

## Untersuchungen im Dreistoffsystem Ti—Fe—O

Von

**O. Zemek, A. Wittmann und H. Nowotny**

Aus den Treibacher Chemischen Werken, AG, Treibach/Kärnten  
und den Instituten für physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
und der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. August 1969)

Technisches Ferrotitan mit 30, 40 und 70 Gew. % Titan enthält Sauerstoff; die Art der Bindung des Sauerstoffes in derartigen Legierungen wird untersucht. Anhand von synthetischen Ti—Fe—O-Proben wird der maßgebliche Teil dieses Dreistoffsystems studiert. Es ergibt sich, daß der Sauerstoff bei Ferrotitan mit 30 Gew. % Ti in Form von TiO und in Ferrotitan mit 40 bzw. 70 Gew. % Ti als  $\eta$ -Oxid ( $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ ) vorliegt. In Legierungen mit geringem Sauerstoffgehalt werden die *Laves*-Phase  $\text{TiFe}_2$  und TiFe nachgewiesen.

### *Investigation of the Ternary System Ti—Fe—O*

Technical ferro-titanium alloys having 30, 40 and 70 wt. % Ti contain oxygen. The nature of the oxygen bond in such phases has been studied. By means of synthetic Ti—Fe—O samples the essential part of the ternary system has been investigated. It has been proved that oxygen occurs in alloys of 30 wt. % Ti as TiO and in alloys containing 40 and 70 wt. % Ti, respectively, as an  $\eta$ -oxide ( $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ ). In alloys of low oxygen content the compounds  $\text{TiFe}_2$  (*Laves* phase) and TiFe have been found.

Technisches Ferrotitan enthält, wie der Durchschnitt von Heiß-extraktionsanalysen erkennen läßt, stets mehr oder weniger geringe Anteile an Sauerstoff. Dieser Befund war Anlaß, die Natur der Sauerstoffbindung in Ti—Fe—O-Legierungen zu charakterisieren. Die Fragestellung ist identisch mit der Aufklärung der Konstitution von Ti—Fe—O-Legierungen im entsprechenden Dreistoff-Systeme dieser Art: Metall—Nichtmetall sind von metallurgischem Interesse.

Das Randsystem Ti—Fe wurde bereits von mehreren Autoren untersucht. So fanden *Thyme*, *Kessler* und *Hansen*<sup>1</sup>, daß die Umwandlungstemperatur des Titans mit steigendem Eisengehalt sinkt. *Ence* und *Margolin*<sup>2</sup> befaßten sich mit der Existenz der Phase „Ti<sub>2</sub>Fe“, die nach früheren Angaben von *Laves* und *Wallbaum*<sup>3</sup> einerseits und *Duwez* und *Taylor*<sup>4</sup> andererseits den intermetallischen Verbindungen Ti<sub>2</sub>Ni und Ti<sub>2</sub>Co analog sein sollte. Es wurde angenommen, daß sich „Ti<sub>2</sub>Fe“ nur bei Abwesenheit von Sauerstoff bildet. *Rostoker*<sup>5</sup> kam dagegen zur Ansicht, daß diese Phase ternär und sauerstoffhaltig sei.

Dieser Autor<sup>6</sup> bestimmte erstmals an reinen Titan—Sauerstoff-Legierungen die Gitterparameter der  $\alpha$ -Titan- und der TiO-Phase in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Während die *c*-Achse und das *c/a*-Verhältnis der  $\alpha$ -Ti-Phase mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ansteigen, bleibt die *a*-Achse praktisch konstant. Der Gitterparameter der TiO-Phase nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt ab. Eine Übersicht über die im Zweistoff auftretenden Phasen geben *Brandenberger* und *Epprecht*<sup>7</sup>, ein ausführliches Zustandsdiagramm im Bereiche Ti bis TiO<sub>2</sub> *Wahlbeck* und *Gilles*<sup>8</sup>. Im Gebiete zwischen Ti und TiO wurde von *Holmberg*<sup>9</sup>, *Andersson*<sup>10</sup> sowie von *Nowotny* und *Dimakopoulou*<sup>11</sup> ein Suboxid der Zusammensetzung Ti<sub>2</sub>O beschrieben; *Kornilow* und *Glasowa*<sup>12</sup> fanden in diesem Gebiete die Phasen Ti<sub>3</sub>O und Ti<sub>6</sub>O; bei der erstgenannten Phase handelt es sich wahrscheinlich um die sonst als Ti<sub>2</sub>O bezeichnete Kristallart. Darüber hinaus sind in neuerer Zeit weitere Vorschläge für das Ti—O-Zustandsdiagramm gemacht worden<sup>13</sup>.

Das Dreistoffsystem Ti—Fe—O war ebenfalls Gegenstand mehrerer Untersuchungen. Bereits *Rostoker*<sup>14</sup> fand in den Systemen Ti—Fe—O, Ti—Cr—O und Ti—Ni—O ternäre Phasen der Zusammensetzung Ti<sub>4</sub>M<sub>2</sub>O

<sup>1</sup> *R. J. van Thyne*, *H. D. Kessler* und *M. Hansen*, Trans. Amer. Soc. Metals **44**, 974 (1952).

<sup>2</sup> *E. Ence* und *H. Margolin*, J. Metals Trans. AIME **206**, 572 (1956).

<sup>3</sup> *F. Laves* und *H. J. Wallbaum*, Naturwiss. **27**, 674 (1939).

<sup>4</sup> *P. Duwez* und *J. L. Taylor*, J. Metals Trans. AIME **188**, 1173 (1950).

<sup>5</sup> *W. Rostoker*, J. Metals Trans. AIME **194**, 209 (1952).

<sup>6</sup> *W. Rostoker*, J. Metals **4**, 981 (1952).

<sup>7</sup> *E. Brandenberger* und *W. Epprecht*, in: Röntgenographische Chemie, Birkhäuser, Basel-Stuttgart (1960), S. 70.

<sup>8</sup> *P. G. Wahlbeck* und *P. W. Gilles*, J. Amer. Ceram. Soc. **49**, 180 (1966).

<sup>9</sup> *B. Holmberg*, Acta Chem. Scand. **16**, 1245 (1962).

<sup>10</sup> *S. Andersson*, *B. Collén*, *U. Kuylenstierna* und *A. Magnéli*, Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).

<sup>11</sup> *H. Nowotny* und *E. Dimakopoulou*, Mh. Chem. **90**, 620 (1959).

<sup>12</sup> *I. I. Kornilow* und *W. W. Glasowa*, J. neorg. Chim. **10**, 1660 (1965).

<sup>13</sup> Siehe z. B.: *M. D. Banus* und *T. B. Reed*, in: Chem. of extended Defects in non-metallic Solids; Scottsdale, Arizona, April 1969.

<sup>14</sup> *W. Rostoker*, J. Metals Trans. AIME **203**, 113 (1955).

bis  $Ti_3M_3O$  ( $M = Cr, Ni, Fe$ ). Nach *Nevitt*<sup>15, 16</sup> tritt  $Ti_4Fe_2O$  als ternäre Phase mit einem variablen Sauerstoffgehalt (4—14 At% O) auf. Das atomare Verhältnis Ti/Fe weicht danach von zwei nur wenig ab. Das ternäre Oxid  $Ti_4Fe_2O$  ist isotyp oder ganz eng verwandt mit den  $\eta$ -Carbiden. Auch wurde gezeigt, daß das metallische Wirtsgitter in den dazu analogen Suboxiden  $Ti_4Ni_2O$  oder  $Ti_4Co_2O$  für sich allein als  $Ti_2Ni$  und  $Ti_2Co$  zu existieren vermag<sup>16</sup>. In den letztgenannten Fällen bildet sich das komplexe Oxid als Mischphase aus der binären Metallphase, wobei sukzessive oktaedrische Lücken mit Sauerstoffatomen aufgefüllt werden. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, liegt nach *Nevitt*<sup>15</sup> der maximale Auffüllungsgrad einheitlich bei 14,3 At% Sauerstoff.

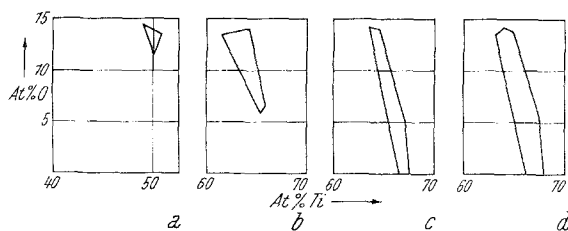


Abb. 1. Konzentrationsbereich des Sauerstoffes in den  $Ti_2Ni$ -Typ Phasen für die Systeme Ti—Mn—O (a), Ti—Fe—O (b), Ti—Co—O (c) und Ti—Ni—O (d), nach *Nevitt*<sup>15</sup>

Auf Grund von metallographischen und röntgenographischen Untersuchungen schließen *Ence* und *Margolin*<sup>2</sup> auf das Bestehen von zwei ternären Phasen: eine  $\gamma$ -Phase soll die Zusammensetzung  $Ti_6Fe_2O$  aufweisen, der als  $\varepsilon$ -Phase bezeichneten Kristallart die ungefähre Zusammensetzung  $Ti_4Fe_2O$  zukommen. Der Gitterparameter der  $\varepsilon$ -Phase, die offensichtlich wieder dem  $\eta$ -Carbid entspricht, soll mit steigendem Sauerstoffgehalt von 11,30 auf 11,18 Å sinken<sup>15, 16</sup>.

Weitere Arbeiten, welche das Teilgebiet  $FeO—Fe_2O_3—TiO_2$  betreffen, stammen von *Schmahl*, *Frisch* und *Hargarter*<sup>17</sup>, *Akimoto*, *Nagata* und *Katsura*<sup>18</sup> sowie von *Webster* und *Bright*<sup>19</sup>.

### Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Titan—Eisen—Sauerstoff-Legierungen dienten:

<sup>15</sup> M. V. *Nevitt*, in: P. A. *Beck*, Electronic Structure and Alloy Chem. of the Transition Elements, Wiley, New York-London. 1963.

<sup>16</sup> M. V. *Nevitt*, Trans. metallurg. Soc. AIME **218**, 327 (1960).

<sup>17</sup> N. G. *Schmahl*, B. *Frisch* und E. *Hargarter*, Z. anorg. allgem. Chem. **305**, 40 (1960).

<sup>18</sup> S. *Akimoto*, T. *Nagata* und T. *Katsura*, Nature [London] **179**, 37 (1957).

<sup>19</sup> A. H. *Webster* und N. F. H. *Bright*, J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 110 (1961).

Titanschwamm (mindestens 99,95% Ti; Johnson, Matthey & Co., Ltd., London),

Armco-Eisenpulver (99,9% Fe) und

Titandioxid (p. a., Merck; Anatas-Modifikation).

Die pulverförmigen Ausgangsstoffe wurden nach Vermischen entsprechender Mengen zu Tabletten verpreßt, die in einem Alsint-Tiegel unter Vakuum bzw. vermindertem Argondruck niedergeschmolzen wurden (Hochfrequenz-Ofen). Die so erhaltenen Reguli wurden in einem Röhrenofen bis zu 70 Stdn. bei 1000° C getempert und sodann in Wasser abgeschreckt. Die erschmolzenen Legierungen wurden metallographisch untersucht; von einem Teil derselben wurde der Gehalt an Eisen und Titan mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Gehalt an Sauerstoff mittels Vakuumheißextraktion bestimmt. Die Phasenanalyse erfolgte röntgenographisch durch Debye-Scherrer-Aufnahmen. Insgesamt wurden etwa 80 Proben verschiedener Zusammensetzung im Gebiete Fe—Ti—Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht. Um die Reproduzierbarkeit der Schmelzmethodik unter Beweis zu stellen, wurden Ansätze mehrfach wiederholt.

### Ergebnisse

Im Randsystem Ti—Fe wurden die Phasen TiFe (mit dem Gitterparameter  $a = 2,98_1 \text{ \AA}$ ) und TiFe<sub>2</sub> ( $a = 4,78_2$ ;  $c = 7,77_8 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1,62_6$ ) aufgefunden, im Einklang mit den Literaturangaben. Das Auftreten von TiFe in diesen Proben ist bereits ein sicherer Hinweis auf deren weitgehende Sauerstofffreiheit (s. w. u.).

Die von mehreren Autoren<sup>2-4</sup> beschriebene intermetallische Verbindung „Ti<sub>2</sub>Fe“ konnte in solchen Ti—Fe-Proben dagegen nicht nachgewiesen werden. Damit werden Befunde von *Rostoker*<sup>5</sup> und *Nevitt*<sup>15</sup> bestätigt. Eine Analogie zu den entsprechenden binären Ti—Ni- und Ti—Co-Verbindungen besteht demnach nicht. Praktisch sauerstofffreie Proben mit 60—70 At% Ti lassen unter den gewählten Versuchsbedingungen vielmehr stets ein Gemenge von TiFe und einem  $\beta$ -Ti-Mischkristall erkennen. Dieser Zustand entspricht einer Einfriertemperatur von etwa 800° C. Damit stimmt auch der errechnete Gitterparameter der  $\beta$ -Ti-Mischphase ( $a = 3,16_0 \text{ \AA}$ ) überein, entsprechend einer Löslichkeit von nicht ganz 20 At% Fe. Dieser Wert ist auch mit dem Zustandsdiagramm Ti—Fe vereinbar<sup>20</sup>.

Im Randsystem Ti—O wird der Bereich der  $\alpha$ -Ti-Phase bis nahe an 30 At% O erneut bestätigt. Der Verlauf der Gitterparameter der hexagonalen  $\alpha$ -Ti-Phase mit steigendem Sauerstoffgehalt ist in Abb. 2 dargestellt; die Aufweitung der Elementarzelle erfolgt vor allem in Richtung der  $c$ -Achse. Diese Ergebnisse bestätigen die Befunde von *Rostoker*<sup>6</sup>.

Im Gebiete der  $\alpha$ -Ti-Phase werden im Gefüge die gleichen sehr ausgeprägten Gleitlinien beobachtet, die nach *Kornilow* und *Glasova*<sup>12</sup> auf

<sup>20</sup> *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York 1958, S. 725.

Bildung einer Phase  $Ti_3O$  hinweisen. Dagegen ergaben sich keine Anzeichen für das Bestehen der ebenfalls von diesen Autoren<sup>12</sup> beschriebenen Phase  $Ti_6O$ , welche allerdings unterhalb  $800^\circ C$  existent sein soll.

Das ternäre System Ti—Fe—O ist vor allem durch das Auftreten eines komplexen Suboxides,  $Ti_4Fe_2O$ , charakterisiert. Diese Kristallart läßt sich homogen herstellen; für die angegebene Zusammensetzung beträgt der Gitterparameter  $a = 11,28_1 \text{ \AA}$  (Tab. 1). Das Zustandsgebiet weicht jedoch von den Angaben der oben zitierten Autoren<sup>2, 14, 15, 16</sup> etwas ab, was sowohl aus den röntgenographischen Ergebnissen als auch Gefügeuntersuchungen hervorgeht. Die ermittelten Gitterparameter liegen in Übereinstimmung mit *Ence* und *Margolin*<sup>2</sup> zwischen  $11,18$  und  $11,32 \text{ \AA}$ . Dabei kommen die niedrigen Werte der Fe-reichen Seite, die hohen der Ti-reichen Seite zu, was vom Standpunkte der Radien plausibel ist. Dagegen findet man keinen klaren Zusammenhang mit einem variablen Sauerstoffgehalt. Wenn man eine Reihe von untersuchten Proben herausgreift, sieht es tatsächlich so aus, als ob mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Gitterparameter abnehmen würde, entgegen jeder kristallchemischen Erwartung. Möglicherweise erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes (peritektische Reaktion) nur sehr langsam. Das Gefüge einer Legierung, die im wesentlichen große Kristalle des ternären Oxides neben geringen Anteilen TiO enthält, ist aus Abb. 3 zu ersehen. Im Gefüge einer Probe, welche der Zusammensetzung „ $Ti_3Fe_3O$ “ entspricht, erkennt man neben dem  $\eta$ -Oxid nur mehr sehr geringe Mengen an *Laves*-Phase und TiFe. Man kann daraus folgern, daß das  $\eta$ -Oxid bereits bei einem atomaren Verhältnis Ti/Fe von etwas höher als 1 vorliegt und bis nahe an  $Ti/Fe = 2$  reicht.

Die Kristallisation des  $\eta$ -Oxides erfolgt, wie schon bemerkt, peritektisch aus  $TiO + \text{Schmelze}$ . Abb. 4 zeigt primär erstarrte TiO-Dendriten, umgeben von peritektisch gebildetem  $\eta$ -Oxid.

Eine Parameteränderung der *Laves*-Phase  $TiFe_2$  konnte unter den vorliegenden Bedingungen im Dreistoff Ti—Fe—O nicht nachgewiesen werden. Nach höheren Sauerstoffgehalten zu findet man bereits die Bildung des Mischkristalles  $(Ti, Fe)_2O_3$ . Die Gitterparameter dieses Mischkristalles wurden etwa im Bereiche zwischen Fe und  $Ti_2O_3$  vermessen

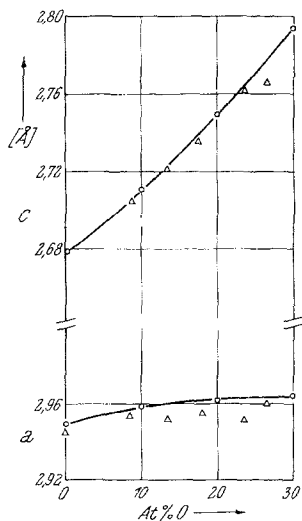


Abb. 2. Gitterparameter der  $\alpha$ -Ti-Phase [ $\text{\AA}$ ] in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt;  $\circ$  eigene Werte,  $\Delta$  Werte nach *Rostoker*<sup>6</sup>

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme der Phase  $Ti_4Fe_2O_3$ ;  $CuK_\alpha$ -Strahlung

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(422)	116,3	115,7	s
(511)	126,1	127,3	st
(333)			
(440)	149,4	150,2	ms
(600)	168,1	169,3	s
(442)			
(622)	205,5	206,1	s
(822)	336,2	336,4	st
(660)			
(751)	350,3	349,7	s
(555)			
(842)	393,2	393,5	ss
(933)	462,3	462,5	mst
(771)			
(755)			
(10, 22)			
(666)	504,4	504,4	ss
(12, 00)	672,5	671,8	s
(884)			
(12, 20)	686,5	686,5	s
(12, 22)	709,8	708,9	ss
(10, 64)			
(13, 11)	798,6	798,8	mst
(11, 71)			
(11, 55)			
(993)			

(Abb. 5) und ermöglichen eine Zuordnung bezüglich des Verhältnisses  $Ti/Fe$  in  $(Ti, Fe)_2O_3$ .

Der oxidische Anteil einer Probe mit 20  $Ti/55 Fe/25 O$  (At%) liegt ebenso wie bei den Proben:  $Fe/Ti/O = 50/15/35, 60/10/30, 65/10/25$  und  $55/10/35$  (At%) im Entmischungsgebiete der Schmelze, innerhalb dessen sich die sauerstoff- und titanfreie Eisenschmelze weitgehend von der oxidischen Schmelze trennt. Im oxidischen Anteil wurden, im Gegensatz zu *Evans* und *Sloman*<sup>22</sup>, welche die Desoxydation von Schmelzen mit Titan untersuchten, nicht nur  $Ti_2O_3$ , sondern auch Pseudobrookit,  $Fe_2TiO_5$ , gefunden. Die Gitterparameter von  $Fe_2TiO_5$  werden in Tab. 2 angeführt und mit Literaturangaben<sup>23</sup> verglichen. Die Unterschiede in den Parametern dürften in einer partiellen Substitution  $Fe^{III}/Ti^{III}$  zu suchen sein.

<sup>22</sup> *E. L. Evans* und *H. A. Sloman*, J. Iron Steel Inst. **174**, 318 (1953).

<sup>23</sup> *M. Hamelin*, Dissertation Universität Paris, 1959.

Die von *Ence* und *Margolin*<sup>2</sup> beschriebene  $\gamma$ -Phase konnte trotz Wärmebehandlung des entsprechenden Probeansatzes „Ti<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>O“ bei verschiedenen Temperaturen nicht aufgefunden werden. Proben dieser Zusammensetzung enthielten stets Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O und  $\alpha$ -Titan. Allerdings muß

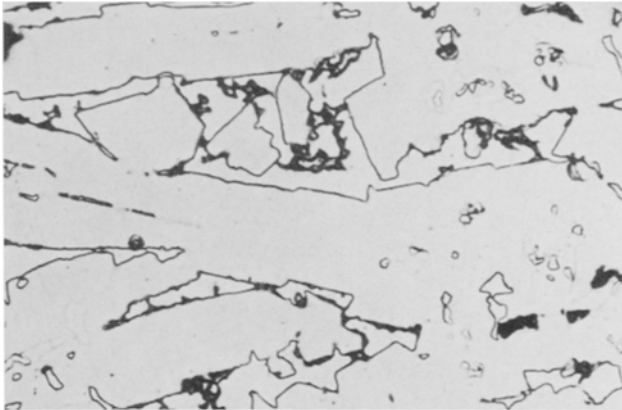


Abb. 3. Gefügeaufnahme einer Legierung der Zusammensetzung (in At%) 57 Ti, 28 Fe, 15 O: vorwiegend Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O; Vergr. 300fach

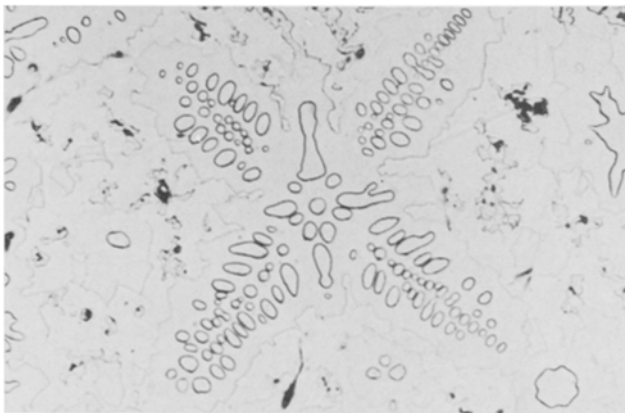


Abb. 4. Gefügeaufnahme einer Legierung der Zusammensetzung (in At%) 50 Ti, 15 Fe, 35 O: primär ausgeschiedene TiO-Dendriten, umgeben von  $\eta$ -Oxid; Vergr. 300fach

erwähnt werden, daß in Pulveraufnahmen solcher Legierungen zusätzliche Linien beobachtet werden, welche keiner der in diesem Gebiete auftretenden Phasen zugeordnet werden können. Diese zusätzlichen Linien stimmen aber auch nicht mit den für die erwähnte  $\gamma$ -Phase angegebenen Linien überein.

## Diskussion der Ergebnisse

Die Kenntnis über den Aufbau des Dreistoffsystems Ti—Fe—O ermöglicht unmittelbar die Bewertung von technischem Ferrotitan. So folgt, daß Ferrotitan mit 30 Gew. % Ti einer Legierung mit den Konsti-

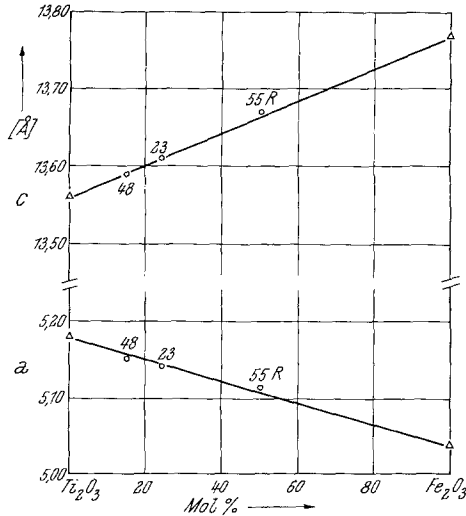


Abb. 5. Verlauf der Gitterparameter  $a$  und  $c$  [Å] des Mischkristalles  $(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ ;  $\circ$  eigene Werte, Probenbezeichnung nach O. Zemek, Dissertation Techn. Hochsch. Wien, 1967.  $\triangle$  Literaturwerte<sup>21</sup>

Tabelle 2. Gitterparameter [Å] und Zellvolumen [Å<sup>3</sup>] von Pseudobrookit

	$a$	$b$	$c$	$V$
Oxidischer Anteil der Probe mit 50 Fe/15 Ti/35O	9,78	3,74	9,92	362,9
Oxidischer Anteil der Probe mit 65 Fe/10 Ti/25O	9,79	3,74	9,98	365,4
TiFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nach Hamelin <sup>23</sup>	9,70	3,72	9,93	358,3

tuenten  $\alpha$ -Fe, TiFe<sub>2</sub> und TiO entspricht, woraus sich weiter ergibt, daß der vorhandene Sauerstoff in Form von TiO vorliegt.

Für Ferrotitan mit 40 Gew. % Ti ist die Lage im Bereiche mit TiFe<sub>2</sub>, TiFe und  $\gamma$ -Oxid charakteristisch, d. h., daß in diesem Falle der Sauerstoff im  $\gamma$ -Oxid gebunden ist. Das als Ferrotitan mit 70 Gew. % Ti erzeugte

<sup>21</sup> R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. II, Interscience, New York, 1948—1960.



Produkt schließlich befindet sich in einem Gebiete, in dem die Konstituenten TiFe,  $\beta$ -Ti und  $\eta$ -Oxid auftreten; somit ist der Sauerstoff auch hier im wesentlichen in Form des  $\eta$ -Oxides gebunden. Der Aufbau der technischen Legierungen läßt sich hinsichtlich dieser Zuordnung eindeutig durch röntgenographische Aufnahmen bestätigen. Da sich TiO und das  $\eta$ -Oxid als sehr stabile Verbindungen erweisen, ist die Entfernung des Sauerstoffes aus den Ferrotitanlegierungen außerordentlich schwierig.

Ein Vergleich des Dreistoffes Ti—Fe—O mit den analogen Systemen V—Fe—O und Cr—Fe—O ist nur in beschränktem Umfange möglich. *Jäger, Rahmel* und *Korn*<sup>24</sup> geben einen kurzen Überblick, doch befassen sich die meisten Arbeiten mit dem Eisen—Vanadin-Spinell. Mischkristalle werden in den Schnitten: VO—FeO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie in der V,Fe-Spinellphase beobachtet<sup>25, 26</sup>.

Die Phasenverhältnisse im System Cr—Fe—O wurden von *Seybolt*<sup>27</sup> studiert. Das Zustandsdiagramm ist durch drei 3-Phasenfelder gekennzeichnet:  $\alpha$ -Fe + FeO + FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Spinell);  $\alpha$ -Fe +  $\gamma$ -Fe + Spinellphase und Spinellphase +  $\alpha$ -Fe + (Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischkristalle. Danach scheinen in den Systemen V—Fe—O und Cr—Fe—O keine  $\eta$ -Oxide aufzutreten.

<sup>24</sup> *W. Jäger, A. Rahmel* und *R. Korn*, Arch. Eisenhüttenwes. **34**, 291 (1963).

<sup>25</sup> *D. E. Cox, W. J. Takei, R. C. Miller* und *G. Shirane*, J. Physics Chem. Solids **23**, 863 (1962).

<sup>26</sup> *A. Wold, D. Rogers, R. J. Arnott* und *N. Menyuk*, J. appl. Physics, Suppl. **33**, 1208 (1962).

<sup>27</sup> *A. U. Seybolt*, Gen. Electric Comp., Res. Lab., Report 59-RL-2265 M (1959).