
Can. Met. Quart., 7 (2) [1968] 83.

- [4] R.W. Taylor, A. Muan
Trans. AIME, 224 [1962] 500—502.

- [5] R.A. Giddings, R.S. Gordon
J. Am. Ceram. Soc., 56 [1973] 111—116.

- [6] P.E.C. Bryant, W.W. Smeltzer
J. Electrochem. Soc., 116 [1969] 1409—1410.

IX.2. PHASEN UND GLEICHGEWICHTE IM SYSTEM EISEN-SAUERSTOFF

Veröffentlicht in:

"Metallurgie, Teil I: Eisenerzeugung"

Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1 [1982] 1—40

Phasen und Gleichgewichte im System Eisen-Sauerstoff

Rüdiger Dieckmann, Hannover

Ziel dieses Artikels ist es, die im Zweikomponentensystem Eisen-Sauerstoff oberhalb von Raumtemperatur bei Normaldruck auftretenden festen und flüssigen Gleichgewichtsphasen und die thermodynamischen Gleichgewichte in und zwischen diesen Phasen anhand mehr exemplarisch ausgewählter Literaturdaten zu beschreiben. Bevor näher auf das System Eisen-Sauerstoff eingegangen wird, zunächst einige mehr allgemeine Vorbemerkungen zu den Gleichgewichten in Zweikomponentensystemen und zu ihrer graphischen Darstellung.

Allgemeine Vorbemerkungen

Nach dem Gibbs'schen Phasengesetz ergibt sich die Zahl der Parameter F , auch Freiheitsgrade genannt, die in einem System mit K Komponenten variiert werden können, ohne daß sich die Zahl der Phasen P ändert, zu:

$$F = K - P + 2$$

Liegt in einem Zweikomponentensystem, wie zum Beispiel im System Eisen-Sauerstoff nur eine Phase vor ($P = 1$), so folgt wegen $F = 3$, daß drei Zustandsvariable, zum Beispiel Druck, Temperatur und Zusammensetzung, innerhalb der Stabilitätsgrenzen der betrachteten Phase verändert werden können, ohne daß andere Phasen auftreten. Wird eine der Zustandsvariablen, aus praktischen Gründen meistens der hydrostatische Druck, konstant gehalten, so folgt, daß das betrachtete System dann divariant ist, d.h. zwei Freiheitsgrade besitzt. Treten zwei Phasen im Gleichgewicht miteinander auf, so ist das System univariant, d.h. nur eine Zustandsvariable darf verändert werden, ohne daß sich die Zahl der Phasen ändert. Nonvariant ist das betrachtete Zweikomponentensystem unter konstantem Druck dann, wenn drei Phasen miteinander im Gleichgewicht vorliegen; die Werte der Zustandsvariablen für ein solches Gleichgewicht werden hier durch das System selbst vorgegeben. Durch thermodynamische Überlegungen läßt sich zeigen, daß bei gegebenen Werten für Druck und Temperatur zwischen der Zusammensetzung einer Phase und den Komponentenaktivitäten ein eindeutiger Zusammenhang besteht. Da die beiden Komponentenaktivitäten in einem Zweikomponentensystem über die Gibbs-Duhem-Beziehung miteinander verknüpft sind, reicht die Angabe nur einer Komponentenaktivität zusammen mit dem Druck und der Temperatur aus, um eine eindeutige Beschreibung durchzuführen. Zwischen dem Partialdruck einer Komponente i P_i und der dazugehörigen Komponentenaktivität a_i besteht ein direkter Zusammenhang. Durch Normierung ergibt sich dafür:

$$a_i = P_i / P^\circ$$

P° ist hierbei der Standarddruck, auf den normiert wird und beträgt zweckmäßigerweise 1 bar. Da sich Komponentenaktivitäten bzw. Partialdrucke praktisch besser handhaben und messen lassen, werden sie oft anstelle der Zusammensetzung einer Phase als dritte Zustandsvariable neben dem Druck und der Temperatur bevorzugt.

Sollen die thermodynamischen Zusammenhänge in einem Zweikomponentensystem bei konstantem Druck

vollständig auf graphischem Wege dargestellt werden, so ist dazu im Prinzip eine dreidimensionale Darstellung erforderlich. Zweckmäßigerweise wird dann dazu ein kartesisches Koordinatensystem verwendet dessen Achsen Skalen der Temperatur, der Aktivität einer Komponente und der Zusammensetzung entsprechen. In dieser räumlichen Darstellung erscheint für jede der auftretenden Phasen eine im Raum aufgespannte Fläche, deren Begrenzungslinien durch die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Phasen bestimmt werden. Dies zeigt Fig. 1a in der ein Aus-

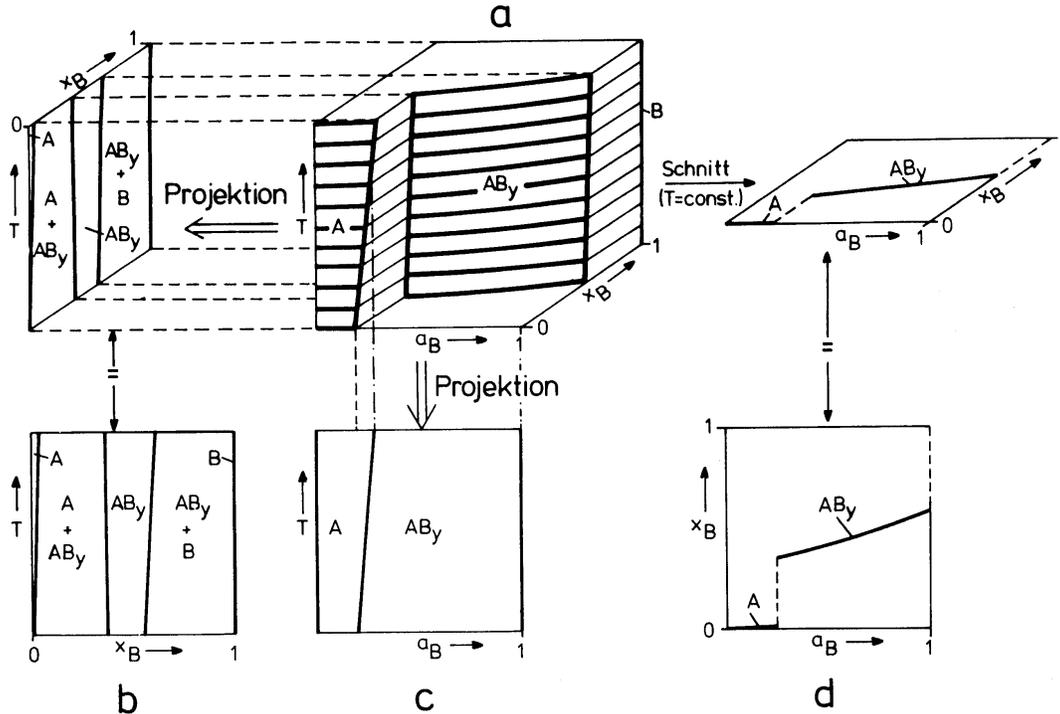


Fig. 1: Zur Ableitung zweidimensionaler Darstellungen für Gleichgewichte zwischen und in Phasen von Zweikomponentensystemen bei konstantem Druck.

schnitt aus einer dreidimensionalen Darstellung schematisch wiedergegeben ist. Die "Phasenflächen" in solchen dreidimensionalen graphischen Beschreibungen sind in der Regel gekrümmt; ihre Krümmung wird durch die Art der auftretenden Lösungs- oder Punktfehlstellengleichgewichte in den jeweiligen Phasen bestimmt. Da sich dreidimensionale Darstellungen wie Fig. 1a in der Praxis schlecht handhaben lassen, werden in der Regel aus dieser räumlichen Darstellung durch Schnitte oder Projektionen abgeleitete Abbildungen benutzt. Die oft verwendeten Phasen- oder Zustandsdiagramme, bei denen eine Auftragung der Zusammensetzung oder einer Komponentenaktivität als Funktion der Temperatur erfolgt, sind Projektionen der vorher diskutierten dreidimensionalen Darstellung in die Ebenen, die durch die Skalen für die Temperatur und die Zusammensetzung, bzw. für die Temperatur und eine Komponentenaktivität aufgespannt werden. Fig. 1a—c verdeutlichen dies. Die durch Projektion erhaltenen Diagramme besitzen eine bestimmte Topologie, die durch den Charakter der Zustandsvariablen bestimmt wird, deren Skalen die Projektionsebene aufspannen [1,2]. Während die masseunabhängigen Zustandsvariablen wie Druck, Temperatur und Komponentenaktivität Potentialfunktionen sind, die als Intensivvariable bezeichnet werden, stellt

die Zusammensetzung eine aus masseabhängigen Größen, sogenannten Extensivvariablen, abgeleitete MengenvARIABLE dar, deren Charakter naturgemäß von dem der Intensivvariablen verschieden ist. In einer Projektion analog Fig. 1c, in der beide Achsen Intensivvariablen entsprechen, sind Flächen einer Phase, Linien einem Gleichgewicht zwischen zwei Phasen und Punkte, in denen die Gleichgewichtslinien zusammenlaufen, einem Gleichgewicht zwischen drei Phasen zuzuordnen. Entsprechen jedoch die Achsen einer Projektion einer Intensiv- und einer MengenvARIABLEN wie in Fig. 1b, so treten Flächen sowohl für Phasen als auch für Zweiphasengleichgewichte auf, während Dreiphasengleichgewichte durch Strecken dargestellt werden.

Wie bereits angeführt, werden zur Darstellung von thermodynamischen Zusammenhängen in Zweikomponentensystemen auch Schnittzeichnungen verwendet. Eine gebräuchliche Schnittzeichnung ist beispielsweise die Darstellung der Zusammenhänge zwischen einer Komponentenaktivität und der Zusammensetzung einer Phase bei konstanter Temperatur. Als Beispiel dazu ist in Fig. 1d ein derartiges aus der dreidimensionalen Darstellung abgeleitetes Diagramm angegeben. Manchmal wird auch eine Projektion von Schnitten in Ergänzung zu der einfachen Projektion der "Phasenflächen" in der dreidimensionalen Darstellung vorgenommen. So können z.B. Schnitte für verschiedene Komponentenaktivitäten mit in die durch die Skalen für Temperatur und Zusammensetzung aufgespannte Projektionsebene projiziert werden, wodurch der Informationswert der resultierenden zweidimensionalen Darstellung wesentlich erhöht wird. Ein Beispiel für dieses Verfahren ist das später gezeigte Zustandsdiagramm für das System Eisen-Sauerstoff in Fig. 2b.

Phasengleichgewichte im System Eisen-Sauerstoff

Die Phasengleichgewichte im System Eisen-Sauerstoff waren in der Vergangenheit Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen, über die in der Literatur berichtet wurde. Um die dabei ermittelten Daten zu sichten und eine leichtere Anwendbarkeit zu ermöglichen, wurden mehrfach Zusammenfassungen von mehr oder weniger kritisch ausgewählten Daten in Form von Tabellen und Diagrammen durchgeführt. Die umfangreichsten und aus heutiger Sicht wohl wichtigsten grundlegenden Arbeiten zum System Eisen-Sauerstoff wurden von Darken und Gurry [3,4] in den Jahren 1945 und 1946 veröffentlicht. Oft zitierte Zusammenfassungen von Literaturdaten stammen von Hansen [5,6], von Darken und Gurry [4], von Elliott, Gleiser und Ramakrishna [7], von Muan und Osborn [8] und von Spencer und Kubaschewski [9].

Zur Darstellung der Phasenverhältnisse im System Eisen-Sauerstoff werden in der Regel Diagramme, wie sie in den Abbildungen 2a, 2b, 3a und 3b angegeben sind, verwendet. Alle diese Diagramme stellen Projektionen von dreidimensionalen Darstellungen mit Achsen für die Variablen Temperatur, Zusammensetzung und Sauerstoffaktivität dar, die die vollständige Beschreibung der Phasenverhältnisse im System Eisen-Sauerstoff enthalten wie bereits anhand der schematischen Abbildung 1 erläutert. Das Diagramm in Fig. 2a geht auf die Zusammenfassung von Elliott, Gleiser und Ramakrishna [7] zurück und ist durch Projektion in die durch die Achsen für Temperatur und Zusammensetzung aufgespannte Ebene aus der vollständigen dreidimensionalen Darstellung für die Phasenverhältnisse im System Eisen-Sauerstoff abgeleitet. Das in Abbildung 2b gezeigte Phasendiagramm wurde von Muan und Osborn [8] publiziert und enthält als zusätzliche Information Sauerstoffaktivitätsangaben, die durch die zusätzliche Projektion von Schnitten bei kon-

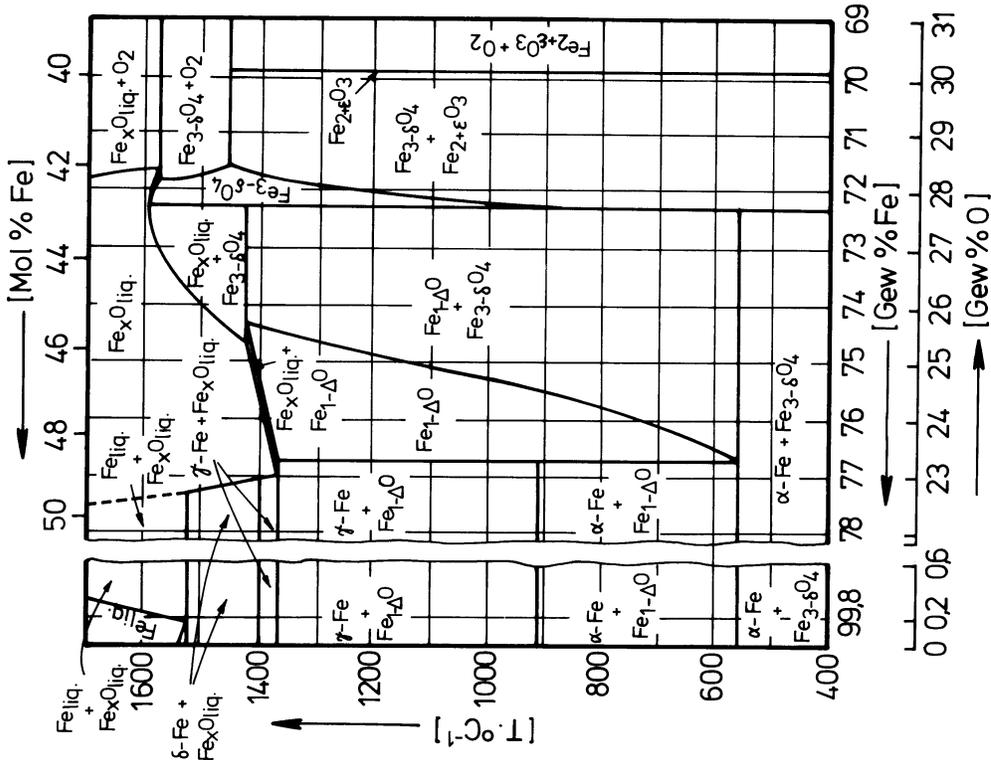


Fig. 2a: Phasenverhältnisse in System Eisen-Sauerstoff: Darstellung abgeleitet durch Projektion in die senkrechte Ebene für Temperatur und Zusammensetzung aufgespannte Ebene. Nach Elliott, Gleiser and Ramakrishna [7].

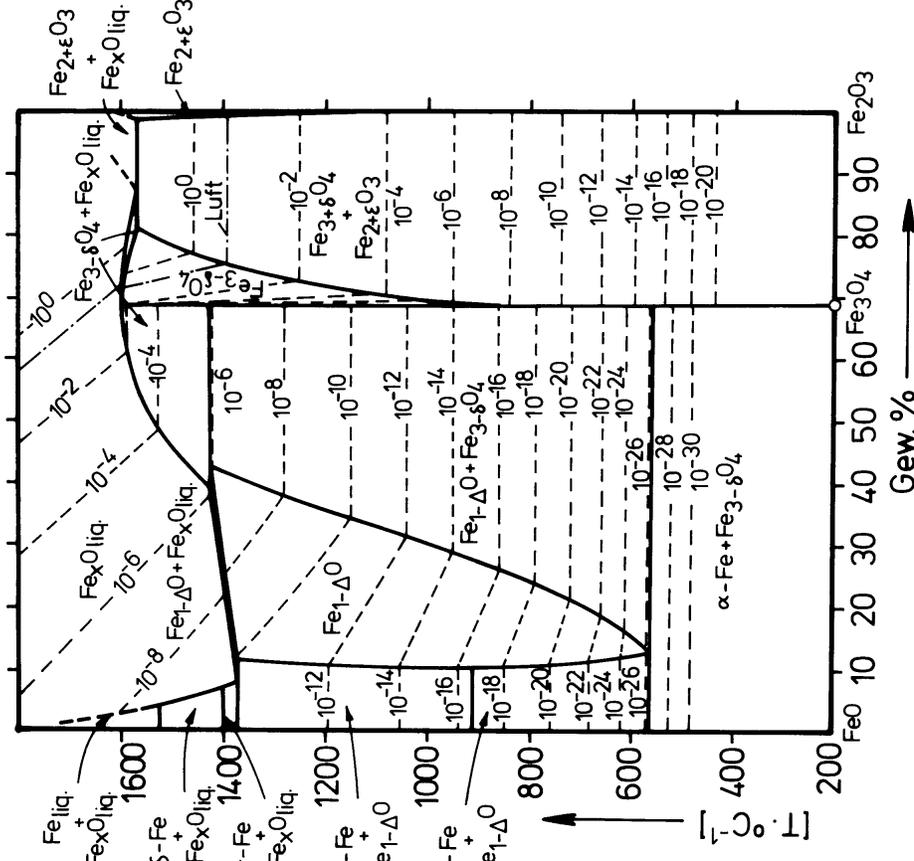


Fig. 2b: Wie Abb. 2a, jedoch zusätzlich Schnitte für verschiedene Sauerstoffaktivitäten mit projiziert. Diagramm nach Muan und Osborn [8].

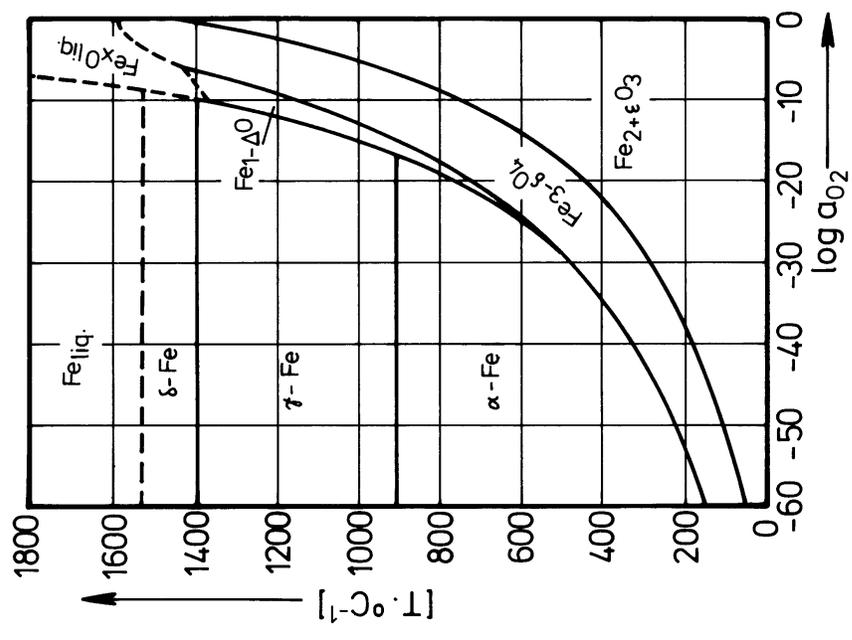


Fig. 3a: Phasenverhältnisse im System Eisen-Sauerstoff: Darstellung abgeleitet durch Projektion in die durch Achsen aufgespannte Ebene. Diagramm nach Muan, Osborn [8].

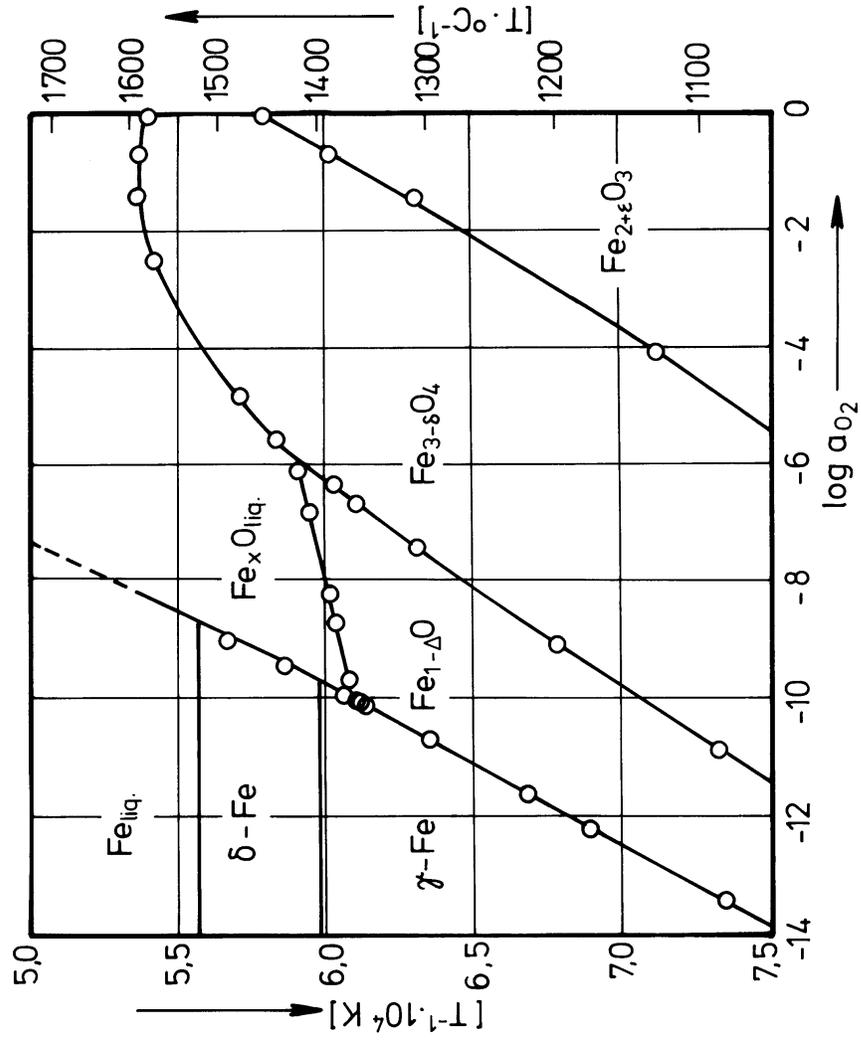


Fig. 3b: Wie Abb. 3a, Temperaturachse jedoch nicht linear, sondern reziproke Temperatur aufgetragen. Diagramm nach Darken und Gurry [4].

stanter Sauerstoffaktivität in der dreidimensionalen Darstellung in die Temperatur-Zusammensetzungsebene abgeleitet werden können. Dadurch ist der Informationswert von Diagrammen wie in Fig. 2b wesentlich größer, als der von graphischen Darstellungen analog zu Fig. 2a. Auch die in den Abbildungen 3a und 3b wiedergegebenen Phasendiagramme mit Achsen für Temperatur und Sauerstoffaktivität gehen durch Projektionen von vollständigen dreidimensionalen Darstellungen der Phasenverhältnisse im System Eisen-Sauerstoff in die Ebene dieser Achsen hervor; sie unterscheiden sich in der Art der verwendeten Temperaturskalen. Abb. 3a entstammt der Literaturzusammenfassung von Muan und Osborn [8], während Abb. 3b einer der Originalarbeiten von Darken und Gurry [4] entnommen wurde.

Aus den gezeigten Phasendiagrammen geht hervor, daß im System Eisen-Sauerstoff oberhalb von Raumtemperatur bei einem Gesamtdruck von 1 bar die festen Phasen α -, γ - und δ -Eisen und die Oxide Wüstit ($\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$), Magnetit ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) und Hämatit ($\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$) und als flüssige Phasen flüssiges Eisen und flüssiges Eisenoxid als thermodynamisch stabile Gleichgewichtsphasen auftreten. An dieser Stelle ist anzumerken, daß unter speziellen Bedingungen noch ein weiteres, technisch wegen seiner magnetischen Eigenschaften wichtiges Eisenoxid namens Maghämit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) hergestellt werden kann, das mit dem thermodynamisch stabilen Magnetit eine lückenlose Mischkristallreihe bildet. Maghämit kristallisiert in der Spinellstruktur und ist strukturgleich mit dem stabilen Magnetit. Da das Eisenoxid Maghämit bei 1 bar Gesamtdruck thermodynamisch instabil ist und nur als metastabile Phase erhalten wird, bleibt es bei der weiteren Behandlung der Phasen und Gleichgewichte im System Eisen-Sauerstoff unberücksichtigt. Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen im System Fe-O ändert sich, abhängig von der Art der Phasen, mehr oder weniger stark mit den Zustandsvariablen Temperatur und Sauerstoffaktivität innerhalb des jeweiligen Stabilitätsbereichs. Nach der Gibbs'schen Phasenregel wird die Zusammensetzung einer Phase innerhalb ihres Stabilitätsbereiches eindeutig durch die Angabe von z.B. Temperatur und Sauerstoffaktivität festgelegt. Die Art der Abhängigkeit zwischen Zusammensetzung und Sauerstoffaktivität bei konstanter Temperatur wird durch den Typ der vorliegenden Lösungs- bzw. Fehlordnungsgleichgewichte bestimmt. Diese Gleichgewichte für die einzelnen Phasen werden später noch detailliert besprochen. Bezüglich der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen im System Eisen-Sauerstoff auftretenden Gleichgewichtsphasen ist der Abbildung 3b zu entnehmen, daß für die meisten dieser Gleichgewichte die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtssauerstoffaktivität durch eine Beziehung etwa vom Typ $\log a_{\text{O}_2} = A + B/T$ beschreibbar ist. Dies bestätigt ein Teil der in Tabelle 1 enthaltenen Zahlenangaben zu Phasengleichgewichten im System Fe-O. Die in dieser Tabelle angegebenen Daten wurden der Literatur unmittelbar entnommen, aus Literaturdaten umgerechnet oder durch eine eigene Zusammenfassung von Meßdaten aus der Literatur ermittelt. Für die Umrechnung von Mischverhältnissen von CO/CO_2 - bzw. von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen in zur Gleichgewichtseinstellung verwendeten Gasmischungen bei den den Daten zugrundeliegenden Experimenten in Sauerstoffaktivitäten wurden Angaben von Peters und Möbius [10] für das Gleichgewicht zwischen CO , CO_2 und O_2 und von Fischer und Janke [11] für das Gleichgewicht zwischen H_2 , H_2O und O_2 verwendet, die nachstehend aufgeführt sind:

$$\log a_{\text{O}_2} = 2 \log \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) - \frac{29532}{T} + 9,188$$

Gleichgewicht	$\log a_{\text{O}_2(\text{Gleichgew.})} (T [\text{K}])$	Gültigkeitsbereich (T [°C])	Quelle	Publ.-Jahr
$\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$	$- 28\,980/T + 8,546^*$	310 — 565	Rau [12]	1972
$\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$	$- 27\,856/T + 7,028$	570 — 910	Vallet [13]	1975
$\gamma\text{-Fe}/\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$	$- 27\,460/T + 6,740$	910 — 1370	Vallet, Carel [14]	1979
$\gamma\text{-Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$ $\delta\text{-Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$	$- 23\,755/T + 4,578$	1365 — 1520	Fischer, Pateisky [15]	1970
$\text{Fe}_{\text{liq.}}/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$	$- 24\,180/T + 4,676$	1550 — 1650	Sakao, Sano [16,17]	1959/60
$\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$	$- 214\,670/T + 120,64^*$	1370 — 1420	Darken, Gurry [4]	1946
$\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$	$- 10,497 - 29477/T + 6,7516 \cdot \log T$	600 — 1400	Giddings, Gordon [18]	1973
$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$	$- 1,1 \pm \sqrt{4,086 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 218,5}^*$	1425 — 1595	Darken, Gurry [4]	1946
$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$	$- 25\,908/T + 14,862$	690 — 1470	Bryant, Smeltzer [19]	1969

* eigene Zusammenfassung von Meßergebnissen der angegebenen Autoren

Tabelle 1: Gleichgewichtssauerstoffaktivitäten im System Eisen-Sauerstoff

$$\log a_{\text{O}_2} = 2 \log \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) - \frac{26000}{T} + 5,940$$

In Tabelle 2 schließlich sind Angaben zu Umwandlungstemperaturen und Temperaturangaben für Dreiphasengleichgewichte im System Eisen-Sauerstoff bei einem Gesamtdruck von 1 bar zusammengetragen. Zu diesen Angaben ist anzumerken, daß sich die Temperaturangabe von Kusano, Ito und Sano [20] für die Schmelztemperatur von reinem δ -Eisen durch Extrapolation von Meßergebnissen zum Gleichgewicht zwischen sauerstoffhaltigem δ -Eisen und einer Eisenschmelze mit gelöstem Sauerstoff ergibt. Der angegebene Temperaturwert für das Gleichgewicht zwischen γ -Eisen, δ -Eisen und Eisenoxidschmelze wurde vom Autor unter Verwendung von Literaturdaten zur γ - δ -Umwandlung und zur Sauerstofflösung im γ - und im δ -Eisen berechnet. Ausgehend von der Temperaturangabe von Boulanger [21] für die γ - δ -Umwandlung von reinem Eisen ($T_U = 1392 \text{ °C}$) unter Verwendung von Angaben zur damit verbundenen Umwandlungswärme von Ferrier und Olette [23] und von Anderson und Hultgren [24] und unter Benutzung von Untersuchungsergebnissen zur Sauerstofflösung im δ -Eisen von Hepworth, Smith und Turkdogan [25] und im γ -Eisen von Swisher und Turkdogan [26] ergab sich dabei für das Dreiphasengleichgewicht $\gamma\text{-Fe}/\delta\text{-Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$ eine Temperatur von $1390,3 \text{ °C}$.

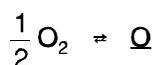
Umwandlung/Gleichgewicht	T [°C]	Quelle	Publ.-Jahr
α/γ -Umwandlung von Fe	911	Boulangier [21]	1955
γ/δ -Umwandlung von Fe	1392	Boulangier [21]	1955
Schmelzen von δ -Fe	1536 1537,6	Boulangier [21] Kusano, Ito, Sano [20]	1955 1968
Siedepunkt von Fe	3070	Kubaschewski, Evans [22]	1956
Kongruentes Schmelzen von Magnetit	1597	Darken, Gurry [4]	1946
α -Fe/ $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$	560	Darken, Gurry [4]	1946
γ -Fe/ α -Fe/ $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$	911	Boulangier [21]	1955
γ -Fe/ $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$	1371	Darken, Gurry [4]	1946
γ -Fe/ δ -Fe/ $\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$	1390,3	Dieckmann *	
$\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$	1424	Darken, Gurry [4]	1946
$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3/\text{O}_2(1 \text{ bar})$	1457	Darken, Gurry [4]	1946
δ -Fe/ $\text{Fe}_{\text{liq.}}/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$	1528	Kusano, Ito, Sano [20]	1968
$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}/\text{O}_2(1 \text{ bar})$	1583	Darken, Gurry [4]	1946

* berechnet aufgrund von Literaturdaten

Tabelle 2: Temperaturangaben für Umwandlungen und nonvariante Gleichgewichte im System Eisen-Sauerstoff

Metallische Phasen im System Eisen-Sauerstoff

Wie bereits festgestellt, treten im System Eisen-Sauerstoff festes α -, γ - und δ -Eisen und flüssiges Eisen als thermodynamisch stabile Gleichgewichtsphasen auf. Festes α - und δ -Eisen besitzen die gleiche Struktur und kristallisieren in einem kubisch raumzentrierten Gitter vom A2-Typ, während γ -Eisen ein kubisch flächenzentriertes Gitter vom A1-Typ besitzt. Alle Eisenphasen besitzen eine von Temperatur und Sauerstoffaktivität abhängige Sauerstofflöslichkeit, die allerdings relativ gering ist. So beträgt die maximale Sauerstofflöslichkeit im α -Eisen bei ca. 800 °C nach neueren Angaben höchstens 1 ppm, während die Löslichkeit von Sauerstoff im flüssigen Eisen im Bereich von zehntel Prozenten liegt. In allen Eisenphasen wird der Sauerstoff atomar gelöst entsprechend der Reaktionsgleichung



Gemäß dem Massenwirkungsgesetz folgt daraus, daß die Konzentration an gelöstem Sauerstoff proportional der Wurzel der Sauerstoffaktivität ist:

$$[\text{O}] \propto a_{\text{O}_2}^{1/2}$$

Die Größe der temperaturabhängigen Proportionalitätskonstanten für diesen Zusammenhang hängt von der Art der vorliegenden Eisenphase ab; Zahlenwerte für diese Massenwirkungskonstante sind in Fig. 4 dargestellt. Die hier angegebenen Werte für die Massenwirkungskonstante K basieren

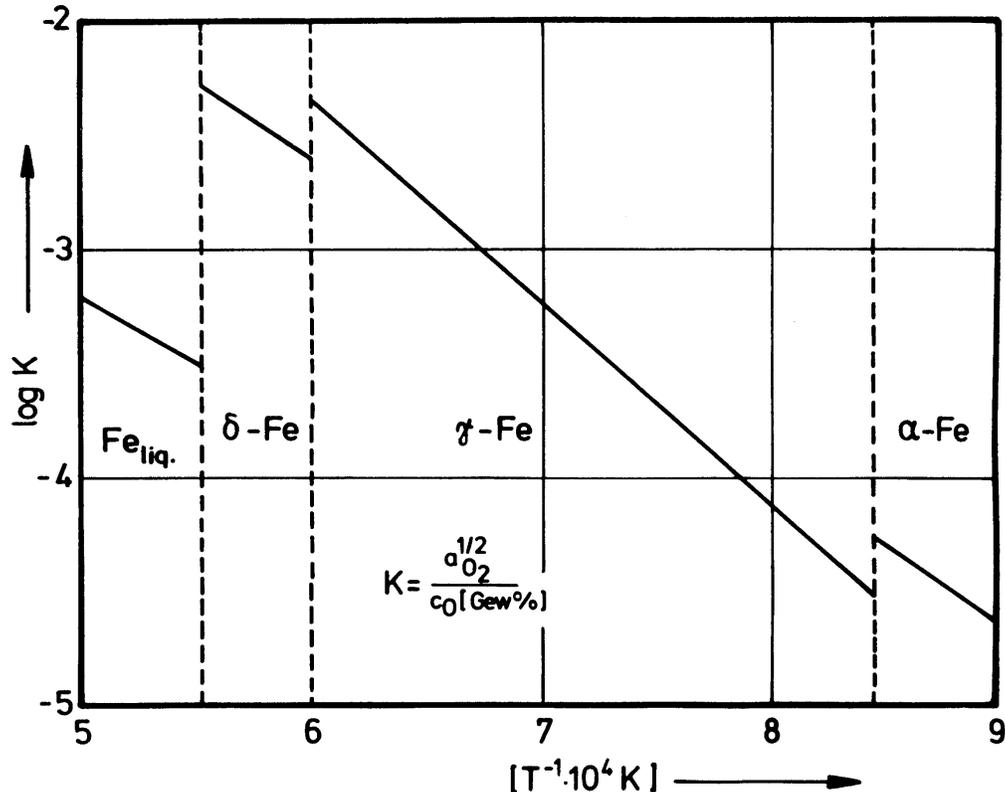


Fig. 4: Massenwirkungskonstanten für die Sauerstofflösung in den metallischen Phasen des Systems Eisen-Sauerstoff.

auf Meßergebnissen von Florides und Chipman [27] zur Sauerstofflösung im flüssigen Eisen, von Hepworth, Smith und Turkdogan [28] zur Sauerstofflöslichkeit im δ- (und α-) Eisen sowie auf Meßdaten zur Sauerstofflösung im γ-Eisen von Swisher und Turkdogan [29]. Diese Daten im Zusammenhang mit den in Tabelle 1 angegebenen Sauerstoffaktivitäten für die Gleichgewichte zwischen Eisen- und Eisenoxidphasen erlauben die Angabe maximaler Sauerstofflöslichkeiten für die verschiedenen Eisenphasen. Durch die Art der unterschiedlichen Löslichkeit von Sauerstoff in den verschiedenen Eisenphasen wird in allen Fällen bewirkt, daß die Umwandlungstemperaturen für die Umwandlung von sauerstoffhaltigem Eisen bei konstanter Sauerstoffaktivität gegenüber denen von reinem Eisen erniedrigt werden. Für die α/γ-Umwandlung ist die Temperaturerniedrigung vernachlässigbar gering; bei der γ/δ-Umwandlung beträgt sie nach eigenen Berechnungen 1,66 K, während sie beim Schmelzen von δ-Eisen bis zu 9,6 K ausmacht wie auch Tabelle 2 zu entnehmen ist.

Bevor in den folgenden Abschnitten etwas ausführlicher über einige Arbeiten zur Sauerstofflösung in festem und flüssigem Eisen berichtet wird, noch einige Vorbemerkungen, die die Richtigkeit und Genauigkeit solcher Untersuchungen angehen. Es wurde bereits festgestellt, daß die Löslichkeit von Sauerstoff in den verschiedenen Eisenphasen relativ gering ist. Wichtig ist zu wissen, daß sie sehr stark durch Verunreinigungen beeinflusst werden kann, besonders im Fall von festem Eisen. Sowohl die Reinheit des verwendeten Ausgangsmaterials als auch die Materialien von Tiegel, Probenhalterungen und sogar der Ofenauskleidung können die Meßergebnisse bei Untersuchungen zur Sauerstofflöslichkeit in Eisenphasen entscheidend beeinflussen. Dies beweisen die zum Teil recht widersprüchlichen Angaben in der Literatur, besonders in älteren Arbeiten, bei denen teilweise recht unreines Probenmaterial verwendet wurde oder aber Reaktionen mit Materialien in der Probenumgebung nicht genügend beachtet worden sind. Im Falle von Reaktionen mit dem Tiegelmateriale oder mit Materialien in der Probenumgebung über die Gasphase spielt die Kinetik dieser Reaktionen eine entscheidende Rolle für den Grad der durch diese Reaktionen eingebrachten Verunreinigungen und somit für das letztlich erzielte Ergebnis für die Sauerstofflöslichkeit in den verschiedenen Eisenphasen. Durch die Gasgemische, die zur Einstellung von Sauerstoffaktivitäten verwendet werden, können ebenfalls Verunreinigungen in die untersuchte Eisenprobe gelangen. Dies ist zum Beispiel von erheblicher Wichtigkeit bei Untersuchungen zur Sauerstofflöslichkeit in Eisenschmelzen. Bei der Verwendung von H_2/H_2O -Gasgemischen wird z.B. Wasserstoff zusätzlich zum Sauerstoff in der Schmelze gelöst und bei CO/CO_2 -Gemischen Kohlenstoff. Während die zusätzliche Wasserstofflösung die Sauerstofflöslichkeit praktisch nicht beeinflusst, treten durch gelösten Kohlenstoff infolge von Wechselwirkungen nicht unerhebliche Veränderungen in der Sauerstofflöslichkeit auf. Dies ist auch zu berücksichtigen, wenn von H_2/H_2O -Verhältnissen oder von Sauerstoffaktivitätswerten auf CO/CO_2 -Verhältnisse umgerechnet werden soll, was nicht so ohne weiteres möglich ist; der Einfluß des gelösten Kohlenstoffs ist in geeigneter Weise zu berücksichtigen.

Sauerstofflösung im α -Eisen

Unterzieht man sich der mühevollen Aufgabe die im Laufe etwa der letzten fünfzig Jahre erschienenen Arbeiten mit Angaben zur Lösung von Sauerstoff im α -Eisen durchzusehen, so könnte man dabei den falschen Schluß ziehen, daß die Sauerstofflöslichkeit im α -Eisen "eine Funktion der Zeit ist" und ständig abnimmt. So wird beispielsweise in einer Arbeit von Schenck und Dingmann [30] aus dem Jahre 1928 die maximale Sauerstofflöslichkeit im α -Eisen bei 800 °C mit 2,8 Gew% angegeben, während sie nach neueren Untersuchungen von Viefhaus und Grabke [31] weniger als ein ppm beträgt. Die Ursache für dieses scheinbare Zeitverhalten liegt in dem bereits erwähnten Einfluß von im α -Eisen gelösten Verunreinigungen auf die Sauerstofflöslichkeit in Zusammenhang mit der Verwendung immer sauberer Eisenproben mit immer weniger (oxidierbaren) Verunreinigungen im Laufe der Zeit begründet.

Systematische Untersuchungen zur Sauerstofflöslichkeit im α -Eisen als Funktion der thermodynamischen Variablen Temperatur und Sauerstoffaktivität, deren Ergebnisse als für "reines" Eisen repräsentativ anzusehen wären, sind praktisch unbekannt. Nur bei einer Untersuchung zur Sauerstofflösung in festem Eisen als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität wurde ein

Zahlenwert für α -Eisen nahe der heute wohl zu akzeptierenden Größenordnung von unter einem ppm angegeben; sie wurde 1967 von Swisher und Turkdogan [29] veröffentlicht. Ältere Arbeiten stammen von Schenck und Dingmann [30], Krings und Kempkens [32,33], von Dünwald und Wagner [34] und von Schenck, Dingmann, Kirscht und Kortengräber [35]. Experimentelle Untersuchungen zur maximalen Sauerstofflöslichkeit im α -Eisen, also in Gleichgewicht mit Wüstit bzw. Magnetit, wurden von Ziegler [36], Seybolt [37—39], Sifferlen [40—43] und von Ihida, Ishii, Tsuchida und Gunji [44] durchgeführt. Weitere mehr oder weniger indirekt erhaltene Aussagen zur Sauerstofflösung im α -Eisen gehen auf Wever, Fischer und Engelbrecht [45], Bohnenkamp und Engell [46], Frank, Engell und Seeger [47,48] und auf Riecke, Bohnenkamp und Engell [49] zurück. Eine theoretische Abschätzung zur maximalen Sauerstofflöslichkeit in α -Eisen schließlich wurde von Fujita und Inokuti [50] durchgeführt.

Zusammenfassend ist für die Sauerstofflösung im α -Eisen festzuhalten, daß sie atomar und interstitiell erfolgt und daß sie sehr gering ist. Die Größenordnung wird durch die bei der vom Autor durchgeführten Zusammenfassung der Meßdaten von Hepworth, Smith und Turkdogan [28] zur Sauerstofflöslichkeit im strukturgleichen δ -Eisen abgeleitete Beziehung

$$\log c_{\text{O}} [\text{Gew}\%] - \frac{1}{2} \log a_{\text{O}_2} = 6785/T - 1,468$$

zumindest bei höheren Temperaturen halbwegs richtig wiedergegeben. Für die maximale Sauerstofflöslichkeit im α -Eisen im Gleichgewicht mit Wüstit folgt dann durch Kombination mit der Gleichgewichtssauerstoffaktivität für das α -Eisen/Wüstit-Gleichgewicht nach Tabelle 1:

$$\log c_{\text{O}} (\text{max}) [\text{Gew}\%] = -7140/T + 2,05$$

Sauerstofflösung in γ -Eisen

Wie bereits beim α -Eisen kann anhand der bekannten Literaturdaten für die Sauerstofflösung im γ -Eisen eine (allerdings nur scheinbare) Zeitabhängigkeit der maximalen Sauerstofflöslichkeit im γ -Eisen abgeleitet werden. Während diese Löslichkeit im Jahre 1929 von Schenck, Dingmann, Kirscht und Wesselkock [51] noch mit etwa 0,4 Gew% bei 1000 °C angegeben wird, beträgt sie nach den heute wohl akzeptabelsten Werten von Swisher und Turkdogan [29] aus dem Jahre 1967 nur etwa 0,0004 Gew% für diese Temperatur. Die Ursachen für die Diskrepanzen zwischen den verschiedenen Literaturdaten liegen wie im Falle des α -Eisens in gelösten Verunreinigungen, die zum Teil leichter oxidierbar als Eisen sein können, in Zusammenhang mit der Verwendung unterschiedlich reiner Eisenproben bei den verschiedenen Untersuchungen zur Sauerstofflösung in γ -Eisen begründet.

Zur Sauerstofflösung im γ -Eisen als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität innerhalb des Stabilitätsbereichs von sauerstoffhaltigem γ -Eisen ist nur eine ausführliche und systematische Studie bekannt, deren Ergebnisse aus heutiger Sicht für "reines" Eisen wohl akzeptabel sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchung von Swisher und Turkdogan [29] wurden 1967 publiziert und sind in Abbildung 5 dargestellt. Die in dieser Zeichnung angegebenen durchgezogenen Linien

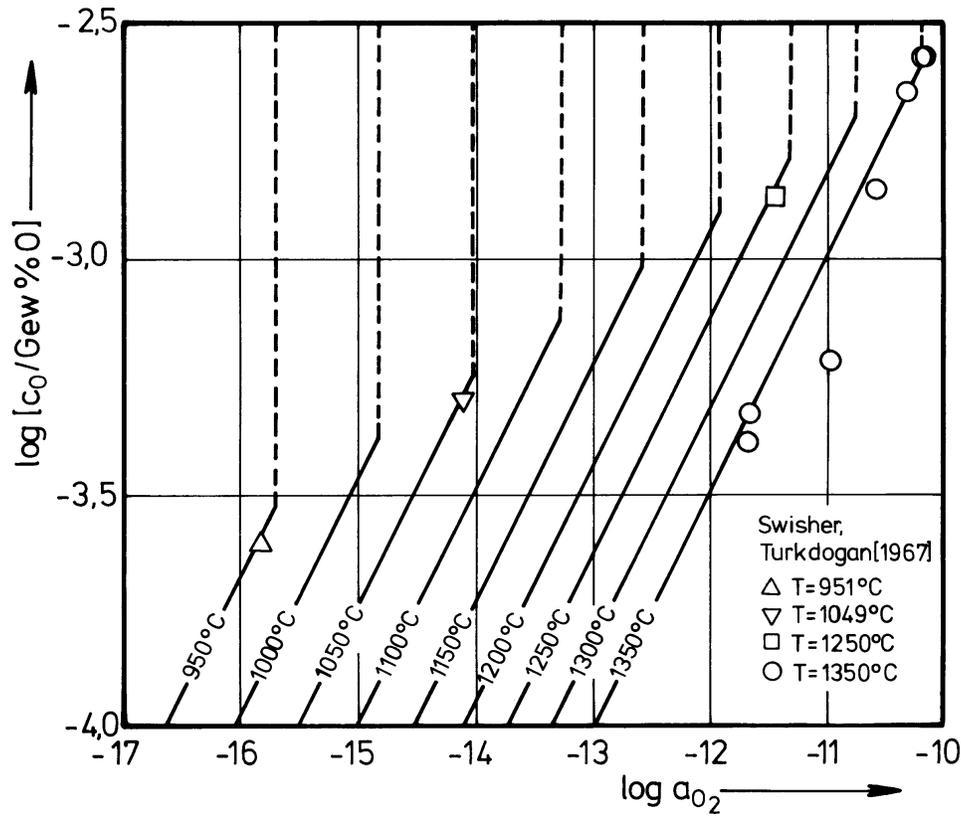


Fig. 5: Daten zur Sauerstofflösung im γ -Eisen nach Swisher und Turkdogan [29].

entsprechen der Beziehung:

$$\log c_{\text{O}} [\text{Gew}\%] - \frac{1}{2} \log a_{\text{O}_2} = \frac{9030}{T} - 3,07$$

Wie Abb. 5 zu entnehmen ist, beschreibt diese Gleichung die Temperaturabhängigkeit und die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Sauerstofflösung im γ -Eisen recht gut. Weitere Meßwerte zur Sauerstofflösung im γ -Eisen innerhalb des Stabilitätsbereichs von γ -Fe wurden auch von Schenck, Dingmann, Kirscht und Wesselkock [51], von Dünwald und Wagner [34] und von Kitchener, Bockris, Gleiser und Evans [52,53] veröffentlicht. Nur die Meßdaten letzterer Autoren stimmen recht gut mit den Resultaten von Swisher und Turkdogan [29] überein. Experimentell ermittelte Angaben zur maximalen Sauerstofflöslichkeit im γ -Eisen finden sich sowohl in einem Teil der eben angeführten Arbeiten [51,34] als auch bei Ziegler [36] und bei Ihida, Ishii, Tsuchida und Gunji [44]; eine Abschätzung dazu wurde von Riecke, Bohnenkamp und Engell [49] durchgeführt.

Die vorher angegebene Beziehung zur Beschreibung der Sauerstofflösung im γ -Eisen kann durch Kombination mit den Angaben über die Sauerstoffaktivitäten der Gleichgewichte γ -Eisen/Wüstit und γ -Eisen/Eisenoxidschmelze in Tabelle 1 benutzt werden, um die maximale Sauerstofflöslichkeit im γ -Eisen zu ermitteln. Für die maximale Sauerstofflöslichkeit im γ -Eisen im Gleichgewicht

mit Wüstit folgt dann:

$$\log c_{\text{O}}(\text{max}) [\text{Gew}\%] = -4700/T + 0,3$$

Für das Gleichgewicht zwischen γ -Eisen und Oxidschmelze ergibt sich:

$$\log c_{\text{O}}(\text{max}) [\text{Gew}\%] = -2850/T - 0,78$$

Diese Angaben sind zur Zeit wohl als die akzeptabelsten Werte für die maximale Sauerstofflöslichkeit im γ -Eisen anzusehen.

Sauerstofflösung im δ -Eisen

Sauerstoffhaltiges δ -Eisen kann im System Eisen-Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen ca. 1390 und ca. 1530 °C als stabile Gleichgewichtsphase auftreten. Die Sauerstofflösung erfolgt wie in allen anderen festen Eisenphasen atomar und interstitiell und beträgt aus heutiger Sicht höchstens etwa 0,01 Gew%.

Ergebnisse systematischer Untersuchungen zur Sauerstofflösung im δ -Eisen innerhalb des Stabilitätsbereichs dieser Phase als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität wurden 1953 von Kitchener, Bockris, Gleiser und Evans [53], 1961 von Tankins und Gokcen [54] und 1966 von Hepworth, Smith und Turkdogan [28] veröffentlicht, von denen letztere Daten der "Wahrheit" wohl am nächsten sein dürften. Die Untersuchungen von Hepworth, Smith und Turkdogan [28] wurden an zonengeschmolzenen Eisenproben hoher Reinheit und unter Verwendung von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen zur Sauerstoffaktivitätseinstellung im Temperaturbereich zwischen 1450 und 1510 °C durchgeführt. Die Meßergebnisse dieser Arbeit sind in Abbildung 6 dargestellt. Weiterhin sind in Fig. 6 durchge-

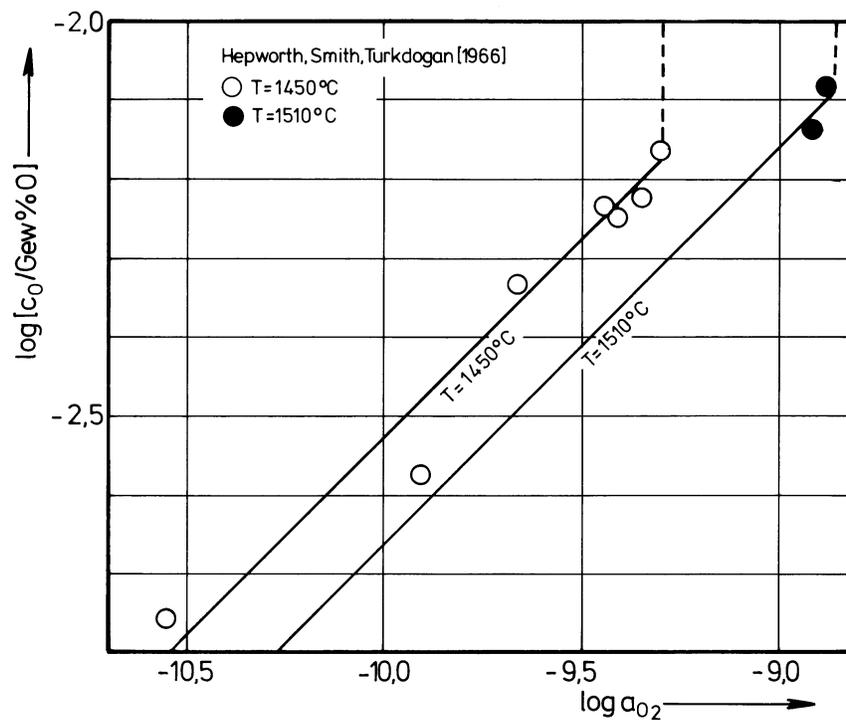


Fig. 6: Daten zur Sauerstofflösung im δ -Eisen nach Hepworth, Smith und Turkdogan [28].

zogene Linien für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Sauerstofflösung im δ -Eisen eingezeichnet, die der folgenden Beziehung gehorchen:

$$\log c_{\text{O}} [\text{Gew}\%] - \frac{1}{2} \log a_{\text{O}_2} = 6785/T - 1,468$$

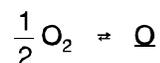
Eine von dieser Gleichung etwas verschiedene Zusammenfassung der Meßdaten von Hepworth, Smith und Turkdogan [28] unter Einbeziehung eines (recht ungenauen) Meßwertes für die Sauerstofflösung im mit dem δ -Eisen strukturgleichen α -Eisen wurde von Swisher und Turkdogan [29] veröffentlicht. Die vorher angegebene Zusammenfassung der Meßdaten von Hepworth, Smith und Turkdogan [28] kann in Zusammenhang mit der in Tabelle 1 angegebenen Sauerstoffaktivität für das Gleichgewicht zwischen δ -Eisen und Eisenoxidschmelze benutzt werden, um die maximale Sauerstofflöslichkeit im δ -Eisen bei diesem Gleichgewicht zu berechnen. Als Resultat ergibt sich dann:

$$\log c_{\text{O}} (\text{max}) [\text{Gew}\%] = -5093/T + 0,82$$

Für die maximale Sauerstofflöslichkeit im δ -Eisen beim Dreiphasengleichgewicht δ -Eisen/flüssiges Eisenoxid ($T = 1528$ °C lt. Tab. 2) folgt daraus ein Wert von etwa 0,01 Gew%. Für diese Löslichkeit werden im Schrifttum von Fischer und von Ende [55] 0,05 — 0,06 Gew% und von Wever, Fischer und Engelbrecht [45] 0,003 bis 0,007 Gew% aufgrund der Analyse von Gefügebildern angegeben. Die Zusammensetzung von δ -Eisen und von flüssigem Eisen für das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Phasen wurde von Kusano, Ito und Sano [20,56] experimentell untersucht. Ihre Angaben zur maximalen Sauerstofflöslichkeit im δ -Eisen im Gleichgewicht mit flüssigem Eisen extrapoliert zum Dreiphasengleichgewicht zwischen δ -Eisen, flüssigem Eisen und flüssigem Eisenoxid bestätigen recht gut den berechneten Wert von 0,01 Gew% und damit auch die Richtigkeit der Meßdaten von Hepworth, Smith und Turkdogan [28], die wohl zur Zeit als die vernünftigsten Daten zur Sauerstofflösung im δ -Eisen anzusehen sind.

Sauerstofflösung im flüssigem Eisen

Die Sauerstofflösung sowohl in "reinen" als auch in verunreinigten bzw. in legierten Eisenschmelzen war in der Vergangenheit Gegenstand einer besonders großen Zahl von Untersuchungen, hauptsächlich bedingt durch ihre Bedeutung für das Eisenhüttenwesen. Einigkeit besteht darüber, daß die Sauerstofflösung im flüssigen Eisen nach der Reaktionsgleichung



atomar erfolgt und daher die Sauerstoffkonzentration bei konstanter Temperatur proportional mit der Wurzel aus der Sauerstoffaktivität ansteigt, vorausgesetzt, daß keine Wechselwirkungskräfte zwischen den gelösten Sauerstoffatomen zu berücksichtigen sind. Die maximale Sauerstofflöslichkeit im flüssigen Eisen im Gleichgewicht mit flüssigem Eisenoxid beträgt etwa 0,16 Gew% bei der Temperatur des Dreiphasengleichgewichts zwischen δ -Eisen, flüssigem Eisen und flüssigem Eisenoxid; sie steigt mit der Temperatur an und liegt bei etwa 2000 °C in der Größenordnung von 1 — 2 Gew.%.

Wie bereits vorher angeführt wurde, können Verunreinigungen die Sauerstofflöslichkeit im flüssigen Eisen beeinflussen. Im Falle des flüssigen Eisens beruht dieser Einfluß auf Wechselwirkungskräften zwischen den im flüssigen Eisen gelösten Sauerstoffatomen und den ebenfalls gelösten Verunreinigungen bzw. Legierungselementen. Auch zwischen gelösten Sauerstoffatomen allein können solche Wechselwirkungskräfte wirksam sein. In beiden Fällen wird der Aktivitätskoeffizient des gelösten Sauerstoffs verändert und damit auch der Sauerstoffgehalt im flüssigen Eisen bei gegebener Sauerstoffaktivität. Auf der Basis von Überlegungen von Wagner [57] läßt sich die Beeinflussung der Aktivität von in Eisenschmelzen gelöstem Sauerstoff bzw. dessen Aktivitätskoeffizienten quantitativ behandeln. Diesem Konzept zufolge besteht zwischen der Aktivität des gelösten Sauerstoffs in einer Eisenschmelze a_{O} , dessen Konzentration c_{O} und den Konzentrationen von Verunreinigungen bzw. Legierungselementen c_i der Zusammenhang:

$$\log a_{\text{O}} = \log c_{\text{O}} + e_{\text{O}}^{[\text{O}]} \cdot c_{\text{O}} + \sum_i e_{\text{O}}^{[i]} \cdot c_i$$

Der Sauerstoffaktivitätskoeffizient f_{O} ist dann:

$$\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{[\text{O}]} \cdot c_{\text{O}} + \sum_i e_{\text{O}}^{[i]} \cdot c_i$$

Die in diesen Beziehungen erhaltenen Größen $e_{\text{O}}^{[i]}$ und $e_{\text{O}}^{[\text{O}]}$ sind sogenannte Wechselwirkungsparameter, die den Einfluß der Wechselwirkungskräfte zwischen den Verunreinigungen bzw. Legierungselementen i und den gelösten Sauerstoffatomen bzw. zwischen den gelösten Sauerstoffatomen selbst auf die Sauerstofflösung im flüssigen Eisen zu beschreiben gestatten. Ausführliche Erläuterungen zu der hier nur kurz dargestellten Beschreibung des Einflusses von Wechselwirkungskräften, z.B. auf die Sauerstofflösung im flüssigen Eisen, finden sich in einer Arbeit von Schenck und Steinmetz [58] aus dem Jahre 1968, die sich ausführlich mit dem Konzept der Wechselwirkungsparameter beschäftigt. Aus den vorher angegebenen Beziehungen folgt, daß bei negativen Werten von Wechselwirkungsparametern die Sauerstofflöslichkeit im flüssigen Eisen bei konstanter Sauerstoffaktivität ansteigt, während sie bei positiven Werten abnimmt. Negative Wechselwirkungsparameter werden in der Literatur für die Elemente Al, Au, B, Be, C, Ca, Ce, Cr, Cu, H, La, Mg, Mn, Nb, S, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, V und Zr angegeben, während positive Wechselwirkungsparameter für die Elemente Co, Mo, Ni, Pt und W mitgeteilt werden. Angaben mit unterschiedlichen Vorzeichen existieren für Stickstoff und Phosphor. Zahlenwerte für Wechselwirkungsparameter, die den Einfluß o.a. Elemente auf die Sauerstofflösung im flüssigen Eisen zu beschreiben gestatten, sind in einer Vielzahl von Arbeiten bestimmt worden über die hier nicht im Detail berichtet werden kann. Zusammenfassungen über die Ergebnisse solcher Arbeiten, d.h. Wechselwirkungsparameter, werden u.a. von Elliott, Gleiser und Ramakrishna [7], von Bůžhek [59], von Schenck und Steinmetz in einer kürzeren [60] und in einer besonders ausführlichen Arbeit [58], ferner von Sigworth und Elliott [61] und von Fischer und Janke [62] angegeben. Die für reine Eisenschmelzen wichtige Frage nach der Wechselwirkung zwischen den gelösten Sauerstoffatomen selbst ist bislang umstritten und nicht abschließend geklärt. Die bisher erschienenen Arbeiten mit Angaben über Aktivitätskoeffizienten von im flüssigen Eisen gelöstem Sauerstoff bzw. mit Wechselwirkungsparametern für die Wechselwirkung zwischen den gelösten Sauerstoffatomen bilden zwei Fraktionen: Während in einem Teil dieser Arbeiten auf eine

vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen im flüssigen Eisen gelösten Sauerstoffatomen geschlossen wird [63—71,11,72,73] erfolgt im anderen Teil die Angabe von negativen Wechselwirkungsparametern $e_{\text{O}}^{[\text{O}]}$ bzw. von infolge der Wechselwirkung zwischen den gelösten Sauerstoffatomen erniedrigten Sauerstoffaktivitätskoeffizienten [74—77,27,16, 17,78—80,81—86]. Oft wird für den Wechselwirkungsparameter $e_{\text{O}}^{[\text{O}]}$ für 1600 °C ein Wert von $-0,2$ angegeben, der auf Florides und Chipman [27] zurückgeht, bzw. $\log f_{\text{O}} = -0,2 \cdot c_{\text{O}}$ [Gew%]. Mit steigender Temperatur nimmt die Wechselwirkung zwischen den im flüssigen Eisen gelösten Sauerstoffatomen ab und ist nach Omori, Suzuki, Aratani und Sanbongi [67] oberhalb von etwa 1650 °C praktisch vernachlässigbar.

Systematische Untersuchungen zur Sauerstofflösung als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität innerhalb des Stabilitätsbereiches von flüssigem, sauerstoffhaltigem Eisen wurden sowohl unter Verwendung von CO/CO₂- bzw. von H₂/H₂O-Gasgemischen zur Sauerstoffaktivitätseinstellung als auch in Inertgasatmosphären (Ar) durchgeführt. Bei letzterem Verfahren ist wegen $e_{\text{O}}^{[\text{Ar}]} = 0$ mit einer Verfälschung von Meßergebnissen durch im flüssigen Eisen gelöste Ar-Atome nicht zu rechnen. Werden dagegen die o.a. Gasgemische zur Sauerstoffaktivitätseinstellung benutzt, so findet neben der Sauerstofflösung auch eine Lösung von Kohlenstoff bzw. von Wasserstoff im flüssigen Eisen statt. Wegen der negativen Wechselwirkungsparameter $e_{\text{O}}^{[\text{C}]}$ und $e_{\text{O}}^{[\text{H}]}$ ist dann prinzipiell mit einer Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit im flüssigen Eisen bei gegebenen Werten von Temperatur und Sauerstoffaktivität zu rechnen. Während die Wechselwirkung zwischen gelösten Wasserstoff- und Sauerstoffatomen wegen der nur sehr geringen Löslichkeit von Wasserstoff im flüssigen Eisen [22] praktisch ohne Bedeutung ist, gilt dies nicht für die Wechselwirkung zwischen gelösten Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen im flüssigen Eisen. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Löslichkeiten von Wasserstoff und Kohlenstoff im flüssigen Eisen, die sich um etwa drei Größenordnungen unterscheiden. Die Auswertung von Messungen zur Sauerstofflösung im flüssigen Eisen unter Verwendung von CO/CO₂-Gasgemischen zur Sauerstoffaktivitätseinstellung ist daher nicht ganz unproblematisch und kann, wenn der Einfluß des Kohlenstoffs auf die Sauerstofflöslichkeit nicht korrekt berücksichtigt wird, zu Fehlinterpretationen bezüglich der Sauerstofflösung im "reinen" Eisen führen. Wegen der großen Bedeutung von CO/CO₂-Gasatmosphären im Eisenhüttenwesen existiert dennoch eine Vielzahl von Untersuchungen zur Sauerstofflöslichkeit im flüssigen Eisen, bei denen CO/CO₂-Gasgemische zur Sauerstoffaktivitätsfestlegung verwendet wurden. Derartige Arbeiten wurden von Vacher und Hamilton [87], Matoba [88—90], Phragmén und Kalling [91], Marshall und Chipman [92] Gokcen [93], Schenck und Gerdorn [94], Nitzelnadel [95], Banya und Matoba [96—100], Fuwa und Chipman [101] und von Schenck und Hinze [82] durchgeführt. Durch H₂/H₂O-Gasgemische erfolgte die Fixierung der Sauerstoffaktivitäten bei den Arbeiten zur Sauerstofflösung im flüssigen Eisen, die von den im folgenden aufgeführten Autoren veröffentlicht wurden: Chipman [74], Chipman und Fontana [102], Fontana und Chipman [103], Chipman und Samarin [104], Tajiri und Shibata [105], Chen und Chipman [106], Dastur und Chipman [107,108], Gokcen und Chipman [109,110], Averin, Polyakov und Samarin [75—77], Gokcen [93], Florides und Chipman [27] Sakao und Sana [111,16,17], Matoba und Kuwana [78,79], Sanbongi und Omori [63], Gunji und Matoba [81], Tankins, Gokcen und Belton [64], Schwerdtfeger [112], Schenck und Steinmetz [83], Omori, Suzuki, Aratani und Sanbongi [65], Omori und Sanbongi [71] und Schindlerova und Bůžhek [113]. Bei allen bekannten Untersuchungen zur Sauerstofflösung im

flüssigen Eisen, bei denen sich eine Argon-Schutzgasatmosphäre über der zu untersuchenden Eisenschmelze befunden hat, handelt es sich um EMK-Messungen als Funktion von Temperatur und Sauerstoffgehalt im flüssigen Eisen. Solche Messungen wurden von Fischer und Ackermann [114,66], von Schwerdtfeger [68], Haussmann [69], Fischer und Haussmann [70], Fischer und Janke [11,72,84], Gatellier, Torsell, Olette, Meysson, Chastant, Rist und Vicens [115], Fischer und Pateisky [15], Fischer, Janke und Ackermann [73], Janke und Fischer [85] und von Iwase und Mori [86] durchgeführt.

Infolge der Vielzahl von Arbeiten zur Sauerstofflösung im flüssigen Eisen innerhalb des Stabilitätsbereiches dieser Phase ist es nicht möglich, deren Ergebnisse hier auch nur halbwegs vollständig darzustellen. Als exemplarisches Beispiel sollen die Resultate einer Untersuchung von Fischer und Janke [11] aus dem Jahre 1968 hier angeführt werden. In dieser Arbeit wurde die Sauerstoffaktivität in sauerstoffhaltigen Eisenschmelzen mit Hilfe von EMK-Messungen bestimmt. Der dazu gehörige Sauerstoffgehalt wurde mit Hilfe von Saugproben nach dem Trägergasverfahren ermittelt. Meßwerte wurden im Temperaturbereich zwischen 1550 und 1750 °C aufgenommen und sind in Figur 7 dargestellt. Die in dieser Abbildung mit eingezeichneten durchgezogenen Linien gehorchen folgender Beziehung:

$$\log c_{\text{O}} [\text{Gew}\%] = \frac{1}{2} \log a_{\text{O}_2} + \frac{8240}{T} - 1,061$$

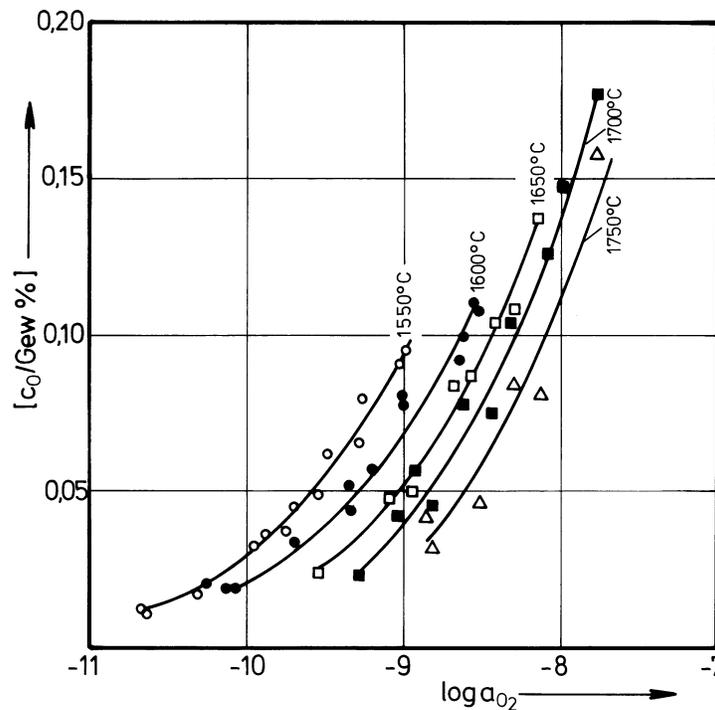


Fig. 7: Daten zur Sauerstofflösung im flüssigen Eisen nach Fischer und Janke [11].

Die hierin enthaltene Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Sauerstoffkonzentration im flüssigen Eisen zeigt, daß die Sauerstofflösung atomar erfolgt und daß die Wechselwirkung zwischen gelösten Sauerstoffatomen nicht sehr groß sein kann.

Zahlenwerte für die maximale Sauerstofflöslichkeit im "reinen", flüssigen Eisen im Gleichgewicht mit ebenfalls "reinem", flüssigen Eisenoxid lassen sich z.B. aus den o.a. Versuchsergebnissen von Fischer und Janke [11] durch Kombination mit der in Tabelle 1 angegebenen Sauerstoffaktivität für das Gleichgewicht zwischen flüssigem Eisen und flüssigem Eisenoxid ableiten, die allerdings nur größenordnungsmäßig mit experimentell direkt bestimmten Daten für die Löslichkeit übereinstimmen. Eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen maximalen Löslichkeiten läßt sich jedoch erzielen, wenn z.B. die Ergebnisse von Omori, Suzuki, Aratani und Sanbongi [65] zur Sauerstofflösung im flüssigen Eisen mit der Sauerstoffaktivität für das Gleichgewicht zwischen Schmelzen und Eisen und Eisenoxid laut Tabelle 1 kombiniert werden. Für die maximale Sauerstofflöslichkeit unter diesen Bedingungen ergibt sich dann die Beziehung:

$$\log c_{\text{O}}(\text{max}) [\text{Gew}\%] = -6530/T + 2,796$$

Direkt ermittelte Sauerstofflöslichkeiten im flüssigen Eisen im Gleichgewicht mit Eisenoxidschmelzen als Funktion der Temperatur sind in Arbeiten von Chipman und Fetters [116], Taylor und Chipman [117,118], Fischer und v. Ende [119], Averin, Polyakov und Samarin [75—77], Gokcen [93], Sakao und Sana [16,17], Belov, Novokhatskiy und Lobanov [120], Fischer und Ackermann [121] (unterkühlte Eisenschmelzen!), Distin, Whiteway und Masson [122] und von Schumacher [123] angegeben. Einige dieser Daten sind in Abbildung 8 graphisch dargestellt.

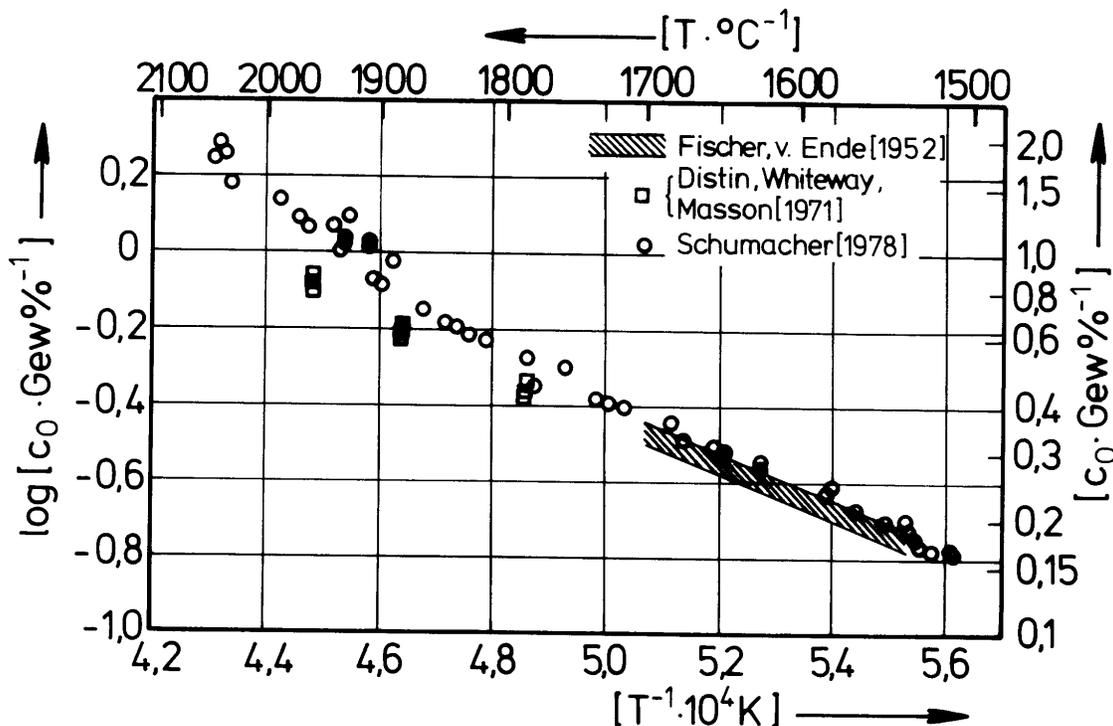


Fig. 8: Maximale Sauerstofflöslichkeit im flüssigen Eisen als Funktion der Temperatur. Daten verschiedener Autoren; Diagramm nach Schumacher [123].

Auch zur Temperaturabhängigkeit der minimalen Sauerstofflöslichkeit im flüssigen Eisen im

Gleichgewicht mit festem δ -Eisen liegen Untersuchungsergebnisse vor, die von Kusano, Ito und Sano [20,56] stammen. Den Messungen dieser Autoren zufolge sinkt diese minimale Sauerstofflöslichkeit linear mit steigender Temperatur von 0,16 Gew% bei der Temperatur des Dreiphasengleichgewichtes zwischen δ -Eisen, flüssigem Eisen und flüssigem Eisenoxid ($T = 1528 \text{ }^\circ\text{C}$) auf Null beim Schmelzpunkt des reinen Eisens ($T = 1537,6 \text{ }^\circ\text{C}$).

Zusammenfassend ist zur Sauerstofflösung im flüssigen Eisen festzustellen: 1) Die Sauerstofflösung erfolgt atomar. 2) Die Frage der Wechselwirkung zwischen im flüssigen Eisen gelösten Sauerstoffatomen ist bislang nicht eindeutig geklärt, zum Teil bedingt durch mangelnde Präzision der bisher vorliegenden Meßergebnisse. 3) Die Sauerstofflösung im flüssigen Eisen ist von der Größenordnung her gut bekannt, jedoch bestehen trotz der Vielzahl an zu diesem Thema publizierten Arbeiten noch Unsicherheiten in den absoluten Zahlenwerten.

Oxidische Phasen im System Eisen-Sauerstoff

Als oxidische Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht treten im System Eisen-Sauerstoff abhängig von Temperatur und Sauerstoffaktivität Wüstit ($\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$), Magnetit ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$), Hämatit ($\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$), sowie flüssiges Eisenoxid ($\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq.}}$) auf. Wie bereits durch die Schreibweise angedeutet, ist die Zusammensetzung aller dieser Oxidphasen variabel; sie ist eine eindeutige Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität. Die Art dieser Abhängigkeit richtet sich im Falle der festen Oxide nach dem Typ der der Nichtstöchiometrie zugrundeliegenden Fehlordnungsgleichgewichte bzw. nach den Lösungsgleichgewichten im flüssigen Oxid. In den folgenden Abschnitten soll über diese Gleichgewichte, die daraus resultierende variable Zusammensetzung der verschiedenen Oxidphasen, sowie die Zusammensetzung dieser Phasen im Gleichgewicht mit anderen Phasen berichtet werden.

Wüstit

Die Namensgebung für das Eisenoxid Wüstit ($\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$) erfolgte zur Erinnerung an den Geheimrat F. Wüst, einem ehemaligen Leiter des früheren Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung in Düsseldorf (heute: Max-Planck Institut für Eisenforschung) [124]. Wüstit kristallisiert im Natriumchloridgitter und ist bei Raumtemperatur und 1 bar Gesamtdruck nicht stabil, sondern erst bei Temperaturen oberhalb von etwa $560 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Stöchiometrie vom Wüstit $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$ variiert abhängig von Sauerstoffaktivität und Temperatur über einen weiten Bereich; die Abweichung Δ von der Stöchiometrie beträgt zwischen 0,05 und 0,15.

Die Nichtstöchiometrie von Wüstit als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität innerhalb des Wüstit-Stabilitätsbereiches war in der Vergangenheit Gegenstand einer außerordentlich großen Zahl von experimentellen Arbeiten. Dabei wurden z.B. die Thermogravimetrie, die chemische Analyse abgeschreckter Proben, sogenannte isotherme Abbauten, EMK-Messungen an Wüstiten definierter Zusammensetzung bzw. auch EMK-Messungen in Verbindung mit coulometrischen Titrations als analytische Verfahren benutzt. Originalarbeiten mit Meßwerten für die Stöchiometrieabweichung Δ in $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$ bei eindeutig festgelegten Werten von Temperatur und Sauerstoffaktivität stammen von Schenck und Dingmann [124], Darken und Gurry [3], Malquori und Cirilli [125],

Bénard (zitiert bei Sifferlen [43]), Sanbongi [126], Himmel, Mehl und Birchenall [127], Hauffe und Pfeiffer [128], Ariya, Morozova und Shneider [129], Marion [130], Aubry und Marion [131], Hovgard und Jensfelt [132], Brynstad und Flood [133], Stock [134], Taylor [135], Koch [136], Raccach und Vallet [137,138], Katsura und Muan [139], Barbi [140], Hedden und Lehmann [141], Vallet und Raccach [142], Meussner, Richards und Fujii [143], Gerdanian und Dodé [144], Tikkanen und Makkonen [145], Landler und Komarek [146], Ackermann und Sandford [147], Levin und Wagner [148], Swaroop und Wagner [149], Voeltzel und Manenc [150], Sockel und Schmalzried [151], Bransky und Hed [152], Rizzo und Smith [153], Rizzo, Gordon und Cutler [154], Fender und Riley [155], Lykasov, Kuznetsov, Pil'ko, Shiskov und Kozheurov [156], Riecke und Bohnenkamp [157], Picard und Dodé [158], Marucco, Picard, Gerdanian und Dodé [159], Ariya und Yakovleva [160], Asao, Ono, Yamaguchi und Moriyama [161], Giddings [162], Janowski, Jaworski und Benesch [163], Benesch, Janowski, Jaworski, Kopec und Wilkosz [164], Janowski, Benesch, Jaworski und Miklasinski [165], Löhberg und Stannek [166] und auch von Tokayama und Kimizuka [167]. Bedingt durch die Vielzahl von Originalarbeiten zur Nichtstöchiometrie des Wüstits sind im Laufe der Zeit verschiedene Zusammenfassungen von Literaturdaten entstanden, von denen oft die Übersichtsartikel von Giddings und Gordon [18] aus dem Jahre 1973 und von Spencer und Kubaschewski [9] aus dem Jahre 1978 zitiert werden. Aus der letztgenannten Arbeit wurde auch Abbildung 9 abgeleitet, in der die Ergebnisse einiger der vorher angeführten Arbeiten zur Nichtstöchiometrie des Wüstits zusammengefaßt sind. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß die Zusammensetzung des Wüstits bei konstanter Temperatur nach den gezeigten Meßdaten linear vom Logarithmus der Sauerstoffaktivität abhängt.

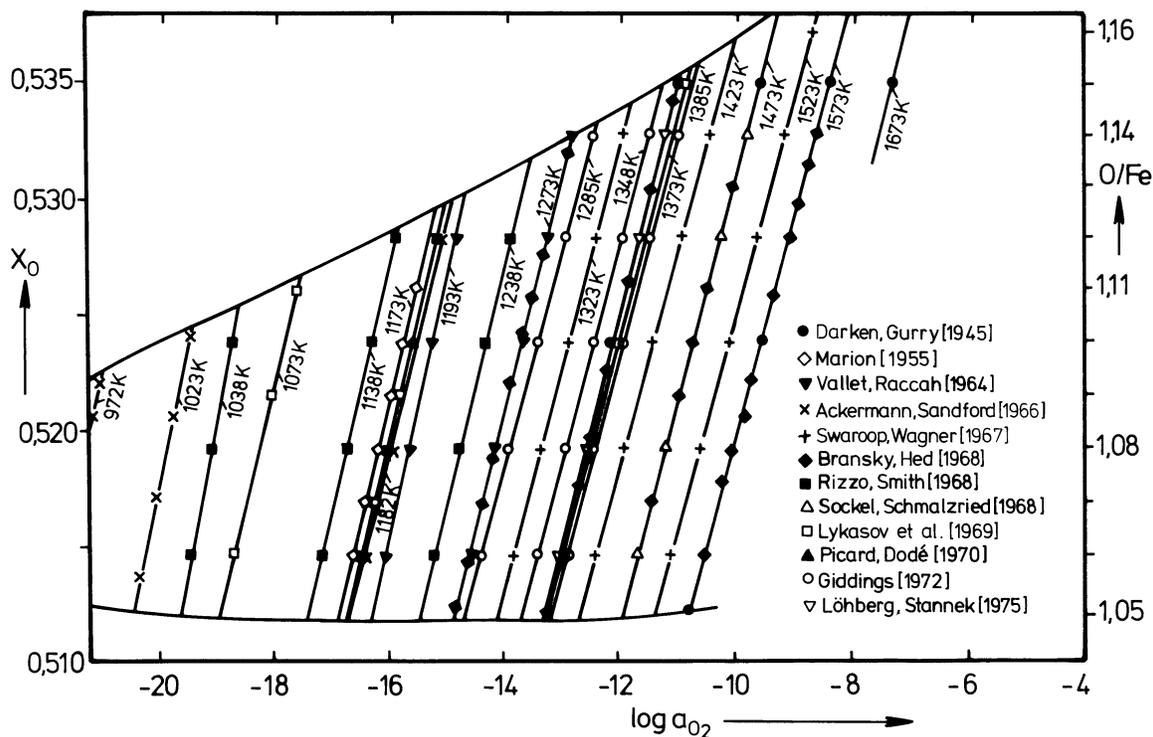


Fig. 9: Daten verschiedener Autoren zur Wüstitzusammensetzung als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität. Diagramm nach Spencer und Kubaschewski [9].

Einige Autoren (vergl. [168—173,14]), besonders aus der Schule von Vallet, vertreten die Auffassung, daß mehr als ein einfacher analytischer Ausdruck erforderlich ist, um die Nichtstöchiometrie des Wüstits bei konstanter Temperatur zu beschreiben und schließen u.a. daraus, daß verschiedene "Varietäten" von Wüstit auftreten. Deren Zahl ist jedoch nicht so ganz klar: Während von Carel und Gavarrri [172] von drei Wüstitsorten oberhalb von 911 °C und drei anderen unterhalb dieser Temperatur berichtet wird, soll es nach Fender und Riley [155] insgesamt nur drei Wüstitarten geben, deren Existenzbereiche wie in Abbildung 10 dargestellt sein sollen. Einer neueren Arbeit aus dem Jahre 1980 von Takayama und Kimizuka [167] zufolge

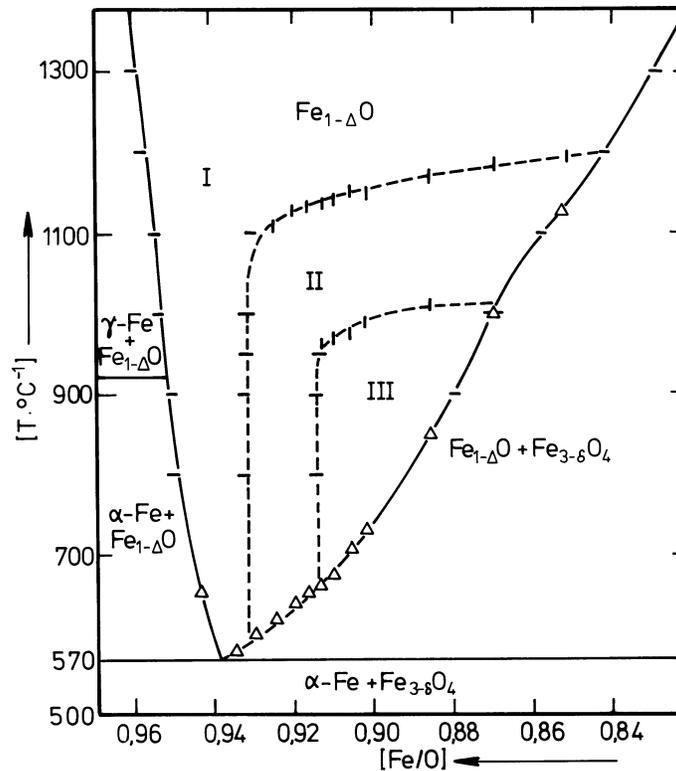


Fig. 10: Angaben von Fender und Riley [155] zur angeblichen Existenz von verschiedenen Wüstit-varietäten.

existieren angeblich lediglich zwei verschiedene Wüstite. Angesichts dieser unterschiedlichen, sich gegenseitig widersprechenden und auch den in Abbildung 9 gezeigten Daten widersprechenden Aussagen ist die Existenz verschiedener Wüstitsorten wohl als recht fraglich anzusehen. Wenn die von den zitierten Autoren diskutierten Effekte echt sein sollten, was bislang jedoch nicht bewiesen ist, so dürften Umwandlungen zweiter Ordnung deren Ursache sein.

Die der Nichtstöchiometrie des Wüstits zugrundeliegende Fehlordnung ist recht kompliziert und kann selbst heute nicht als aufgeklärt angesehen werden. Durch den hohen Fehlorderungsgrad des Wüstits bedingt treten starke Wechselwirkungskräfte zwischen den vorhandenen geladenen Punktfehlstellen auf. Dies hat zur Folge, daß mit Fehlstellenkomplexen und größeren Fehlstellenaggregaten, sogenannten Clustern, zu rechnen ist und weiterhin, daß Überstrukturen infolge von

Ordnungserscheinungen auftreten können. Daher ist es nicht weiter verwunderlich, daß einfache Fehlstellenmodelle zur Beschreibung der Nichtstöchiometrie und anderer fehlordnungsbedingter Eigenschaften vom Wüstit versagen. Einige Informationen über die Fehlordnung des Wüstits konnten durch Beugungs- und Streuexperimente unter Verwendung von Röntgen- und Neutronenstrahlen gewonnen werden. Anzumerken dazu ist, daß die Verwendung von abgeschreckten Proben bei einigen solchen Experimenten als problematisch anzusehen ist, wenn strukturelle Informationen für hohe Temperaturen abgeleitet werden. Experimentell gewonnene Ergebnisse zur Fehlordnung im Wüstit mit Hilfe von Beugungs- oder Streuexperimenten werden zum Beispiel in Arbeiten von Roth [174] Manenc [175], Manenc, Bourgeot und Bénard [176], Smuts [177], Koch und Cohen [178] und von Cheetham, Fender und Taylor [179] mitgeteilt. Diesen Ergebnissen zufolge scheint sicher zu sein, daß oktaedrisch koordinierte Kationenleerstellen und tetraedrisch koordinierte Eisenionen im Zwischengitter als Punktfehlstellen auftreten, die ihrerseits Bausteine von Fehlstellenaggregaten, sogenannten Clustern, sind. Die Größe dieser Cluster ist noch umstritten und müßte von Temperatur und Sauerstoffaktivität abhängig sein. Auch auf das Auftreten von Überstrukturen wird in einigen Arbeiten geschlossen. Ausführlichere Diskussionen und Zusammenfassungen von Literaturangaben zur Fehlordnung des Wüstits, die sich zum Teil widersprechen, wurden z.B. von Libowitz [180], Bransky und Tannhauser [181], Koch und Cohen [178], Janowski, Jaworski und Benesch [163], Catlow und Fender [182] und von Gavarri, Weigel und Carel [183] veröffentlicht.

Auch die Lage der Grenzen des Wüstit-Stabilitätsbereichs wurde in der Vergangenheit sehr oft unter Ausnutzung sehr verschiedener Analysenverfahren untersucht. Die Untersuchungen konzentrierten sich hauptsächlich auf die Wüstitzusammensetzung im Gleichgewicht mit α - bzw. γ -Eisen und mit Magnetit. Experimentell ermittelte Daten für eines dieser Gleichgewichte bzw. auch für beide wurden von Schenck und Dingmann [124], Jette und Foote [184], Pfeil [185], Bénard [186,187], Darken und Gurry [3], Malquori und Cirilli [125], Cirilli und Brisi [188], Ariya, Morozova und Shneider [129], Marion [130], Aubry und Marion [189], Engell [190,191], Offroy und Aubry [192], Barbi [140], Vallet und Raccach [170,142], Hedden und Lehmann [141], Meussner, Richards und Fujii [143], Gerdanian und Dodé [144], Ackermann und Sandford [147], Swaroop und Wagner [149], Sockel und Schmalzried [151], Rizzo und Smith [153], Hillegas [193], Rizzo, Gordon und Cutler [194], Fender und Riley [155], Campserveux, Boureau, Picard und Gerdanian [195,196], Lykasov, Kuznetsov, Pil'ko, Shiskov und Kozheurov [156], Marucco, Picard und Dodé [159], Asao, Ono, Yamaguchi und Moriyama [161] sowie von Giddings [162] veröffentlicht, von denen die Daten von Darken und Gurry [3] heute meistens akzeptiert werden. Eine Zusammenfassung eines Teils der eben zitierten Ergebnisse zur Zusammensetzung vom Wüstit im Gleichgewicht im festem Eisen und mit Magnetit wurde von Spencer und Kubaschewski [9] durchgeführt und ist in Abbildung 11 dargestellt.

Zur Wüstitzusammensetzung im Gleichgewicht mit flüssigem Eisenoxid liegen nur wenige Meßergebnisse vor; sie stammen von Pfeil [185], Mathewson, Spire und Milligan [197] sowie von Darken und Gurry [4]. Die Ergebnisse der letztgenannten Arbeit gelten als am zuverlässigsten und liegen allen heute akzeptierten Zustandsdiagrammen für das System Eisen-Sauerstoff zugrunde.

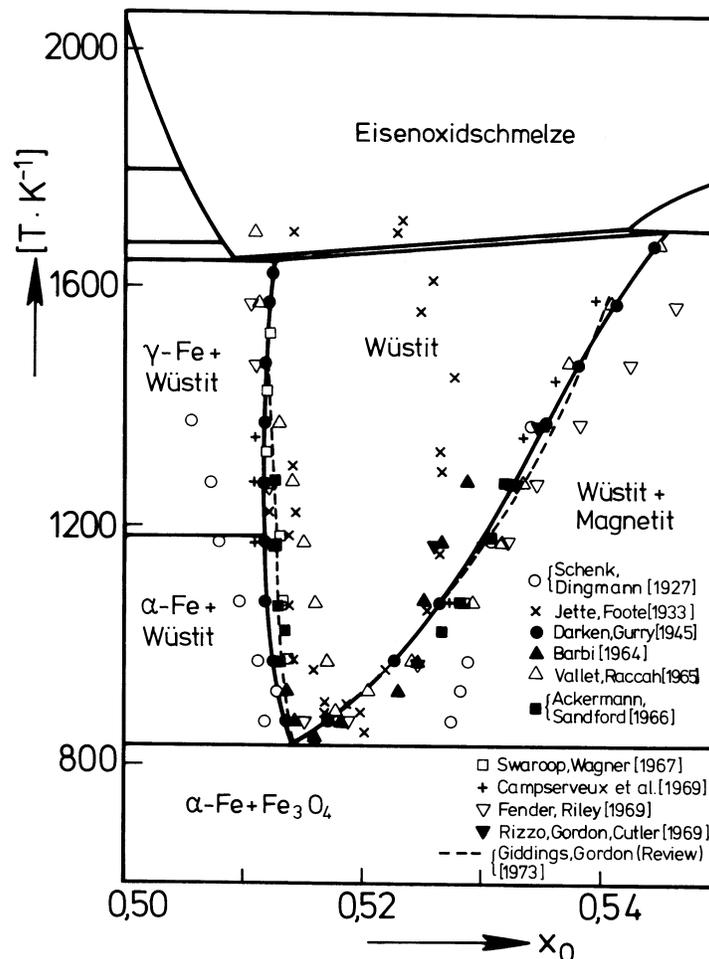


Fig. 11: Zusammenfassung von Literaturdaten zur Zusammensetzung von Wüstit im Gleichgewicht mit festem Eisen und Magnetit. Diagramm nach Spencer und Kubaschewski [9].

Über die unterste Zersetzungstemperatur vom Wüstit, also der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts zwischen α -Eisen, Wüstit und Magnetit gibt es widersprüchliche Angaben im Schrifttum. Die Zahlenangaben schwanken zwischen 611 °C (1965: Vallet, Raccach [142]) und 560 °C (1945: Darken, Gurry [3]). Zahlenwerte von 569 bzw. 577 °C gehen auf Barbi [198], von 610 °C auf Rizzo, Gordon und Cutler [194] und von 562 °C auf Giddings [162] zurück. Meistens wird heute als Zersetzungstemperatur 560 °C angegeben.

Magnetit

Wegen seiner besonderen magnetischen Eigenschaften wird das Eisenoxid $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ seit Mitte des letzten Jahrhunderts als Magnetit bezeichnet. Aus ihm leiten sich die technisch wichtigen Ferrite ab, in denen ein Teil der Eisenionen durch andere Kationen ersetzt ist. Dem Berg- und Hüttenmann ist Magnetit als eines der wichtigsten Eisenerze bekannt. Abhängig von der Sauer-

stoffaktivität ist Magnetit oberhalb von Raumtemperatur thermodynamisch stabil bis zu Temperaturen von maximal etwa 1600 °C. Strukturell gesehen ist Magnetit ein Spinell; seine Kationenverteilung ist bei Raumtemperatur nach Untersuchungsergebnissen von Schmalzried [199] invers, d.h. alle Fe^{2+} -Ionen sind oktaedrisch und die Fe^{3+} -Ionen sind je zur Hälfte tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordiniert. Mit steigender Temperatur wird diese Verteilung immer mehr gestört, so daß schließlich bei sehr hohen Temperaturen eine statistische Kationenverteilung auf den beiden Teilgittern des Magnetits vorliegt. Die genaue Temperaturabhängigkeit der Kationenverteilung wurde von Wu und Mason [200] mit Hilfe von Thermokraftmessungen bestimmt.

Wie aus der Schreibweise $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ und auch aus den vorher gezeigten Zustandsdiagrammen in Abbildung 2a und 2b hervorgeht, besitzt Magnetit eine in gewissen Grenzen variable Zusammensetzung, die von Temperatur und Sauerstoffaktivität abhängt. Bei den in der Vergangenheit durchgeführten Untersuchungen, bei denen Daten zur Nichtstöchiometrie des Magnetits ermittelt wurden, bediente man sich der verschiedensten Verfahren, z.B. der isothermen oder auch der nicht isothermen Zersetzung von Hämatit, der chemischen Analyse unter definierten Bedingungen getemperter und dann abgeschreckter Proben, der Messung des Sauerstoffpartialdrucks über Proben bekannter Zusammensetzung, der Thermogravimetrie und der coulometrischen Titration in Verbindung mit EMK-Messungen. Arbeiten, in denen experimentell ermittelte Angaben zur Nichtstöchiometrie von Magnetit mitgeteilt werden, stammen von Greig, Posnjak, Merwin und Sosman [201], White, Graham und Hay [202,203], White [204], Schmahl [205], Malquori und Cirilli [125], Darken und Gurry [4], Richards und White [206,207], Smiltens [208], Brynstad und Flood [133], Meyer [209], Salmon [210], Taylor [135], Rübelt [211] (siehe auch bei [212]), Kutsura und Muan [139], Sockel und Schmalzried [151], Hennings [213] (siehe auch bei [212]), Nakamura, Yamauchi, Fueki und Mukaibo [214] und schließlich vom Autoren dieses Beitrages selbst [215,216]. Werden die im Schrifttum vorhandenen Arbeiten einer kritischen Durchsicht unterzogen, so läßt sich aufgrund der in den einzelnen Arbeiten mitgeteilten experimentellen Einzelheiten eine Klassifizierung bezüglich wohl mehr oder weniger korrekter Ergebnisse vornehmen. Eine Zusammenstellung von Meßergebnissen, die aufgrund einer solchen kritischen Analyse als besonders zuverlässig erscheinen, wurde 1977 vom Autor zusammen mit Schmalzried [217] veröffentlicht; eine Zusammenfassung nahezu aller Daten der o.a. Arbeiten wird demnächst erscheinen [216]. Fast alle Untersuchungen zur Nichtstöchiometrie vom Magnetit wurden nur bei hohen Sauerstoffaktivitäten durchgeführt; lediglich die Arbeiten von Sockel und Schmalzried [151] und vom Autor selbst [215,216] überdecken die gesamte Breite des Existenzbereichs vom Magnetit bei den untersuchten Temperaturen. Die richtige Auswertung der Meßergebnisse zeigt, daß die Stöchiometrieabweichung δ als Funktion vom Logarithmus der Sauerstoffaktivität bei konstanter Temperatur eine S-förmige Kurve ergibt. Dies demonstrieren die in Abbildung 12 gezeigten Meßergebnisse; sie wurden vom Autor [215] mit Hilfe der Thermogravimetrie bestimmt. Für die Phasenfläche des Magnetits in einer dreidimensionalen Darstellung, wie sie schematisch anhand von Abbildung 1 diskutiert wurde, bedeutet dies, daß diese Phasenfläche S-förmig gebogen sein muß. Weiterhin zeigen die in Abbildung 12 gezeigten Ergebnisse, daß Magnetit sowohl mit einem Kationenunterschuß (bei hohen Sauerstoffaktivitäten) als auch mit einem Kationenüberschuß (bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten) auftreten kann. Die gezeigten und nahezu alle der zitierten Ergebnisse zur Nichtstöchiometrie des Magnetits lassen sich quantitativ mit einer komponentenaktivitäts-

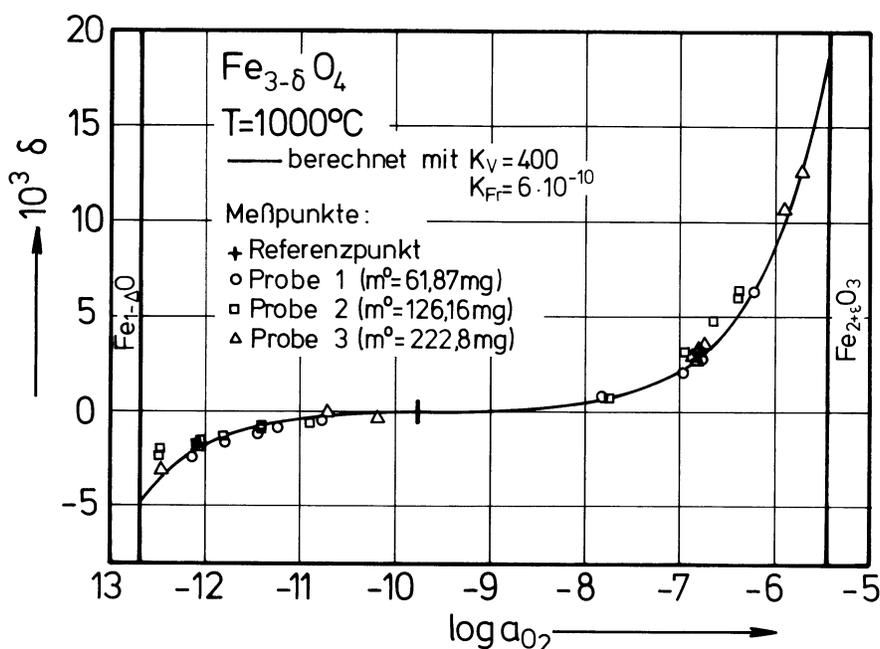


Fig. 12: Meßdaten zur Nichtstöchiometrie des Magnetits bei 1000 °C. Diagramm nach Dieckmann [215].

abhängigen Punktfehlordnung mit Kationenleerstellen und Eisenionen im Zwischengitter als Punktfehlstellen erklären. Diese Punktdefekte sind als im Lösungsmittel Kristall ideal gelöst anzusehen. Bei hohen Sauerstoffaktivitäten sind Kationenleerstellen die dominierenden Punktfehlstellen, während dies für Eisenionen im Zwischengitter bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten zutrifft. Stöchiometrischer Magnetit besitzt dann eine thermische Fehlordnung vom Frenkel-Typ. Über den Ladungszustand der Eisenionen im Zwischengitter sowie über die Leerstellenverteilung auf Oktaeder- und Tetraederplätze bei hohen Temperaturen ist zur Zeit noch nichts bekannt.

Aufgrund von Daten zur Nichtstöchiometrie des Magnetits [215,216] und von Sauerstoffaktivitätswerten für die Phasengleichgewichte zwischen Magnetit und Wüstit bzw. Hämatit wurde der den Magnetit betreffende Ausschnitt eines Phasendiagramms analog Abb. 2b für den Temperaturbereich zwischen 900 und 1400 °C berechnet und ist in Abbildung 13 dargestellt. Neben den berechneten Phasengrenzen sind hier gleichfalls berechnete Linien konstanter Sauerstoffaktivität mit eingezeichnet. Diese Isoaktivitätslinien des Sauerstoffs besitzen dort, wo stöchiometrischer Magnetit auftritt ($\delta = 0$), einen Wendepunkt. Weiterhin zeigt Abbildung 13, daß der bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten auftretende maximale Kationenüberschuß mit steigender Temperatur abnimmt, während der maximale Kationenunterschluß bei hohen Sauerstoffaktivitäten mit steigender Temperatur zunimmt. Festzustellen ist außerdem, daß die in den Abbildungen 2a und 2b gezeigten Zustandsdiagramme bezüglich der Magnetitzusammensetzung an der Phasengrenze Magnetit/Wüstit nicht ganz korrekt sind. Experimentell bestimmte Daten für die Magnetitzusammensetzung an den Grenzen des Stabilitätsbereiches vom Magnetit existieren praktisch nur für die Schmelzgleich-

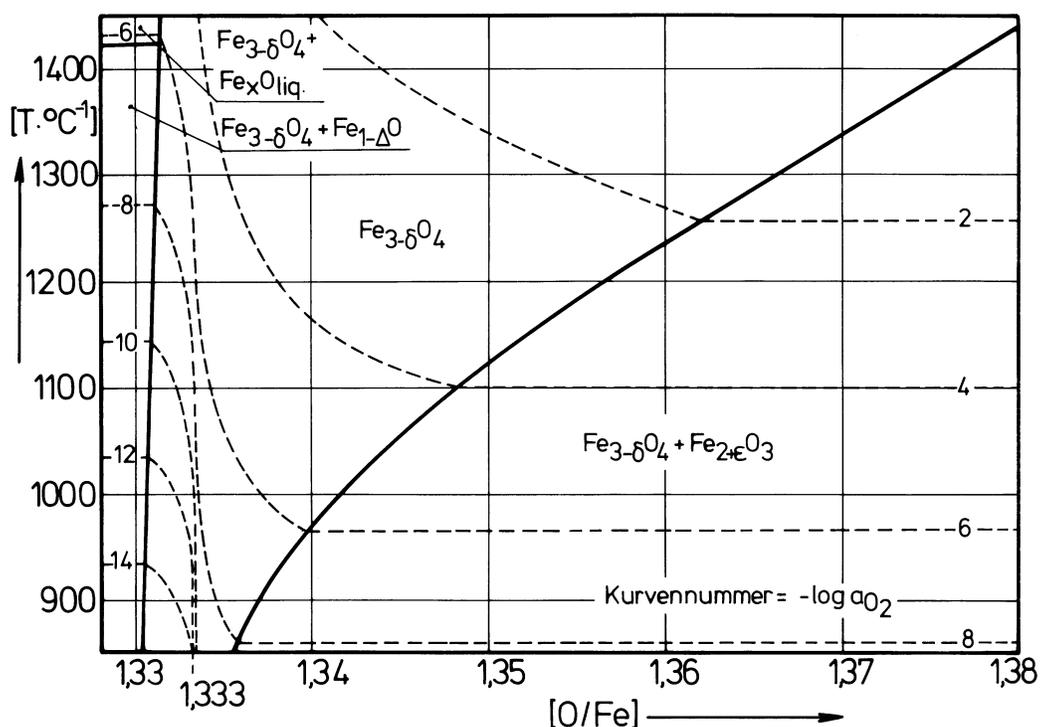


Fig. 13: Nichtstöchiometrie von Magnetit und Phasenverhältnisse im System Eisen-Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 900 und 1400 °C. Diagramm nach Dieckmann [215].

gewichte des Magnetits und das Magnetit/Hämatit-Gleichgewicht. Daten für das Gleichgewicht zwischen Magnetit und Sauerstoff bei 1 bar Gesamtdruck sind in den vorher zitierten Arbeiten zur Nichtstöchiometrie des Magnetits enthalten. Für die maximale Schmelztemperatur beim kongruenten Schmelzen vom Magnetit werden Werte von 1591 °C (± 5 °C) von Greig, Posnjak, Merwin und Sosman [201], von ca. 1600 °C von White [204] und von 1597 °C von Darken und Gurry [4] angegeben. In den eben angeführten Arbeiten werden weiterhin Magnetitzusammensetzungen für das Gleichgewicht zwischen Magnetit und flüssigem Eisenoxid angegeben. Angaben zu den Schmelzgleichgewichten des Magnetits bei hohen Drucken finden sich in einer Arbeit von Phillips und Muan [218]. Zur Nichtstöchiometrie des Magnetits im Gleichgewicht mit Hämatit schließlich liegen Meßergebnisse von Greig, Posnjak, Merwin und Sosman [201], White, Graham und Hay [202,203], White [204], Schmahl [205], Darken und Gurry [4], Richards und White [206,207], Meyer [209], Phillips und Muan [218], Rübelt [211] und von Hennings [213] (vgl. auch: Schmahl, Hennings und Rübelt [212]) vor.

α -Hämatit

Das Eisenoxid α -Hämatit ($Fe_{2+\epsilon}O_3$) war bereits einige Jahrhunderte vor Chr. namentlich bekannt und wurde bereits zu dieser Zeit als Haematitis, was soviel wie Blutstein heißt, bezeichnet. Grund dafür war die rote Farbe von Hämatit in Form feiner Partikel. In der Natur kommt Hämatit als wichtiges Eisenerz vor, das je nach Ausprägungsform als Roteisenerz oder Roteisenstein,

als Eisenglanz oder Specularit, als Eisenglimmer, als Roter Glaskopf oder auch als Blutstein bezeichnet wird. Die Verwendung von Hämatit als Schmuckstein reicht bis in die Zeit der Babylonier und Ägypter zurück. Strukturell gesehen kristallisiert α -Hämatit in einem Gitter von α -Korund-Typ, das eine hexagonal dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen besitzt, deren Tetraederlücken zu 2/3 mit Eisenionen gefüllt sind. Der Stabilitätsbereich des α -Hämatits bei 1 bar Gesamtdruck reicht oberhalb von Raumtemperatur nach Darken und Gurry [4] bis 1457 °C, wo α -Hämatit in Sauerstoff und Magnetit zerfällt. Bei einem Sauerstoffdruck von 16 bar und einer Temperatur von 1566 °C treten nach Phillips und Muan [218] Magnetit, α -Hämatit und flüssiges Eisenoxid miteinander im Gleichgewicht auf. Nach Nowotny und Funk [219] soll Hämatit bei Sauerstoffdrücken um 100 bar und einer Temperatur von etwa 1700 °C ohne Zersetzung schmelzen und keine Fe^{2+} -Ionen enthalten. Wie bei den beiden anderen Eisenoxiden Wüstit und Magnetit ist auch die Zusammensetzung des α -Hämatits variabel und hängt eindeutig von Temperatur und Sauerstoffaktivität ab. Die Phasenbreite ist jedoch relativ gering verglichen mit den beiden erstgenannten Oxiden. Das Verhältnis Sauerstoff zu Eisen ist kleiner als 2/3, d.h. je nach Betrachtungsweise ist ein Kationenüberschuß oder aber ein Sauerstoffunterschluß vorhanden. Die Stöchiometrieabweichung ϵ in der Schreibweise $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ für α -Hämatit besitzt dann einen positiven Wert und liegt nach Schrifttumsangaben in der Größenordnung von maximal einigen Prozenten.

Zur Untersuchung der Nichtstöchiometrie des α -Hämatits als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität wurden in der Vergangenheit hauptsächlich isotherme oder auch nichtisotherme Abbauprobversuche und nur vereinzelt Analysen nach einer Gleichgewichtsglühung unter eindeutig definierten Bedingungen abgeschreckter Proben durchgeführt. Die Sauerstoffdrucke bei den Abbauprobversuchen wurden in der Regel barometrisch bestimmt, nur in einem Falle mit Hilfe von EMK-Messungen. Etwas problematisch bei diesen Versuchen ist die Festlegung von Absolutwerten für die Nichtstöchiometrie des α -Hämatits. Meistens wurde dazu angenommen, daß α -Hämatit bei 1 bar Sauerstoffdruck stöchiometrisch zusammengesetzt ist; diese Annahme wird jedoch mit steigender Temperatur immer mehr unrichtig. Arbeiten, die Meßergebnisse zur Nichtstöchiometrie von α -Hämatit innerhalb dessen Existenzbereich enthalten, wurden von Roberts und Merwin [220], White, Graham und Hay [202,203], White [204], Schmahl [205], Richards und White [206], Smiltens [221], Meyer [209], Salmon [210], Rübelt [211], Hennings [213], Schmahl, Hennings und Rübelt [212] und von Komarov und Oleinikov [222] veröffentlicht. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Schrifttumsangaben zur Nichtstöchiometrie des α -Hämatits ist nicht bekannt, ebenso keine bewiesene richtige Analyse der Nichtstöchiometrie bezüglich der ihr zugrundeliegenden Fehlordnungsgleichgewichte. Um in dieser Richtung etwas weiterzukommen, wurden Daten für verschiedene Temperaturen von Schmahl [205] und von Komarov und Oleinikov [222] auf die Abweichung von Stöchiometrie ϵ in $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ umgerechnet und unter Verwendung logarithmischer Skalen in Abbildung 14 dargestellt. Die Meßergebnisse der Abbauprobversuche der letztgenannten Autoren liegen teilweise außerhalb des Stabilitätsbereiches vom α -Hämatit; dies ist durch gestrichelte Linien angedeutet. Die gezeigten Meßdaten der verschiedenen Autoren stimmen befriedigend überein und besitzen eine sehr starke Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit. Prinzipiell bieten sich für die Erklärung der Nichtstöchiometrie des α -Hämatits Punktfehlstellengleichgewichte mit Eisenionen auf Zwischengitterplätzen und/oder mit Anionenleerstellen an. Solche Fehlordnungsmodelle wurden in der Vergangenheit bereits mehrfach diskutiert, z.B. von Geiger und Wagner [223]

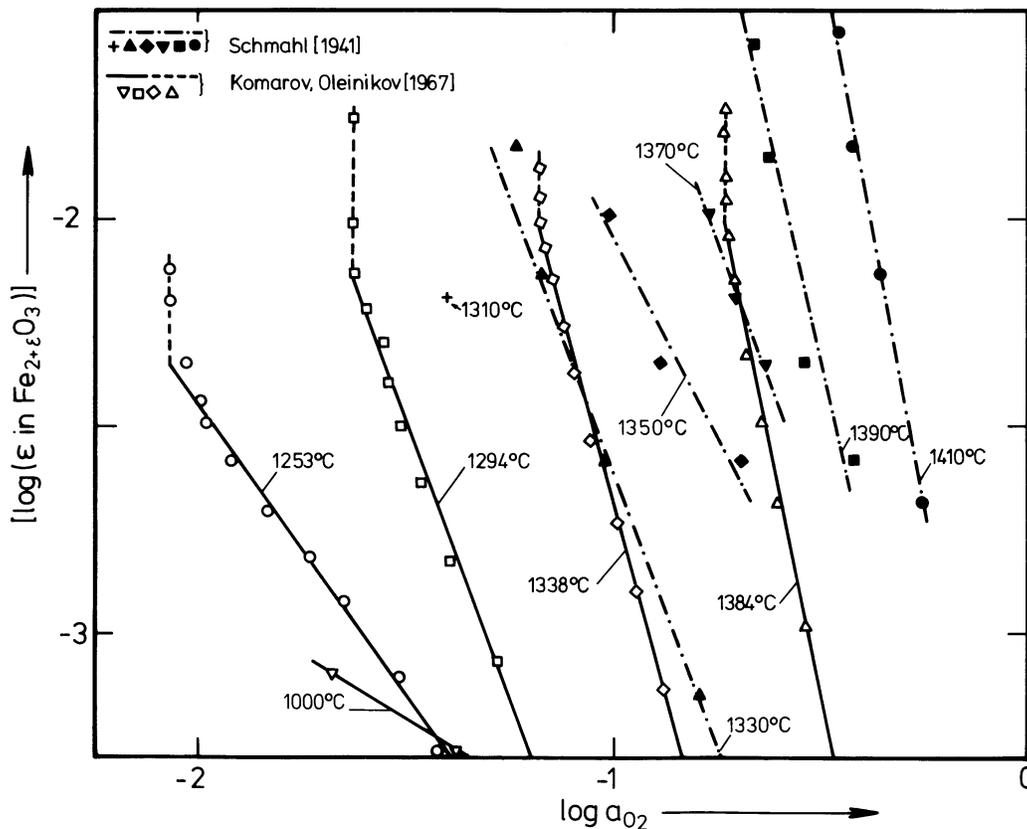


Fig. 14: Zusammenfassung von Meßergebnissen zur Nichtstöchiometrie des α -Hämatits.

und von Pascoe und Hay [224]; sie sind jedoch nicht in der Lage, die in Abbildung 14 gezeigten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Nichtstöchiometrie des α -Hämatits zu erklären. Denkbar ist auch, daß diese Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten nur scheinbar sind und durch die falsche Festlegung von Absolutwerten für die Nichtstöchiometrie, wie bereits vorher angesprochen, verursacht werden. Ergebnisse von Eisentracerdiffusionsmessungen an α -Hämatit von Chang und Wagner [225] besitzen recht genau die für Eisenionen im Zwischengitter als dominierende Punktfehlstellen charakteristische Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit. Die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Sauerstofftracerdiffusionsdaten von Calvert, Taylor, Maedowcroft und Lees [226] entspricht nur in etwa derjenigen, die für Sauerstoffleerstellen als dominierende Punktfehlstellen zu erwarten wäre; nach Meinung der Autoren deutet dies auf komplexe Defekte hin. Zusammenfassend ergibt sich also, daß die Fehlordnung des α -Hämatits zur Zeit noch weitgehend unverstanden ist.

Zur Zusammensetzung des α -Hämatits beim Gleichgewicht zwischen Magnetit und α -Hämatit können aus Abbauersuchen Zahlenwerte stets dann mit erhalten werden, wenn diese Versuche bis ins Zweiphasengebiet, in dem Magnetit und α -Hämatit miteinander im Gleichgewicht auftreten, hinein durchgeführt werden. Dies war bei den Messungen von White, Graham und Hay [202,203], White [204], Schmahl [218], Richards und White [206], Meyer [209], Salmon [210], Rübelt [211],

Hennings [213] und von Komarov und Oleinikow [222] der Fall. Weiterhin haben Greig, Posnjak, Merwin und Sosman [201] eine ungefähre Abschätzung aufgrund anderer Experimente durchgeführt. Die neueren der angeführten Meßergebnisse für die Zusammensetzung des α -Hämatits im Gleichgewicht mit Magnetit, auf Werte für die Abweichung von der Stöchiometrie ε in $\text{Fe}_{2+\varepsilon}\text{O}_3$ umgerechnet, liegen in der Größenordnung von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ für ε .

Flüssiges Eisenoxid

Flüssiges Eisenoxid, für das hier die Schreibweise $\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq}}$ benutzt wird, kann nach Darken und Gurry [4] bei Temperaturen oberhalb von 1371 °C abhängig von der Sauerstoffaktivität als Gleichgewichtsphase im System Eisen-Sauerstoff auftreten. Die Zusammensetzung des flüssigen Eisenoxids ist abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffaktivität variabel. Bei 1600 °C und einem Gesamtdruck von 1 bar variiert x in $\text{Fe}_x\text{O}_{\text{liq}}$ innerhalb des Stabilitätsbereichs vom flüssigen Eisenoxid abhängig von der Sauerstoffaktivität zwischen etwa 0,985 und 0,725.

Daten zur Zusammensetzung von Oxidschmelzen innerhalb deren Existenzbereich sind in einer Reihe von Arbeiten enthalten, bei denen z.B. Sauerstoffpartialdrucke über Schmelzen definierter Zusammensetzung gemessen wurden, Abbauversuche mit Hilfe der Thermogravimetrie erfolgten oder auch Analysen an zunächst unter definierten Bedingungen geglühten und dann abgeschreckten Proben durchgeführt wurden. Experimentell ermittelte Daten zur Zusammensetzung von Eisenoxidschmelzen bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffaktivitäten sind in Arbeiten von Krings und Schackmann [227], White [204], Darken und Gurry [4], Larson und Chipman [228], Grieveson und Turkdogan [229] und von Mori und Suzuki [230,231] angegeben. Die ausführlichste dieser Arbeiten stammt von Darken und Gurry [4] und wird heute am häufigsten zitiert. Die in dieser Arbeit enthaltenen Meßergebnisse dürften auch die als derzeit wohl "besten" Daten zur Zusammensetzung von Eisenoxidschmelzen als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität anzusehen sein und sind in Abbildung 15a gezeigt. Weiterhin sind auch die Grenzen des Stabilitäts-

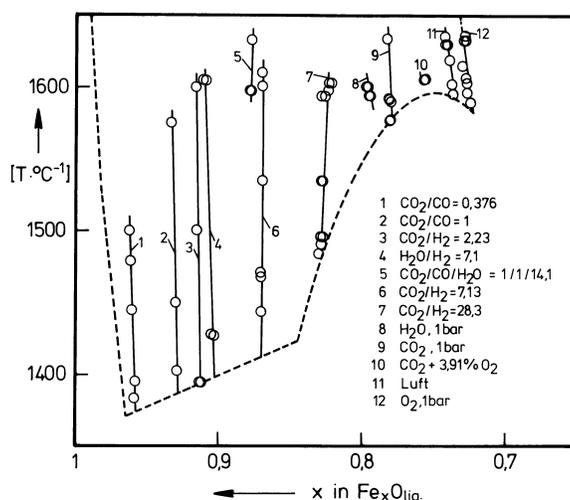


Fig. 15a: Zusammenstellung der Meßergebnisse von Darken und Gurry [4] zur Zusammensetzung von Eisenoxidschmelzen als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität.

bereichs vom flüssigen Eisenoxid mit eingezeichnet, die sich unter Verwendung der in Fig. 3b gezeigten Sauerstoffaktivitätsangaben für die Gleichgewichte zwischen flüssigem Eisenoxid und Magnetit, Wüstit, γ - δ - oder flüssigem Eisen ermitteln lassen. In Abbildung 15b schließlich sind

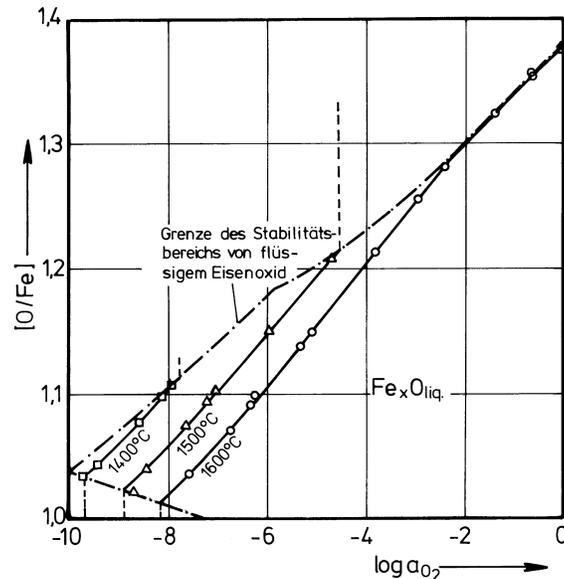


Fig. 15b: Von Darken und Gurry [4] abgeleitete Isothermen für die Zusammensetzung flüssiger Eisenoxidschmelzen.

die aus Fig. 15a von Darken und Gurry [4] abgeleiteten Isothermen für die Schmelzzusammensetzung als O/Fe-Verhältnis für 1400, 1500 und 1600 °C zusammen mit den Grenzen des Stabilitätsbereichs vom flüssigen Eisenoxid dargestellt. Mehrfach ist in der Vergangenheit versucht worden, aus der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Zusammensetzung von Eisenoxidschmelzen bei konstanter Temperatur auf die Struktur dieser Schmelzen zu schließen. Von Chipman und Lo-Ching Chang [232] wurden als Bestandteile von Eisenoxidschmelzen neben einfachen Fe^{2+} - und O^{2-} -Ionen $Fe_2O_5^{4-}$ -Ionen diskutiert. Die mögliche Existenz auch anderer Ferritionen wurde von Gaskell [233] in Betracht gezogen. Von Takeuchi und Furukawa [234] wurde eine statistisch-thermodynamische Analyse ausgehend von einem Konfigurationsmodell durchgeführt, die in etwa eine Wiedergabe der in Fig. 15b gezeigten Isothermen erlaubt. Das gewählte Modell geht von einer dichtesten Kugelpackung von Sauerstoffionen, die ein kubisch flächenzentriertes Gitter bilden, aus, in deren Oktaeder- und Tetraederlücken Eisenionen nach bestimmten Kriterien verteilt sind. Flood und Hill [235] betrachten die Eisenoxidschmelze als einen fehlgeordneten Spinell mit Kationenleerstellen und Eisenionen im Zwischengitter, also wie Magnetit. Mit geeignet gewählten Parametern ist das Modell dieser Autoren in der Lage, die Isothermen in Fig. 15b recht gut zu beschreiben. Ein weiteres Fehlstellenmodell, das von Leerstellen sowohl im Kationen- als auch im Anionenteilgitter ausgeht, die in einem Spinell gelöst sind, wurde von Flood und Hagemark [236] diskutiert. In etwas modifizierter Form wird dieses Modell auch in einer späteren Arbeit dieser Autoren analysiert (Hagemark, Flood (237)). Auch dieses Fehlstellenmodell mit Kationen- und Anionenleerstellen ist gut zur quantitativen Wiedergabe der in Fig. 15b gezeigten Isothermen geeignet. Die Frage, welches der verschiedenen bislang diskutierten Strukturmodelle für das flüssige Eisenoxid korrekt ist, kann zur Zeit aufgrund der vorliegenden Daten nicht eindeutig beantwortet werden.

Auch zur Zusammensetzung von flüssigem Eisenoxid, das im Gleichgewicht mit anderen Phasen vorliegt, finden sich in der Literatur einige Angaben. Die Zusammensetzung von Eisenoxidschmelzen im Gleichgewicht mit festem Wüstit wurde von Darken und Gurry [4] aus ihren Meßergebnissen zur Sauerstoffaktivität für dieses Gleichgewicht und ihren in Abb. 15a gezeigten Daten zur Zusammensetzung von flüssigem Eisenoxid als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität bestimmt. Ergebnisse neueren Datums anderer Autoren dazu sind nicht bekannt. Auf die gleiche Weise haben Darken und Gurry [4] auch die Zusammensetzung von Eisenoxidschmelzen im Gleichgewicht mit Magnetit ermittelt. Meßdaten für diese Schmelzzusammensetzungen, allerdings nur für Schmelzen mit höheren Sauerstoffgehalten als sie stöchiometrischem Magnetit entsprechen, wurden von White [204] publiziert. Weitere Meßwerte aus neuerer Zeit dazu sind dem Autoren nicht bekannt. Die Zusammensetzung von flüssigem Eisenoxid im Gleichgewicht mit festem bzw. flüssigem Eisen wurde etwas öfter bestimmt. Hierzu liegen Meßwerte von Chipman und Fetters [116], Darken und Gurry [4], Henderson [238] und von Distin, Whiteway und Masson [122] vor, die alle in etwa den in den Zustandsdiagrammen in Abb. 2a und 2b, bzw. den in Fig. 15a und 15b gezeigten Werten entsprechen.

Schlußbemerkungen

Trotz der vielen in der Vergangenheit veröffentlichten, wegen ihrer Vielzahl kaum zu überschauenden Arbeiten zu den Gleichgewichten in und zwischen den im System Eisen-Sauerstoff auftretenden Gleichgewichtsphasen ist zusammenfassend festzustellen, daß einige wichtige Fragen zur Zeit noch weitgehend unbeantwortet sind. Während die Lage der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen auftretenden Phasen hinsichtlich Temperatur und Sauerstoffaktivität recht gut bekannt ist und zum größten Teil auch die in den verschiedenen Phasen auftretenden, von Temperatur und Sauerstoffaktivität abhängigen variablen Zusammensetzungen recht genau vermessen worden sind, so sind wesentliche Phänomene, wie z.B. die "echte" Sauerstofflöslichkeit im "reinen" α -Eisen oder die der Nichtstöchiometrie der Eisenoxide Wüstit und α -Hämatit zugrundeliegenden Fehlordnungsgleichgewichte als noch weitgehend ungeklärt anzusehen.

* * *

Der Autor dankt Frau B. Battermann für ihre Bemühungen bei der Fertigstellung von den Zeichnungen und dem Manuskript dieser Arbeit.

Schrifttum

- [1] Pelton, A. D. u. H. Schmalzried: *Met. Trans.* 4 [1973] S. 1395—1404
- [2] Schmalzried, H. u. A. D. Pelton: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77 [1973] S. 90—94
- [3] Darken, L. S. u. R. W. Gurry: *J. Am. Chem. Soc.* 67 [1945] S. 1398—1412
- [4] Darken, L. S. u. R. W. Gurry: *J. Am. Chem. Soc.* 68 [1946] S. 798—816
- [5] Hansen, M: "Der Aufbau der Zweistofflegierungen", Springer Verlag Berlin [1936] S. 703—710
- [6] Hansen, M: "Constitution of Binary Alloys", Mc Graw Hill Book Comp., Inc., New York, Toronto, London [1958] S. 684—691
- [7] Elliott, J. F., M. Gleiser u. V. Ramakrishna: "Thermochemistry for Steelmaking — Thermodynamic and Transport Properties", Vol. 2 [1963], Addison-Wesley Publishing Comp., Inc., Reading/Mass. (USA)
- [8] Muan, A. u. E. F. Osborn: "Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking", Addison-Wesley Publishing Comp., Inc., Reading/Mass. (USA) [1965]
- [9] Spencer, P. J. u. O. Kubaschewski: *CALPHAD* 2 (2) [1978] S. 147—167
- [10] Peters, H. u. H.-H. Möbius: *Z. Phys. Chem.* 209 [1958] S. 298—309
- [11] Fischer, W. A. u. D. Janke: *Arch. Eisenhüttenwes.* 39 (2) [1968] S. 89—99
- [12] Rau, H.: *J. Chem. Thermodynamics* 4 [1972] S. 57—64
- [13] Vallet, P.: *C. R. Acad. Sc. Paris, Sér. C*, 280 [1975] S. 239—241
- [14] Vallet, P. u. C. Carel: *Mat. Res. Bull.* 14 (9) [1979] S. 1181—1194
- [15] Fischer, W. A. u. G. Pateisky: *Arch. Eisenhüttenwes.* 41 (7) [1970] S. 661—673
- [16] Sakao, H. u. K. Sano: *J. Jap. Inst. Met.* 23 (11) [1959] S. 671—674
- [17] Sakao, H. u. K. Sano: *Trans. Japan. Inst. Metals* 1 [1960] S. 38—42
- [18] Giddings, R. A. u. R. S. Gordon: *J. Am. Ceram. Soc.* 56 [1973] S. 111—116
- [19] Bryant, P. E. C. u. W. W. Smeltzer: *J. Electrochem. Soc.* 116 [1969] S. 1409—1410
- [20] Kusano, A., K. Ito u. K. Sano: *Tetsu-to-Hagané* 54 (5) [1968] S. 553—560
- [21] Boulanger, C.: *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 241 [1955] S. 1133—1135
- [22] Kubaschewski, O. u. E. L. Evans: "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, London [1956] deutsche Übersetzung: "Metallurgische Thermochemie", VEB-Verlag Technik, Berlin [1959]
- [23] Ferrier, A. u. M. Olette: *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. Paris* 254 [1962] S. 2322—2324
- [24] Anderson, P. D. u. R. Hultgren: *Trans. AIME* 224 [1962] S. 842—845
- [25] Hepworth, M. T., R. P. Smith, E. T. Turkdogan: *Trans. Met. Soc. AIME* 239 [1967] S. 1278—1283
- [26] Swisher, J. H. u. E. T. Turkdogan: *Trans. Met. Soc. AIME* 239 [1967] S. 426—431
- [27] Florides, T. P. u. J. Chipman: *Trans. Met. Soc. AIME* 212 [1958] S. 549—553

- [28] Hepworth, M. T., R. P. Smith u. E. T. Turkdogan: Trans. Met. Soc. AIME 239 [1966] S. 1278—1283
- [29] Swisher, J. H. u. E. T. Turkdogan: Trans. Met. Soc. AIME 239 [1967] S. 426—431
- [30] Schenck, R. u. T. Dingmann: Z. anorg. u. allg. Chem. 171 [1928] S. 239—257
- [31] Viefhaus, H. u. H.-J. Grabke: Surface Science (eingereicht zur Veröffentlichung)
- [32] Krings, W. u. J. Kempkens: Z. anorg. u. allg. Chem. 183 [1929] S. 225—250
- [33] Krings, W. u. J. Kempkens: Z. anorg. u. allg. Chem. 190 [1930] S. 313—320
- [34] Dünwald, H. u. C. Wagner: Z. anorg. u. allg. Chem. 199 [1931] S. 321—346
- [35] Schenck, R., T. Dingmann, P. H. Kirscht u. A. Kortengräber: Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] S. 73—96
- [36] Ziegler, N. A.: Trans. Am. Soc. Steel Treat. 20 [1932] S. 73—96
- [37] Seybolt, A. U.: J. Metals 5 [1953] S. 1085
- [38] Seybolt, A. U.: J. Metals 6 [1954] S. 641—644
- [39] Seybolt, A. U.: Trans. AIME 215 [1959] S. 298—301
- [40] Sifferlen, R.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 240 [1955] S. 2526—2528
- [41] Sifferlen, R.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 244 [1957] S. 1192—1193
- [42] Sifferlen, R.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 247 [1958] S. 1608—1611
- [43] Sifferlen, R.: Colloque sur la diffusion à l'état solide, juillet 1958, Centre d'Études Nucléaires de Saclay (France), Gif-Sur Yvette; North Holland Publishing Comp., Amsterdam [1959] S. 137—145
- [44] Ihida, M., T. Ishii, S. Tsuchida u. K. Gunji: Tetsu-to-Hagané 53 [1967] S. 394—397
- [45] Wever, F., W. A. Fischer u. H. Engelbrecht: Stahl u. Eisen 74 (23) [1954] S. 1521—1526
- [46] Bohnenkamp, K. u. H.-J. Engell: Arch. Eisenhüttenwes. 35 (10) [1964] S. 1011—1018
- [47] Frank, W., H.-J. Engell u. A. Seeger: Z. Metallk. 58 (7) [1967] S. 452—455
- [48] Frank, W.: Physica status solidi 19 [1967] S. 239—250
- [49] Rieke, E., K. Bohnenkamp u. H.-J. Engell: Arch. Eisenhüttenwes. 38 (4) [1967] S. 249—255
- [50] Fujita, F. E. u. Y. Inokuti: Nippon Kinzoku Gakkaishi 33 (1) [1969] S. 28—33
- [51] Schenck, R., T. Dingmann, P. H. Kirscht u. H. Wesselkock: Z. anorg. u. allg. Chem. 182 [1929] S. 97—117
- [52] Kitchener, J. A., J. O'M. Bockris, M. Gleiser u. J. W. Evans: Trans. Faraday Soc. 48 [1952] S. 995—997
- [53] Kitchener, J. A., J. O'M. Bockris, M. Gleiser u. J. W. Evans: Acta. Met. 1 [1953] S. 93—101
- [54] Tankins, E. S. u. N. A. Gokcen: Trans. Am. Soc. Metals 53 [1961] S. 843—852

- [55] Fischer, W. A. u. H. v. Ende: Arch. Eisenhüttenwes. 21 [1950] S. 297—304
- [56] Kusano, A., K. Ito u. K. Sano: Trans. Iron Steel Inst. Japan 10 [1970] S. 78—82
- [57] Wagner, C.: "Thermodynamics of Alloys", Cambridge/Mass. [1952] S. 51
- [58] Schenck, H. u. E. Steinmetz: Stahleisen-Sonderberichte, Heft 7, 2. ergänzte Aufl. [1968] 39 S., Verlag Stahleisen, Düsseldorf
- [59] Bůžhek, Z.: Sammelbuch der Bergbau-Hochschule Ostrava. Nr. 3 [1965] S. 427—429 (tschechisch)
- [60] Schenck, H. u. E. Steinmetz: Arch. Eisenhüttenwes. 38 (12) [1967] S. 871—873
- [61] Sigworth, G. K. u. J. F. Elliott: Metal Science Journal 8 [1974] S. 298—310
- [62] Fischer, W. A. u. D. Janke: "Metallurgische Elektrochemie", Springer Verlag Berlin - New York - Heidelberg u. Verlag Stahleisen mbH Düsseldorf [1975] 525 S.
- [63] Sanbongi, K. u. Y. Omori: Tetsu-to-Hagané 47 [1961] S. 1324—1326
- [64] Tankins, E. S., N. A. Gokcen u. G. R. Belton: Trans. Met. Soc. AIME 230 [1964] S. 820—827
- [65] Omori, Y., K. Suzuki, F. Aratani u. K. Sanbongi: Bull. Res. Inst. Min. Dress. Metallurgy Tôhoku University 23 (2) [1967] S. 115—128
- [66] Fischer, W. A. u. W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1) [1966] S. 43—47
- [67] Fischer, W. A. u. W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenwes. 37 (10) [1966] S. 779—781
- [68] Schwerdtfeger, K.: Trans. Met. Soc. AIME 239 [1967] S. 1276—1281
- [69] Haussmann, M.: Dissertation RWTH Aachen [1965]
- [70] Fischer, W. A. u. M. Haussmann: Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr.1804 [1967] 57 S.
- [71] Omori, V. u. K. Sanbongi: Bull. Res. Inst. Min. Dress. Metallurgy Tôhoku University 23 (2) [1967] S. 129—136
- [72] Fischer, W. A. u. D. Janke: Arch Eisenhüttenwes. 40 (9) [1969] S. 707—716
- [73] Fischer, W. A., D. Janke u. W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenwes. 41 [1970] S. 361—367
- [74] Chipman, J.: J. Am. Chem. Soc. 55 [1933] S. 3131—3139
- [75] Averin, V. V., A. V. Polyakov u. A. M. Samarin: Izv. Akad. Nauk SSSR. Otdel. Tekh. Nauk 3 [1955] S. 90—107 (russ.) (engl. Übers.: NRC Translation TT-916 [1960] 32 S.)
- [76] Averin, V. V., A. Y. Polyakov u. A. M. Samarin: Fiz.-Khim. Osnovy Proizvodstva Stali, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. im A. A. Baïkova, Trudy 3-eï Konf., Moscow [1955] S. 201—219 (russ.) (Publ. 1957)
- [77] Averin, V. V., A. Y. Polyakov u. A. M. Samarin: Freiburger Forschungshefte B9 [1956] S. 5—27
- [78] Matoba, S. u. T. Kuwana: Tetsu-to-Hagané 47 [1961] S. 1326—1328
- [79] Matoba, S. u. T. Kuwana: Tetsu-to-Hagane Overseas 5 [1965] S. 187—195
- [80] Matoba, S. u. T. Kuwana: Tetsu-to-Hagané 51 [1965] S. 163—169

- [81] Gunji, K. u. S.: Matoba: Tetsu-to-Hagané 49 (5) [1963] S. 758—764
- [82] Schenck, H. u. H. Hinze: Arch. Eisenhüttenwes. 37 (7) [1966] S. 545—550
- [83] Schenck, H. u. E. Steinmetz: Arch. Eisenhüttenwes. 38 (11) [1967] S. 813—819
- [84] Fischer, W. A. u. D. Janke: Arch. Eisenhüttenwes. 42 (10) [1971] S. 691—694
- [85] Janke, D. u. W. A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwes. 46 (12) [1975] S. 755—760
- [86] Iwase, M. u. T. Mori: "Metal-Slag-Gas-Reactions and Processes", International Symposium, Toronto, Canada, May 11—16, 1975, ed: The Electrochemical Society Inc., Princeton, N.Y. [1975] S. 885—902
- [87] Vacher, H. C. u. E. H. Hamilton: Trans. AIME 95 [1931] S. 124—140
- [88] Matoba, S.: Tetsu-to-Hagané 20 [1934] S. 837—847
- [89] Matoba, S.: Tetsu-to-Hagané 21 [1935] S. 875—879
- [90] Matoba, S.: Science Rep. Tôhoku Imp. Univ. 1 Ser; Anniv. Volume to Prof. Honda [1936] S. 548—557
- [91] Phragmén, G. u. B. Kalling: Jernkont. Ann. 123 [1939] S. 199—221
- [92] Marshall, S. u. J. Chipman: Trans. Am. Soc. Metals 30 [1942] S. 695—746
- [93] Gokcen, N. A.: J. Metals 8 [1956] S. 1558—1567 (= Trans. AIME 206)
- [94] Schenck, H. u. K. H. Gerdorf: Arch. Eisenhüttenwes. 30 (8) [1959] S. 451—460
- [95] Nitzelnadel, C.: Dissertation RWTH Aachen [1959]
- [96] Banya, S. u. S. Matoba: Tetsu-to-Hagané 46 [1960] S. 237—239
- [97] Banya, S. u. S. Matoba: In "Physical Chemistry of Process Metallurgy — Part 1"; Interscience Publishers New York, London [1961] S. 373—402; (Metallurgical Society Conferences, Vol. 7; Pittsburgh 1959)
- [98] Banya, S. u. S. Matoba: Tetsu-to-Hagané 48 [1962] S. 925—932
- [99] Banya, S. u. S. Matoba: Tetsu-to-Hagané Overseas 3 (1) [1963] S. 21—28
- [100] Banya, S.: Tetsu-to-Hagané 49 [1963] S. 1922—1930
- [101] Fuwa, T. u. J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME 218 [1960] S. 887—891
- [102] Chipman, J. u. M. G. Fontana: J. Am. Chem. Soc. 56 [1934] S. 2011
- [103] Fontana, M. G. u. J. Chipman: Trans. Am. Soc. Met. 24 [1936] S. 313—336
- [104] Chipman, J. u. A. M. Samarin: Trans. AIME, Iron Steel Division 125 [1937] S. 331—351
- [105] Tajiri, I. u. Z. Shibata: Tetsu-to-Hagané 25 [1939] S. 194—197
- [106] Chen, H.-M. u. J. Chipman: Trans. Am. Soc. Met. 38 [1947] S. 70—116
- [107] Dastur, M. N. u. J. Chipman: Disc. Faraday Soc. 4 [1948] S. 100—108
- [108] Dastur, M. N. u. J. Chipman: J. Metals 1 [1949] S. 441—445 (= Trans. AIME 185)
- [109] Gokcen, N. A. u. J. Chipman: J. Metals 4 [1952] S. 171—181 (= Trans. AIME 194)

- [110] Gokcen, N. A. u. J. Chipman: J. Metals 5 [1953] S. 173—178 (= Trans. AIME 197)
- [111] Sakao, H. u. K. Sano: J. Jap. Inst. Met. 23 (11) [1959] S. 667—670
- [112] Schwerdtfeger, K.: Trans. Met. Soc. AIME 239 [1967] S. 134—137
- [113] Schindlerova, V. u. Z. Bůžhek: Freiburger Forschungshefte B 117 [1969] S. 35—41
- [114] Fischer, W. A. u. W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenwes. 36 (9) [1965] S. 643—648
- [115] Gatellier, C., K. Torsell, M. Olette, N. Meysson, M. Chastant, A. Rist u. P. Vicens: Rév. Métallurgie 66 (10) [1969] S. 673—693
- [116] Chipman, J. u. K. L. Fetters: Trans. Am. Soc. Metals 29 [1941] S. 953—967
- [117] Taylor, C. R. u. J. Chipman: Metals Techn. 9 (6) [1942]; AIME Techn. Publ. No. 1499, 18 S.
- [118] Taylor, C. R. u. J. Chipman: Trans. AIME 154 [1943] S. 228—247
- [119] Fischer, W. A. u. H. v. Ende: Arch. Eisenhüttenwes. 23 [1952] S. 21—33
- [120] Belov, B. F., I. A. Novokhatskiy u. Y. A. Lobanov: Russian Metallurgy (Metally) No. 3 [1967] S. 19—23 (Orig.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. No. 3 [1967] S. 53—62)
- [121] Fischer, W. A. u. W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1) [1967] S. 15—20
- [122] Distin, P. A., S. G. Whiteway u. C. R. Masson: Canad. metallurg. Quart. 10 [1971] S. 13—18
- [123] Schumacher, J. F.: Dissertation RWTH Aachen [1978]
- [124] Schenck, R. u. T. Dingmann: Z. anorg. u. allg. Chem. 166 [1927] S. 113—154
- [125] Malquori, G. u. V. Cirilli: Gaz. Chim. Italiana 75 [1945] S. 137—156
- [126] Sanbongi, K.: Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A [1949] S. 213—222
- [127] Himmel, L., R. F. Mehl u. C. E. Birchenall: Trans. AIME 197 [1953] S. 827—843 (= J. Metals 5)
- [128] Hauffe, K. u. H. Pfeiffer: Z. Metallkunde 44 (1) [1953] S. 27—36
- [129] Ariya, S. M., M. P. Morozova u. L. A. Shneider: J. Gen. Chem. USSR 24 [1954] S. 37—42
- [130] Marion, F.: Documentation Métallurgique No. 24 [1955] S. 87—136
- [131] Aubry, J. u. F. Marion: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 240 [1955] S. 1770—1772
- [132] Hovgard, N.-A. u. P. N. Jensfelt: Jernkont. Ann. 140 (7) [1956] S. 467—493
- [133] Brynstad, J. u. H. Flood: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 62 [1958] S. 953—958
- [134] Stock, G.: Dissertation Univ. Saarbrücken [1960]
- [135] Taylor, R. W.: Ph. D. Dissertation; Department of Geophysics and Geochemistry, The Pennsylvania State University [1961] Order No. 62-2651
- [136] Koch, H. J.: Dissertation TU Berlin [1961] 55 S.
- [137] Raccah, P. u. P. Vallet: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 254 [1962] S. 1038—1040
- [138] Raccah, P. u. P. Vallet: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 255 [1962] S. 1919—1921

- [139] Katsura, T. u. A. Muan: *Trans. Met. Soc. AIME* 230 [1964] S. 77—84
- [140] Barbi, G. B.: *J. Phys. Chem.* 68 [1964] S. 2912—2916
- [141] Hedden, K. u. G. Lehmann: *Arch. Eisenhüttenwes.* 35 (9) [1964] S. 839—846
- [142] Vallet, P. u. P. Raccach: *Mém. Sci. Rev. Mét.* 62 (1) [1965] S. 1—29
- [143] Meussner, R. A., L. E. Richards u. C. T. Fujii: Report of NRL Progress PB 168986 [Dec. 1965] S. 26—28
- [144] Gerdanian, P. u. M. Dodé: *J. Chim. Phys.* 62 [1965] S. 1018—1022
- [145] Tikkanen, M. H. u. R. Makkonen: *Reactivity of Solids, 5th Symposium 1964*, Elsevier (London, New York) [1965] S. 313—320
- [146] Landler, P. F. J. u. K. L. Komarek: *Trans. Met. Soc. AIME* 236 [1966] S. 138—149
- [147] Ackermann, R. J. u. R. W. Sandford jr.: Argonne National Laboratory Report ANL-7250 [Sept. 1966] 46 S.
- [148] Levin, R. L. u. J. B. Wagner jr.: *Trans. Met. Soc. AIME* 236 [1966] S. 516—519
- [149] Swaroop, P. u. J. B. Wagner jr.: *Trans. Met. Soc. AIME* 239 [1967] S. 1215—1218
- [150] Voeltzel, J. u. J. Manenc: *Mém. Sci. Rev. Mét.* 64 [1967] S. 191—194
- [151] Sockel, H.-G. u. H. Schmalzried: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 [1968] S. 745—754
- [152] Bransky, I. u. A. Z. Hed: *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (4) [1968] S. 231—232
- [153] Rizzo, F. E. u. J. V. Smith: *J. Phys. Chem.* 72 [1968] S. 485—488
- [154] Rizzo, H. F., R. S. Gordon u. J. B. Cutler: "Mass Transport in Oxides", NBS Spec. Publ. 296 [1968] S. 129—142
- [155] Fender, B. E. F. u. F. D. Riley: *J. Phys. Chem. Solids* 30 [1969] S. 793—798
- [156] Lykasov, A. A., Y. S. Kuznetsov, E. I. Pil'ko, V. J. Shishkov u. V. A. Kozheurov: *Russ. J. Phys. Chem.* 43 (12) [1969] S. 1754—1756
- [157] Riecke, E. u. K. Bohnenkamp: *Arch. Eisenhüttenwes.* 40 (9) [1969] S. 717—725
- [158] Picard, C. u. M. Dodé: *Bull. Soc. Chim. France* [1970] S. 2486—2487
- [159] Marucco, J.-F., C. Picard, P. Gerdanian u. M. Dodé: *J. Chim. Phys.* 67 [1970] S. 914—916
- [160] Ariya, S. M. u. M. S. Yakovleva: *Russ. J. Phys. Chem.* 44 (2) [1970] S. 281—284 (Orig.: *Zhur. Fiz. Khim.* 44 [1970] S. 508)
- [161] Asao, H., K. Ono, A. Yamaguchi u. J. Moriyama: *Mem. Fac. Engng., Kyoto Univers.* 32 [1970] S. 66—77
- [162] Giddings, R. A.: Ph. D. Thesis, University of Utah [1972] 170 S., Order No. 72-23276
- [163] Janowski, J., M. Jaworski u. R. Benesch: *Arch. Eisenhüttenwes.* 44 [1973] S. 721—725
- [164] Benesch, R., J. Janowski, M. Jaworski, R. Kopec u. A. Wilkosz: *Polska Akad. Nauk-Oddzial w Krakowie, Prace Komisji Metalurgiczna-Odlewniczej, Metallurgia* 22 [1974] S. 65—88

- [165] Janowski, J., R. Benesch, M. Jaworski u. A. Miklasinski: Pr. Kom. Ceram; Ceram., Pol. Akad. Nauk 21 [1974] S. 139—147
- [166] Löhberg, K. u. W. Stannek: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79 [1975] S. 244—255
- [167] Takayama, E. u. N. Kimizuka: J. Electrochem. Soc. 127 (4) [1980] S. 970—976
- [168] Vallet, P., M. Kleman u. P. Raccach: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 256 [1963] S. 136—138
- [169] Carel, C. u. P. Vallet: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 258 [1964] S. 3281—3284
- [170] Vallet, P. u. P. Raccach: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 258 [1964] S. 3679—3682
- [171] Vallet, P., C. Carel u. P. Raccach: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 258 [1964] S. 4028—4031
- [172] Carel, C. u. J. R. Gavarri: Mat. Res. Bull. 11 [1976] S. 745—756
- [173] Kleman, M.: Mém. Sci. Rev. Mét. 62 (6) [1965] S. 457—469
- [174] Roth, W. L.: Acta Cryst. 13 [1960] S. 140—149
- [175] Manenc, J.: J. Phys. (Paris) 24 [1963] S. 447—450
- [176] Manenc, J., J. Bourgeot u. J. Bénard: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 256 [1963] S. 931—933
- [177] Smuts, J.: J. Iron Steel Inst. (London) 204 [1966] S. 237—239
- [178] Koch, F. u. J. B. Cohen: Acta Cryst. B 25 [1969] S. 275—287
- [179] Cheetham, A. K., B. E. F. Fender u. R. I. Taylor: J. Phys. C: Solid State Phys. (London) 4 [1971] S. 2160—2165
- [180] Libowitz, G. G.: "Mass Transport in Oxides", NBS Spec. Publ. 296 [1968] S. 109—118
- [181] Bransky, I. u. D. S. Tannhauser: Trans. Met. Soc. AIME 239 [1967] S. 75—80
- [182] Catlow, C. R. A. u. B. E. F. Fender: J. Phys. C: Solid State Phys. 8 [1975] S. 3267—3279
- [183] Gavarri, J. R., D. Weigel u. C. Carel: Mat. Res. Bull. 11 [1976] S. 917—925
- [184] Jette, E. R. u. F. Foote: Trans. AIME 105 [1933] S. 276—289
- [185] Pfeil, L. B.: J. Iron Steel Inst. No. 1 [1931] S. 237—255
- [186] Bénard, J.: Ann. Chim. Sér. 11, 12 [1939] S. 5—92
- [187] Bénard, J.: Bull. Soc. Chim. France Sér. 5, 16 D [1949] S. 109—116
- [188] Cirilli, V. u. C. Brisi: Annali di Chimica 41 [1951] S. 508—514
- [189] Aubry, J. u. F. Marion: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris 242 [1956] S. 776—779
- [190] Engell, H.-J.: Arch. Eisenhüttenwes. 28 [1957] S. 109—115
- [191] Engell, H.-J.: Acta Metallurgica 6 [1958] S. 439—445
- [192] Offroy, C. u. J. Aubry: Mém. Sci. Rev. Mét. 60 [1963] S. 476—480

- [193] Hillegas, W. J.: Ph. D. Thesis, Northwestern University [1968] 211 S. (Univ. Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan; Order No. 69-1847)
- [194] Rizzo, H. F., R. S. Gordon u. I. B. Cutler: J. Electrochem. Soc. 116 [1969] S. 266—274
- [195] Campserveux, J., G. Boureau, C. Picard u. P. Gerdanian: Rév. Inst. Hautes Temp. Réfract. 6 (3) [1969] S. 165—174
- [196] Campserveux, J., G. Boureau, C. Picard u. P. Gerdanian: Ann. Chim. 5 [1970] S. 250—260
- [197] Mathewson, C. H., E. Spire u. W. E. Milligan: Trans. Am. Soc. Steel Treat. 19 [1931/32] S. 66—88
- [198] Barbi, G. B.: J. Phys. Chem. 68 [1964] S. 1025—1029
- [199] Schmalzried, H.: Z. Phys. Chem. NF 31 [1962] S. 184—197
- [200] Wu, C. C. u. T. O. Mason: J. Am. Ceram. Soc. (eingereicht zur Veröffentlichung)
- [201] Greig, J. W., E. Posnjak, H. E. Merwin u. R. B. Sosman: Am. J. of Science 30 (5th series) [1935] S. 239—316
- [202] White, J., R. Graham u. R. Hay: J. Iron Steel Inst. 131 [1935] S. 91—113
- [203] White, J., R. Graham u. R. Hay: Engineering 139 [1935] S. 586—588
- [204] White, J.: Iron Steel Inst. Carnegie Scholarship Memoirs 27 [1938] S. 1—75
- [205] Schmahl, N. G.: Z. Elektrochem. 47 [1941] S. 821—835
- [206] Richards, R. G. u. J. White: Trans. Brit. Ceram. Soc. 53 [1954] S. 233—270
- [207] Richards, R. G. u. J. White: Trans. Brit. Ceram. Soc. 53 [1954] S. 422—459
- [208] Smiltens, J.: J. Amer. Chem. Soc. 79 [1957] S. 4877—4880
- [209] Meyer, G.: Dissertation RWTH Aachen [1959]
- [210] Salmon, O. N.: J. Phys. Chem. 65 [1961] S. 550—556
- [211] Rübelt, C.: Diplomarbeit Univ. Saarbrücken [1963]
- [212] Schmahl, N. G., D. Hennings u. C. Rübelt: Arch. Eisenhüttenwes. 40 [1969] S. 375—379
- [213] Hennings, D., Dissertation Univ. Saarbrücken [1967]
- [214] Nakamura, A., S. Yamauchi, K. Fueki u. T. Mukaibo: J. Phys. Chem. Solids 39 [1978] S. 1203—1206
- [215] Dieckmann, R.: Preprints 9th International Symposium on the Reactivity of Solids, Cracow, Poland, September 1—6, 1980; [1980] S. 67—71
- [216] Dieckmann, R.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (demnächst)
- [217] Dieckmann, R. u. H. Schmalzried: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81 (4) [1977] S. 414—419
- [218] Phillips, B. u. A. Muan: J. Phys. Chem. 64 [1960] S. 1451—1453
- [219] Nowotny, H. u. R. Funk: Radex-Rundschau (8) [1951] S. 334—340
- [220] Roberts, H. S. u. H. E. Merwin: Am. J. Sci. (5th. Ser.) 21 [1931] S. 145—157

- [221] Smiltens, J.: J. Am. Chem. Soc. 79 [1957] S. 4881—4884
- [222] Komarov, V. F. u. N. N. Oleinikov: Inorg. Materials 3 [1967] S. 946—953 (Orig.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 3 (6) [1967] S. 1064—1072)
- [223] Geiger, G. H. u. J. B. Wagner Jr.: Trans. AIME 233 [1965] S. 2092—2100
- [224] Pascoe, R. T. u. K. A. Hay: Phil. Mag. 27 [1973] S. 897—914
- [225] Chang, R. H. u. J. B. Wagner jr.: J. Amer. Ceram. Soc. 55 (4) [1972] S. 211—213
- [226] Calvert, J., M. Taylor, D. B. Maedowcroft u. D. G. Lees: J. Electrochem. Soc. 125 (3) [1978] 128 C
- [227] Krings, W. u. H. Schackmann: Z. Elektrochem. 41 [1935] S. 479—487
- [228] Larson, H. u. J. Chipman: J. Metals 5 [1953] S. 1089—1096
- [229] Grieveson, P. u. E. T. Turkdogan: Trans. Met. Soc. AIME 230 [1964] S. 1609—1614
- [230] Mori, K. u. K. Suzuki: Trans. Iron Steel Inst. Japan 8 [1968] S. 382—385 (Orig.: Tetsu-to-Hagané 54 (11) [1968] S. 1123—1127)
- [231] Mori, K. u. K. Suzuki: Trans. Iron Steel Inst. Japan 9 (6) [1969] S. 409—412 (Orig.: Tetsu-to-Hagané 54 [1968] S. 1199)
- [232] Chipman, J. u. Lo-Ching Chang: J. Metals 1 [1949] S. 191—197 (= Trans. AIME 185)
- [233] Gaskell, D. R.: Trans. Iron Steel Inst. Jap. 9 (6) [1969] S. 506—508
- [234] Takeuchi, S. u. K. Furukawa: Physical Chemistry of Process Metallurgy — Part I, Interscience Publishers, New York, London; Metallurgical Society Conferences Vol. 7 [1961] S. 245—262 (Conf. Pittsburgh 1959)
- [235] Flood, H. u. D. G. Hill: Z. Elektrochem. 61 [1957] S. 18—24
- [236] Flood, H. u. K. Hagemark: Acta Chem. Scand. 15 [1961] S. 1624—1625
- [237] Hagemark, K. u. H. Flood: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68 [1964] S. 946—953
- [238] Henderson, J.: Trans. Met. Soc. AIME 230 [1964] S. 501—504