

RESEARCH REPORTS

TITANOXYD IM GLEICHGEWICHT MIT EISEN- TITAN-LEGIERUNG BEI 1600°C

YASUSHI KOJIMA, MICHIO INOUYE und JUN-ICHI OHI

Abteilung für Metallurgie

(Received October 30, 1969)

Im Schrifttum bisher veröffentlichte Zusammensetzung des Oxydes. Sauerstoff sättigung in Eisen-Titan-Legierung. Zusammensetzung des Titanoxydes im Gleichgewicht mit Eisen-Titan-Legierungen. Der Aktivitätskoeffizient von Titan in der Schmelze.

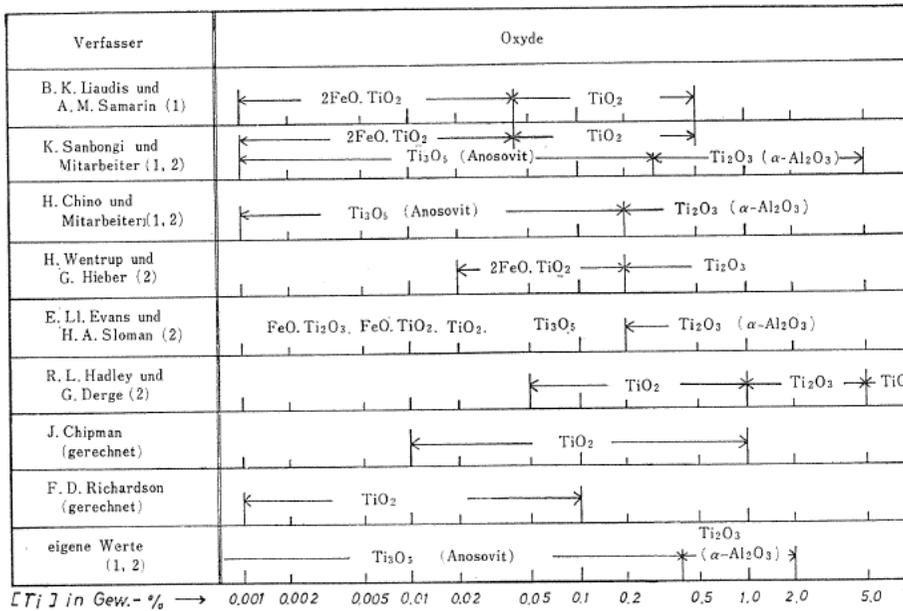
Über das Gleichgewicht zwischen Titan und Sauerstoff in flüssiger Eisen-Titan-Legierung sind bisher zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Da die Desoxydationsfähigkeit von Titan sehr stark ist, wird der gelöste Sauerstoff im Gleichgewicht sehr wenig und ein analytischer Fehler ergibt sich wegen des Titandampfes während der Sauerstoffbestimmung beim Heißextraktionsverfahren, wenn der Titangehalt höher ist als 1%.

Wenn man über die verschiedenen experimentalen Schwierigkeiten nachdenkt, muß man urteilen, daß die in Schrifttum angegebenen Abhängigkeiten zwischen Titan- und Sauerstoffgehalt im Gleichgewicht sehr gut übereinstimmen, einige Forschungen ausgenommen.

Über das Gleichgewicht zwischen Chrom und Sauerstoff in der vorangegangenen Arbeit¹⁾ haben die Verfasser bereit berichtet. Wäre die chemische Formel des Oxydes, im Gleichgewicht mit der Eisen-Chrom-Legierung, hinreichend genug bekannt, dann könnte man die Reaktionsgleichung des Oxydes im Gleichgewicht mit einer flüssigen Eisen-Chrom-Legierung folgern und die Gleichgewichtskonstante daher auswerten.

Wie in dem Zustandsschaubild²⁾ des Titan-Eisen-Oxydes wiedergegeben wurde, wurden in der Schlacke die verschiedenen Oxyde und Mischkristalle als auch Chromoxyde gefunden. In den bisherigen Forschungen über die Oxyde im Gleichgewicht mit Titan-Eisen-Legierung sind verschiedene Oxyde behandelt worden. Eine Zusammenstellung der im Schrifttum³⁾⁻¹⁰⁾ angegebenen Oxyde wird kurz in Tafel 1 gezeigt. Wenn die Forschungen durch ihr Meßverfahren unterschieden werden, ergeben sich zwei Gruppen, wie es in Tafel 1 in Klammer gezeigt wurde; (1) zeigt das mittelbare Verfahren, bei dem die Gleichgewichte zwischen Eisen-Titan-Legierung und Oxyd untersucht wurden, und (2) das unmittelbare Verfahren,

TAFEL 1. Bisherige Untersuchungen über die Titanoxyde



bei dem die Zusammensetzung des Oxydes durch röntgenographische Analyse der erstarrten Probe bestimmt wurde.

Nach ebengenannten Ergebnissen in Tafel 1 stimmen die Oxyde, im Gleichgewicht mit Eisen-Titan-Legierung mit verschiedenem Meßverfahren, nicht mit einander überein.

Die Oxyde wurden in der vorliegenden Arbeit in einem weitgehend unveränderten Zustande genommen. Die Zusammensetzung konnte mit der Elektronenmikrosonde und die Röntgenanalyse untersucht werden. Zugleich wurde auch das Gleichgewicht zwischen Schmelze und Oxyd unter Argonatmosphäre bestimmt.

Versuchseinrichtung

Die Versuchseinrichtung bestand aus einer Gasspülapparatur und einem Hochfrequenzofen. Die Versuchsanlage ist in den Bildern 1 und 2 wiedergegeben.

Der Wasserstoff wurde mit Blaugel, erhitzten Platinasbest bei 350°C und Phosphorsäureanhydrid von Sauerstoff gereinigt. Argon wurde mit Blaugel, Phosphorsäureanhydrid, Natronasbest, erhitzten Magnesiumschichten bei 600°C und feinen Kupferdrähten bei 400°C gereinigt. Das Gasmisch wurde auf die Schmelze aufgeblasen.

Der Hochfrequenzofen bestand aus einem Quarzrohr (68 mm Dmr., 450 mm L.), das an beiden Seiten durch eine Messingskappe mit Siliziumgummiring festgemacht war. Oben in Kappe wurde ein Loch für die Gaszuleitung (22 mm Dmr.) gemacht und durch dieses Loch wurden die Temperaturmessugen von Zwei Farbe-Pyrometer, die Probenahme der Schmelze mit Quarzrohren (3 mm Dmr.) und die Einsetzung der Abkühlstange durchgeführt. Der Abstand zwischen Gaszuleitungsrohr und Oberfläche der Schmelze wurde immer auf 15~20 mm gehalten.

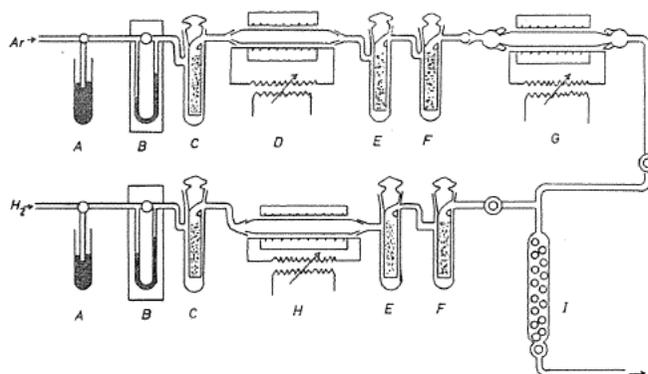
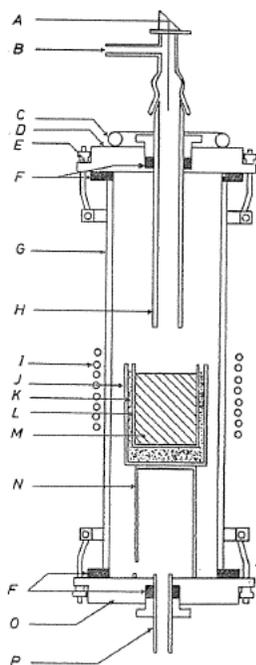


BILD 1. Übersichtsschema der Gaspülanparatur

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| A. Überflüssige Klappe (Hg) | F. Natronasbest. |
| B. Gasmeßgerät | G. Magnesiumschichten-Ofen |
| C. Blaugel | H. Platin-Asbest-Ofen |
| D. Kupferdrähte-Ofen | I. Gasmischrohr mit Glaskugel |
| E. Phosphorsäureanhydrid | |



- | |
|---|
| A. Zwei Farbe-Pyrometer |
| B. Gaszuleitung |
| C. Wasserkühlung |
| D. Messingskappe. |
| E. Kappe-Befestigungsschraube |
| F. Siliziumgummiring |
| G. u. H. Quarzrohr |
| I. Hochfrequenz-Induktionsspule |
| J. Schutztiegel aus Sintertonerde |
| K. Tonerdepulve |
| L. Tiegel aus Sintertonerde oder Sintermagnesia |
| M. Schmelze 220~250 g |
| N. Tiegelständer aus Sintertonerde |
| O. Messingskappe. |
| P. Gasauslaß |

BILD 2. Schema des Hochfrequenzofens

Im Magnesiatiegel oder im Tonerdetiegel wurden rd. 220~250 g Elektolyteisen gewogen und unter 200 cc/min Wasserstoff und 300 cc/min Argon Atmosphäre eingeschmolzen. Danach wurde Zwei Farbe-Pyrometer kompensatorisch gemessen: Nachdem die Schmelze unter Wasserstoff-Argon-Gemischgas genügend reduziert war, wurde die Schmelze langsam erstarrt. Unter der Argon-Atmosphäre wurde

das erstarrte Eisen wiederholt geschmolzen und die Schmelze wurde langsam erstarrt. Es wird angenommen, daß die Erstarrungstemperatur dieser Schmelze 1535°C der Schmelzpunkt des Eisens ist. Der Fehler des Zwei Farbe-Pyrometers war $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Die Schmelze wurde nach der Kompensation des Pyrometers während 5~30 min reduziert. Nach der Reduktion der Schmelze wurde die Schmelzung nur unter Argon-Atmosphäre durchgeführt und auf einer Temperatur von 1600°C gehalten.

Das metallische Titan (99.8%) wurde in die Schmelze zulegiert. Durch Zusatz des Titans bedeckten die dünnen Desoxydationsprodukte vollends die Oberfläche der Schmelze.

Für die Untersuchung der Sauerstoffsättigung entsprechend dem Titangehalt wurden bei einer Schlackenschicht mit bedeckter Oberfläche nach 30 min Versuchsdauer bei konstanter Temperatur 1600°C Probe mit Quarzrohren aus der Schmelze gesaugt. Das metallische Titan wurde danach wieder in die Schmelze zulegiert und die Probe wurde nach 30 min wieder gesaugt. Diese Behandlung wurde zwei oder dreimal bei jeder Schmelze wiederholt. Bei jeder Probe wurden rd. 20 g gesaugt.

Zur Probenahme der Oxydschicht wurde nach der letzten Probenahme ein kohlenstoffarmer Stahlstab (18 mm Dmr. 150 g) von oben in den Tiegel in das flüssige Eisen hineingelassen und gleichzeitig der Strom des Ofens abgestellt. Die Probe wurde im Ofen unter Argon abgekühlt.

Wenn die Probe höher war als 0.1% Ti, wurde die Titanbestimmung nach dem Wasserstoffperoxydverfahren durchgeführt; weniger als 0.1% Ti nach dem Chromotropsäure-Natriumsalzverfahren.

Die Sauerstoffbestimmung wurde nach dem Heiextraktionsverfahren durchgeführt: dabei wurde dem Titangehalt der Schmelze im Vakuumofen immer niedriger als 0.5% gehalten.

Nachdem die Abkühlstange und die erstarrte Probe zusammengeschnitten und poliert waren, wurden sie über Eisen und Titan mit der Mikrosonde quantitativ analysiert. Diese Probe wurde danach weiter noch dünner geschnitten und die Oxyde in der Probe wurde mit dem Jod-Alkoholverfahren extrahiert und dann wurden sie mit dem Debye-Hull-Scherrerverfahren analysiert.

Ergebnisse und Erörterungen

Gleichgewicht zwischen flüssiger Eisen-Titan-Legierung und Oxyd.

Die Abhängigkeit zwischen Titangehalt der Legierung und der Sauerstoffsättigung im Gleichgewicht mit Oxyd bei 1600°C ist in Bild 3 wiedergegeben. In Bild 3 zeigen die offenen Kreise die Ergebnisse im Tonerdetiegel und die geschlossenen Kreise sind die im Magnesiatiegel. Gemäß Bild 3 ist bei Erniedrigung des Titangehaltes die Sauerstoffsättigung im Magnesiatiegel kleiner als die im Tonerdetiegel. Die Ursache dafür ist in den Zustandsschaubildern 4¹¹⁾ und 5¹²⁾ bzw. der Systeme $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ folgendermaßen dargestellt: Das Oxyd, das sich im Gleichgewicht mit Eisen-Titan-Lösung bei 1600°C hält, reagiert den Tiegelbaustoff Magnesia; dann setzt es sich leicht um das flüssige Oxyd $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ (Schmelzpunkt 1583°C) oder $\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ (Schmelzpunkt 1592°C). Der Sauerstoffgehalt wurde deshalb infolge der Erniedrigung der Aktivität des Titanoxydes erniedrigt. Wenn dagegen das Titanoxyd im Tonerdetiegel den Tiegelbaustoff

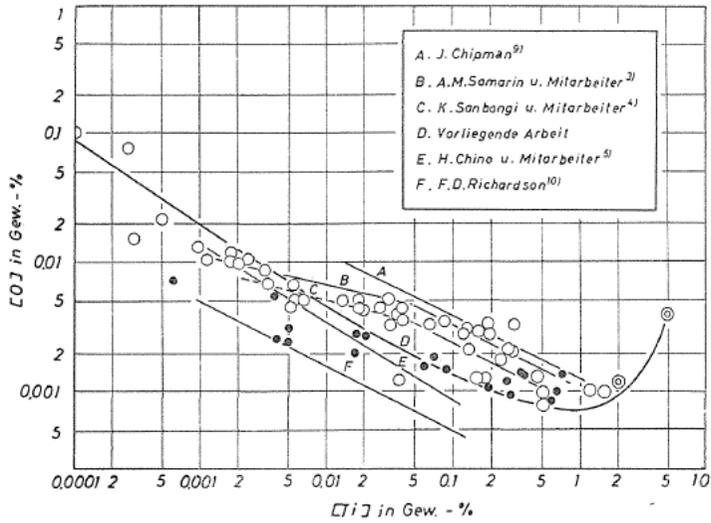


BILD 3. Abhängigkeit zwischen Sauerstoff- und Titangehalt bei 1600°C.

- : vorliegende Arbeit (Tonerdetiegel)
- : vorliegende Arbeit (Magnesiatiegel)
- ⊙: K. Sanbongi und Mitarbeiter (Kalktiegel)

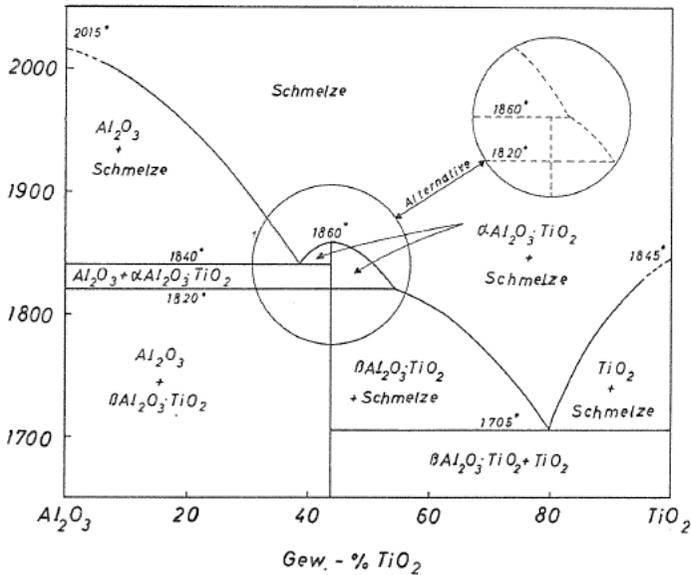


BILD 4. Zustandsschaubild des Systems Al_2O_3 - TiO_2

umsetzen würde, würde es sich eine Mischungslücke $\beta Al_2O_3 \cdot TiO_2 + TiO_2$ ergeben. Gemäß dem Zustandsschaubild ist der niedrigste Schmelzpunkt dieser Mischungslücke 1705°C. Dann ist die Erniedrigung der Aktivität des Titanoxydes in der Schlacke vernachlässigt. Es wird auch das Eisen(II)-oxyd mit Tonerde kaum reagiert, oder den Schmelzpunkt der Mischungslücke erniedrigt, wenn es bei

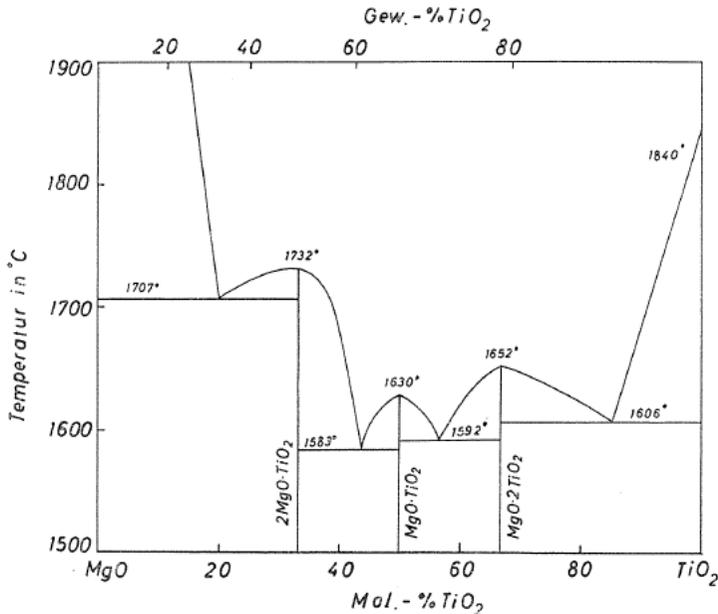


BILD 5. Zustandsschaubild des Systems MgO-TiO₂

armem Titangehalt in der Schmelze erzeugt würde.

Bei Beobachtung des bedeckten Oxydes erweist sich die obige Annahme als wahr; d.h. während des Gleichgewichtsverfahrens im Magnesiatiegel wurde anfangs die Oberfläche der flüssigen Eisen-Lösung mit der dünnen festen Oxydschicht sofort nach Titanzusatz bedeckt. Durch die Reaktion mit dem Tiegelbaustoff verschwand langsam das Oxyd auf der Oberfläche beim Verlauf des Schmelzverfahrens. Diese Erscheinung dagegen konnte man während der Schmelze im Tonerdetiegel nicht beobachten.

Die vorliegende oben angegebenen Ergebnisse im Tonerdetiegel stimmen mit den von B. K. Liaudis und Mitarbeiter und auch mit den von K. Sanbongi und Mitarbeitern sehr gut überein. Die oben angegebene Ergebniskurve im Bild wird später genau beschrieben.

Zusammensetzung des Titanoxydes im Gleichgewicht mit Eisen-Titan-Legierung

Zur Probenahme des Oxydes auf der Oberfläche wurde ein kohlenstoffarmer Stahlstab von oben in der Tiegel in das flüssige Eisen hineingelassen, gleichzeitig wurde der Strom des Ofens abgestellt. Bei Untersuchung mit bloßem Auge war an der Grenzfläche keine Lücke zu sehen, bei der Durchführung der Probenahme der Eisen-Chrom-Legierung.

Die Grenze zwischen erstarrter Probe und Stange ist gezeigt in Bild 6. Die Oxyde, die im Bereich von 70 μ sind, wurden mit der Mikrosonde untersucht. Bilder 7~9 zeigen die Mikroschliffbilder, Scanning-Annahmen des Eisens und Titans. Die quantitativen analytischen Verhältnisse zwischen Titan und Eisen sind in Bild 10 wiedergegeben. Wenn ein Oxyd aus 2FeO · TiO₂ besteht, ist das

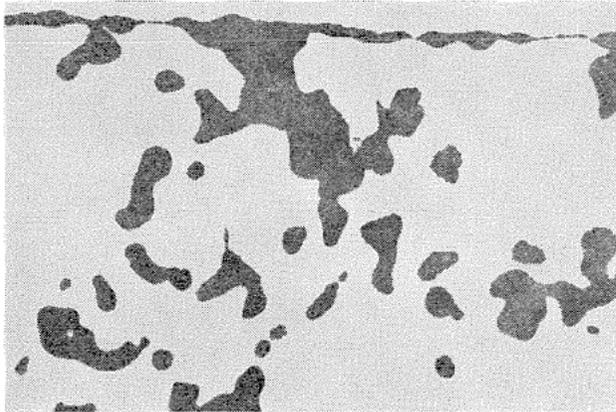


BILD 6. Grenze zwischen erstarrten Probe und Abkühlstange ($\times 1200$)

Verhältnis Fe/Ti gleich 2.33; diese Werte sind durch die Linie in Bild 10 angezeigt.

Der Eisengehalt im runden Oxyd im Gleichgewicht mit 0.0055% Ti-Lösung ist nur rd. 4%. Wenn man den analytischen Fehler der Mikrosonde in Betracht zieht, muß man annehmen, daß der wahre Eisengehalt dieses Oxydes noch geringere Werte zeigt. Der Grund ist; das umgebende Eisen hat Einfluß auf die Zunahme der analytischen Werte.

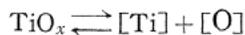
Der Konzentrationsverlauf in der Oxydschicht wurde mit Mikrosonde entlang dem Durchmesser des Oxydes analysiert, aber keine bedeutende Unterschiede waren bemerkbar und der Eisengehalt war in jedem Oxydteil homogen und sehr minimal.

Diese Probe wurde danach weiter noch dünner zusammengeschnitten und die Oxyde nahe an der Grenze wurden mit Jodin-Alkohol isoliert. Die isolierten Oxyde wurden dann mit der Paste an die Glasstange festgeklebt und mit Debye-Hull-Scherrerverfahren untersucht.

Die Ergebnisse sind wie folgt; Bei Titangehalt zwischen 0.0001 und 0.4% ist das Oxyd ein Anosovit Ti_3O_5 ; zwischen 0.4 und 2% Ti, Ti_2O_3 wie $\alpha-Al_2O_3$. Die eigenen Ergebnisse für das Oxyd im Gleichgewicht stimmen mit denen von H. Chino und Mitarbeitern und von K. Sanbongi und Mitarbeitern sehr gut überein.

Der Aktivitätskoeffizient von Titan in Schmelze

Die Reaktionsgleichung für Titanoxid im Gleichgewicht mit einer flüssigen Eisen-Titan-Legierung ergibt.



Die Gleichgewichtskennzahl wird daher durch die Gleichung

$$K'_{Ti} = [\%Ti] \cdot [\%O]^x$$

oder

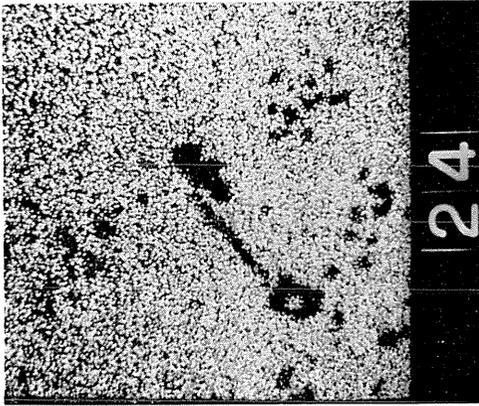
$$\lg [\%O] = 1/x (\lg K'_{Ti} - \lg [\%Ti])$$



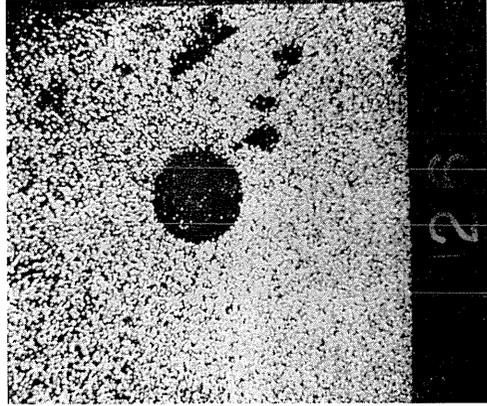
c



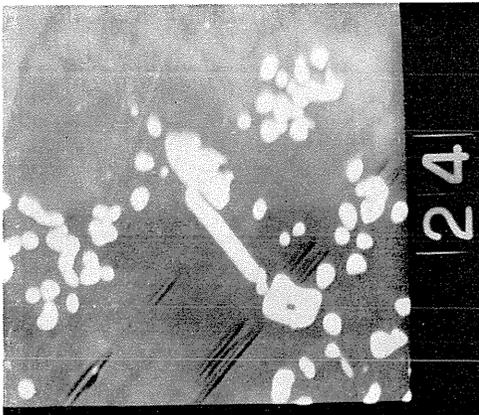
c



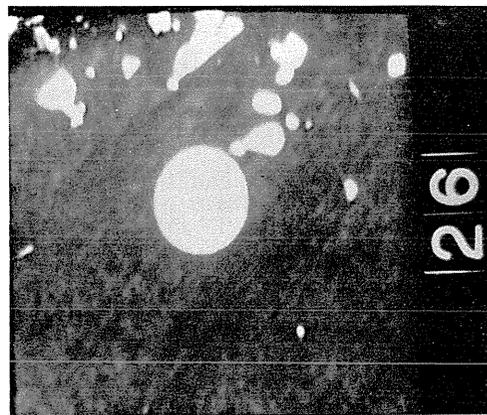
b



b



a



a

BILD 7

BILD 8

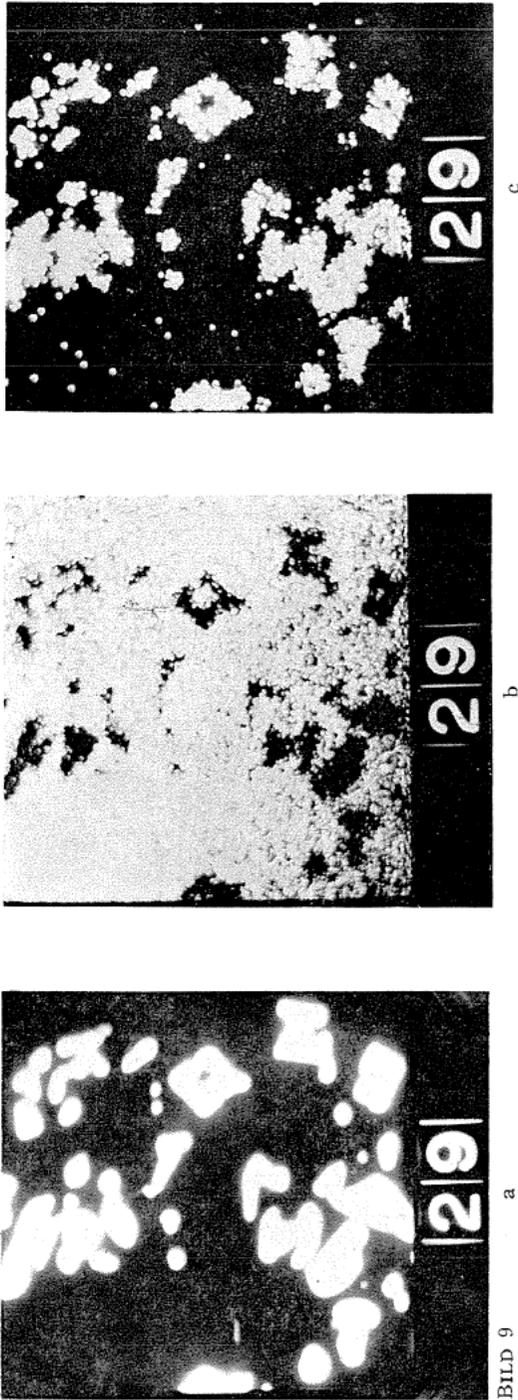


BILD 9

BILDER 7 a bis 9 c. Untersuchungen verschiedener Oxydproben in Grenze.

a: Mikroschliffbild ($\times 1200$)

b und c: Aufnahmen mit Mikrosonde. ($\times 1200$)

Bild	Titangehalt	Sauerstoffgehalt
7	0.0176%	0.0045%
8	0.0650%	0.0034%
9	0.0055%	0.0050%

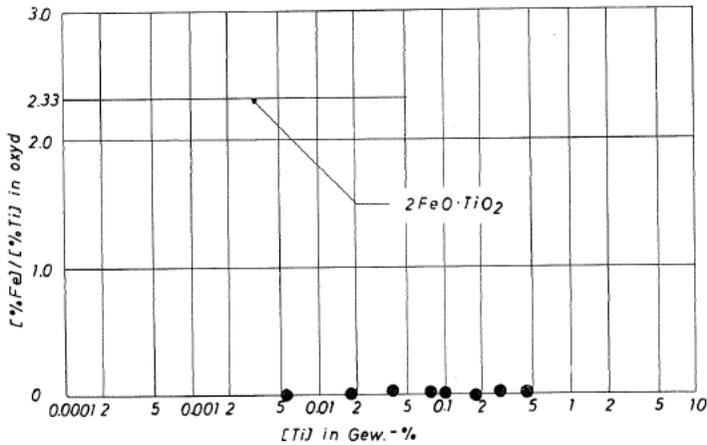


BILD 10. Verhältnis zwischen Titan und Eisen in der Oxydphase in Abhängigkeit vom Titangehalt der Schmelze

errechnet.

Die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht zwischen flüssiger Eisen-Titan-Legierung und Oxyd unter Wasserstoff-Wasserdampf Gemisch wurde von K. Sanbongi und Mitarbeitern und auch von B. K. Liaudis und Mitarbeiter untersucht. Die Reaktionsgleichung dieses Systems ergibt,



Die Gleichgewichtskennzahl und Konstante werden durch die Gleichungen

$$K' = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}]$$

$$K = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}}$$

errechnet. Dann konnte der Aktivitätskoeffizient $f_0^{(\text{Ti})}$ durch die Gleichung

$$\lg f_0^{(\text{Ti})} = \lg K' - \lg K$$

errechnet wird. Da der experimentale Fehler groß ist, wird der Wirkungskoeffizient $f_0^{(\text{Ti})}$ von K. Sanbongi und Mitarbeitern folgende Formel ergeben;

$$\lg f_0^{(\text{Ti})} = -0.158 [\% \text{Ti}]$$

Der gewonnene Wert stimmt auch mit dem errechneten Wert von J. Chipman und von H. Sawamura und Mitarbeitern ziemlich überein.

Die Sauerstoff- und Titanaktivität in der Lösung werden bzw. durch folgende Gleichungen errechnet:

$$a_{\text{Ti}} = f'_{\text{Ti}} \cdot f_{\text{Ti}}^{(\text{O})} \cdot [\% \text{Ti}]$$

$$a_{\text{O}} = f'_0 \cdot f_0^{(\text{Ti})} \cdot [\% \text{O}]$$

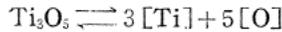
Angenommen, daß die Eisen-Titan-Legierung reguläre Lösung ist, wurde f'_{Ti} nach den von K. Sanbongi und Mitarbeitern Ergebnisse errechnet.

$$\lg f_{\text{Ti}}^i = 0.046 [\% \text{ Ti}]$$

Der Wirkungskoeffizient $f_{\text{Ti}}^{(0)}$ wurde unbeachtet gelassen, da der Sauerstoffgehalt in der Legierung so minimal ist.

Wenn man die Abhängigkeit zwischen $\lg [\% \text{ Ti}]$ und $\lg [\% \text{ O}]$ im Bild aufzeigt, kann man x aus der Steigung der Kurven errechnen und somit die chemische Zusammensetzung des Titanoxyds bestimmen. Die gewonnenen Ergebnisse sind folgende: Wenn die Lösung weniger als 0.04% Ti enthält, besteht das Oxyd aus $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$; zwischen 0.04% und 2% Ti, aus TiO_2 .

Nach röntgenographischer Untersuchung, wie schon oben gesagt, unterscheidet sich die Umsetzung des Titanoxyds von der Umsetzung gemäß der Annahme aus der Reaktionsgleichung für Titanoxyd; d.h. bei weniger als 0.4% besteht das Oxyd aus Ti_3O_5 , deshalb muß die Reaktionsgleichung für Titanoxyd im Gleichgewicht mit der Eisen-Titan-Legierung so niedergeschrieben werden.

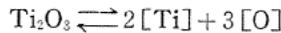


Die Gleichgewichtskonstante wird daher durch folgende Gleichung errechnet.

$$K_{\text{Ti}}(1) = a_{\text{Ti}}^3 \cdot a_{\text{O}}^5 / a_{\text{Ti}_3\text{O}_5}$$

Gemäß dem Zustandsschaubild vermutet man, daß Titanoxyd und Al_2O_3 kein Mischkristall erzeugt. Die Aktivität des Titanoxyds ist deshalb immer 1.

Erwähntermaßen ergibt die Reaktionsgleichung zwischen 0.4% und 2% Ti,



und

$$K_{\text{Ti}}(2) = a_{\text{Ti}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3 / a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$$

wobei folgende Formel gilt:

$$a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 1$$

Da der Sauerstoffgehalt in der Legierung minimal ist, sind die Wirkungskoeffizienten f_{O}^i und $f_{\text{O}}^{(\text{Ti})}$ nicht in Betracht gezogen. Wie schon oben erwähnt unter der Voraussetzung, daß Eisen-Titan-Legierung reguläre Lösung ist, wurde f_{Ti}^i schon von K. Sanbongi und Mitarbeitern gefunden. Wenn die Legierung weniger als 0.5% Ti ist, ist f_{Ti}^i vernachlässigt; wenn höher als 0.5% Ti, muß man den Wirkungskoeffizienten bei der Berechnung benutzen.

Da der Wirkungskoeffizient $f_{\text{O}}^{(\text{Ti})}$ größer ist als andere Wirkungskoeffizienten, wurde $f_{\text{O}}^{(\text{Ti})}$ durch folgende Prozesse errechnet:

(1) Der Sauerstoffgehalt bei 0.0001% Ti wurde durch Interpolation der eigenen Ergebnisse bestimmt und dann wurde der Wert $K_{\text{Ti}}(1)$ errechnet.

(2) Diesen Sauerstoffgehalt setzte man als Anfangspunkt fest. Wenn die Lösung weniger ist als 0.4% Ti, gibt das Bild von diesem Punkt die Kurve mit der Neigung $-3/5$ wieder; wenn höher als 0.4%, gibt die Kurve mit der Neigung $-2/3$ wieder. In Bild 11 wurde die Abhängigkeit zwischen der Aktivität des Sauerstoffs und der des Titans wiedergegeben.

(3) Von den Werten a_{Ti} und a_{O} bzw. von den Kurven im Bild 11 wird der

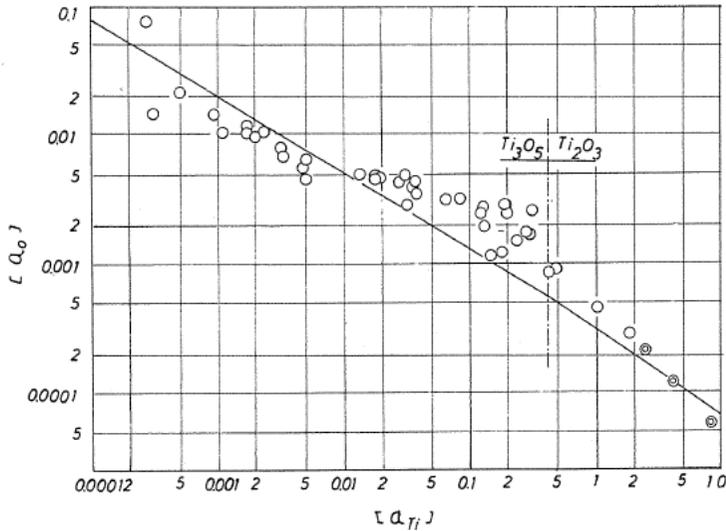


BILD 11. Abhängigkeit zwischen die Aktivität des Sauerstoffs und die des Titans

- : eigene Werte
 ⊙: K. Sanbongi und Mitarbeiter

Titangehalt errechnet;

$$[\% \text{ Ti}] = a_{\text{Ti}} / f_{\text{Ti}}'$$

den Sauerstoffgehalt aber kann man nicht nach der Gleichung

$$[\% \text{ O}] = a_{\text{O}} / f_{\text{O}}^{(\text{Ti})}$$

errechnen.

Bei Benützung mit dem errechneten Titangehalt und dem zugehörigen Sauerstoffgehalt kann man $f_{\text{O}}^{(\text{Ti})}$ errechnen. Die Abhängigkeit zwischen Wirkungskoeffizienten $f_{\text{O}}^{(\text{Ti})}$ und Titangehalt wird in Bild 12 wiedergegeben. Die Linie im Bild 12 ergibt.

$$\lg f_{\text{O}}^{(\text{Ti})} = -0.37 [\% \text{ Ti}]$$

oder

$$\varepsilon_{[\text{O}]}^{(\text{Ti})} = -74$$

Die Kurve in Bild 11 zeigte die Abhängigkeit zwischen Sauerstoff- und Titangehalt, welche durch die Benützung der Aktivitätsabhängigkeit zwischen Sauerstoff und Titan und mit dem abgeschätzten Wirkungskoeffizienten $f_{\text{O}}^{(\text{Ti})}$ umgekehrt errechnet wurde. Die Werte im Bild 11 wurden auch durch den abgeschätzten Wirkungskoeffizienten $f_{\text{O}}^{(\text{Ti})}$ bestimmt.

Der eigene Wert $f_{\text{O}}^{(\text{Ti})}$ ist ungefähr doppelt groß als der von K. Sanbongi und Mitarbeitern und der errechnete Werte von J. Chipman. Wenn man deren Wert von ihnen bei der Berechnung benützt, kann man experimentelle Tatsache nicht

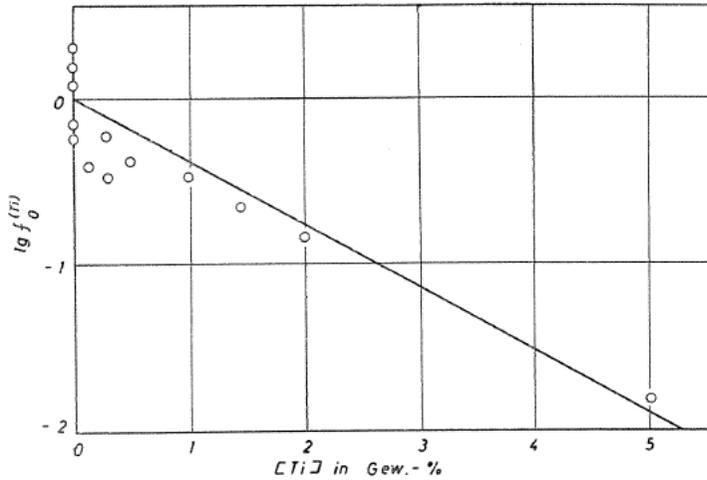


BILD 12. Abhängigkeit zwischen Wirkungskoeffizienten $f_O^{(Ti)}$ und Titangehalt.

beweisen, daß der Sauerstoffgehalt in der Legierung bei 1% Ti am tiefsten ist und daß bei Titangehalt über 1% sich der Sauerstoffgehalt mit dem Titanzusatz erhöht; d.h. die Aktivität des Sauerstoffs vergeringelt sich sehr mit dem Titan-gehalt.

Es ist eine bekannte Tatsache¹³⁾, daß die Abhängigkeit zwischen Wirkungs-koeffizienten und seiner Ordnungszahl in unendlich verdünnter Lösung regulär ist. Den unsicheren Wirkungskoeffizienten eines Stoffs x kann man durch Extra-polation dieser Abhängigkeit mutmaßen;

$$\varepsilon_{[O]}^{(Cr)} = -8 \sim -13^{13)}, \quad \varepsilon_{[O]}^{(Ti)} = -4.5 \sim -70$$

Der Wirkungskoeffizient des Aluminiums, dessen Desoxydationsfähigkeit gleich-gradig ist mit der des Titans, ist $-110 \sim -1337$. Nach diese Werte kann man vermuten, daß die Formel $\varepsilon_{[O]}^{(Al)} = -74$ zu recht besteht.

Bei Titangehalt im Bereich 0.01~1% zeigten die eigenen Sauerstoffgehalte höhere Werte als die Errechneten. Der Tiegelbaustoff von Tonerde dissoziiert in die Legierung in diesem Konzentrationsbereich. Entsprechend der Desoxy-dationsgleichgewichtskonstante aber ist der zugehörige Aluminiumgehalt ent-sprechend dem Sauerstoffgehalt in diesem Bereich rd. 0.008%. Deshalb nimmt man nicht an, daß der geringe Aluminiumgehalt stark auf die Aktivität des Titans oder auf die Erniedrigung des Sauerstoffs einwirkt. Die Ursache des Unter-schiedes im Sauerstoffgehalt ist noch unerklärlich.

Zusammenfassung

Bei 1600°C wurde die Gleichgewichtsabhängigkeit zwischen der zugehörigen Sauerstoffsättigung und dem Titangehalt in flüssiger Eisen-Titan-Legierung unter-sucht.

Das Oxyd, das an der Oberfläche der flüssigen Eisen-Titan-Legierung in Gleich-gewicht gehalten wurde, konnte durch einen in die Schmelze eingetauchten Stahl-

stab schnell abgekühlt werden. Das hierbei erstarrte Oxyd wurde durch eine Elektronenmikrosonde und ein röntgenographisches Verfahren analysiert.

Bei weniger als 0.4% Ti in der Schmelze wird das Gleichgewichtsoxyd aus einem Anosovit Ti_3O_5 gebildet. Bei Titangehalt zwischen 0.4~2% Ti besteht das Oxyd aus Ti_2O_3 .

Die Reaktionsgleichung dieser Oxyde und die Gleichgewichts konstante wurden durch die Gleichungen errechnet, dann konnte der Aktivitätskoeffizient $f_0^{(Ti)}$ durch die Gleichung ergeben werden.

Schrifttum

- 1) Kojima, Y., H. Sakao u. K. Sano: Arch. Eisenhüttenwes., **39** (1968), S. 187/90.
- 2) Hansen, M.: "Constitution of Binary Alloys" McGraw-Hill, (1958), S. 1068/72.
- 3) Liquidis, B. K. u. A. M. Samalin: Doklady Akademii Nauk, SSSR, **101** (1955), S. 325/6.
- 4) Suzuki, K., Y. Omori u. K. Sanbongi: Brl. Res. Inst. Min. Dress. Met. Report, Tohoku Univ., **23** (1967), S. 137/46.
- 5) Chino, H., Y. Nakamura, E. Tsunetomi u. K. Segawa: Tetsu-to-Hagané, **52** (1966), S. 959/88.
- 6) Wentrup, H. u. G. Hieber: Arch. Eisenhüttenwes., **13** (1939), S. 69/72.
- 7) Evans, E. Ll. u. H. A. Sloman: J. Iron and Steel Inst., **174** (1953), S. 318/24.
- 8) Hadley, R. L. u. G. Derge: Trans. Met. Soc. AIME, **203** (1955), S. 55/60.
- 9) Chipman, J.: Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), S. 767/8.
- 10) Richardson, F. D.: J. Iron and Steel Inst., **166** (1950), S. 137/46.
- 11) Lang, S. M., C. L. Fillmore u. L. H. Maxwell: "Phase Diagrams for Ceramists" The Amer. Cer. Soc. (1956), S. 64.
- 12) Coughanour, L. W. u. V. A. DePross: "Phase Diagrams for Cermists" The Amer. Cer. Soc. (1956), S. 56.
- 13) Schenck, H. u. E. Steinmetz: Arch. Eisenhüttenwes., **38** (1967), S. 871/3.