

# Optimizacija modifikacije nekovinskih vključkov v jeklih obdelanih s Ca

## Optimization of the Modification of Nonmetallic Inclusions in Steel with CaSi Wire Injection

F. Tehovnik, B. Koroušič, V. Prešern, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

*V članku izhajamo iz binarnega sistema CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, v katerem so razvidne velike razlike v temperaturah tališč posameznih faz. Pri temperaturah obdelave tekočega jekla s kalcijem med 1550° C in 1650° C je tekoča le faza v območju 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Za študij obnašanja kalcija in njegovega vpliva na reakcije v jeklu smo podali odvisnost med kalcijem, kisikom oziroma aluminijem in po drugi strani tudi žveplom ter ravnotežjem s posameznimi fazami v sistemu CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Termodinamične zakonitosti smo aplicirali na praktične izkušnje, kjer smo po dezoksidaciji z aluminijem in potrebni homogenizaciji izmerili aktivnost kisika in temperaturo taline jekla in nato jeklo obdelali z zlitino CaSi z metodo streljanja. S tem smo dejansko omogočili izračun oziroma kontrolo uspešnosti modifikacije.*

*In this paper we start from the binary system CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, where we can see big differences between temperatures of the melting points of phases. By temperatures, where we treat steel with calcium, is 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the only liquid phase, these temperatures are between 1550° C and 1650° C. For the study of the behaviour of calcium and its influence on the reactions in steel, we presented the relations between calcium, oxygen and aluminium and on the other side also sulphur and the equilibrium with phases in system CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Thermodynamic relations are applied on practical experiences, where we measured the oxygen activity after dezoxidation with aluminium and necessary homogenization and then treated steel with shooting of CaSi alloy. With this procedure we enabled the control of the efficiency of the modification.*

### 1 Uvod

Razmišljanja o modifikaciji nekovinskih vključkov s kalcijevimi zlitinami bomo skušali aplicirati s praktičnimi izkušnjami in rezultati na nekaterih konstrukcijskih jeklih, kjer je streljanje oplaščene žice s CaSi skoraj neizogibno. Problem je vedno zagotoviti optimalno količino kalcija za konstantne in reproduktivne pogoje za uspešen potek modifikacije, ker se v jeklu, ki vsebuje preveč kalcija tvorijo CaO vključki z višjim tališčem, pri prenizkih vsebnostih kalcija pa ne pride do zadostne modifikacije trdnih aluminatnih vključkov v tekoče kompleksne kalcij-aluminatne vključke.

### 2 Osnovni termodinamični podatki

Pri analizi vključkov v sistemu CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v jeklih pomirjenih z aluminijem in kasneje v jeklih obdelanih s kalcijem, smo izhajali iz predpostavke, da je cilj dobiti tekoče kompleksne vključke dikalcijevega aluminata, oziroma zagotoviti sestavo teh vključkov v območju tekočih modificiranih vključkov. Cilj je zagotoviti kontrolo dezoksidacije s sistemom, v katerem lahko analizo tekočega jekla primerjamo z odgovarjajočim ravnotežjem sestave vključkov in pri tem uporabimo še merjenje temperature in podatke o aktivnosti kisika. S pomočjo ustreznih termodinamičnih predpostavk (aktivnosti CaO oz. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) lahko na ta način vpeljemo kontrolo predhodne dezoksidacije z aluminijem in kasnejšo obdelavo s kalcijem.

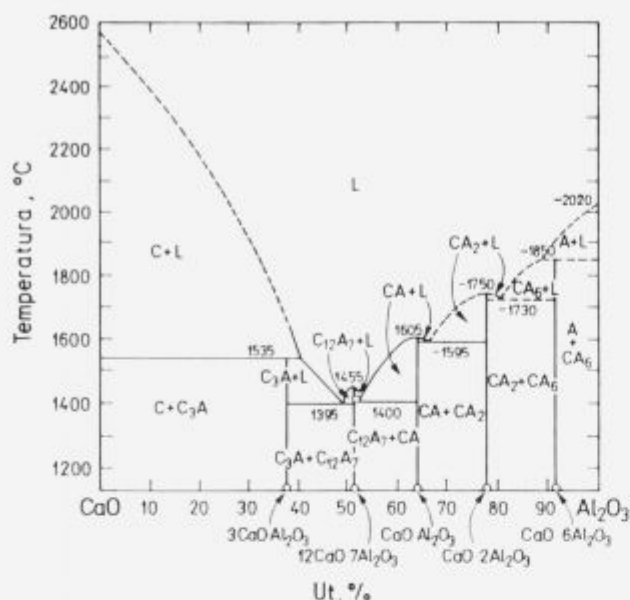
Izhajamo iz binarnega sistema CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki je prikazan na sliki 1 in je v literaturi dobro poznan in podrobno opisan<sup>1</sup>.

Iz slike 1 so razvidne velike razlike v temperaturah tališč posameznih faz in pri temperaturah obdelave tekočega jekla s kalcijem med 1550° C in 1650° C je tekoča le faza 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pred dodatkom kalcija imamo v jeklu, pravilno pomirjenem z Al prisotne le trdne vključke Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in z dodajanjem kalcija se pričnejo tvoriti nove faze. Za vsako od vmesnih faz po sistemu CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so značilne različne, a v medsebojni odvisnosti različne aktivnosti CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki so podane v tabeli 1.

**Tabela 1.** Aktivnosti CaO in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za posamezna področja v binarnem sistemu CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ravnotežje na fazni meji	$a_{CaO}$	$a_{Al_2O_3}$
C/L	1.000	0.017
12C · 7A	0.34	0.064
L/C · A	0.150	0.275
C · A/C · 2A	0.100	0.414
C <sup>2</sup> A/C · 6A	0.043	0.631
C · 6A/A	0.003	1.000



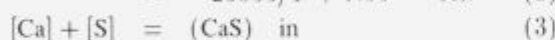
Slika 1. Binarni sistem CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figure 1. Binary system CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Za študij obnašanja kalcija in njegovega vpliva na reakcije v jeklu je potrebno poznati odvisnost med kalcijem, kisikom oziroma aluminijem in po drugi strani žveplom ter ravnotežjem s posameznimi fazami v sistemu CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Če vemo, da igra odločilno vlogo pri teh reakcijah le kalcij raztopljen v jeklu, upoštevamo enačbe:



$$\lg K_{CaO} = \lg(a_O \cdot a_{Ca} / a_{CaO}) = -25655/T + 7.65 \quad \text{ref.}^2 \quad (2)$$



$$\lg K_{CaS} = \lg(a_S \cdot a_{Ca} / a_{CaS}) = -28300/T + 10.11 \quad \text{ref.}^2 \quad (4)$$

Potrební kisik za reakcijo (1) je lahko v obliki raztopljenega kisika v jeklu ali vezan na razne okside. V jeklih pomirjenih z aluminijem je vsebnost kisika pred obdelavo s kalcijem določena z odvisnostjo:



$$\lg K_{Al_2O_3} = \lg(a_O^3 \cdot a_{Al}^2 / a_{Al_2O_3}) = 61304/T - 20.37 \quad \text{ref.}^3 \quad (6)$$

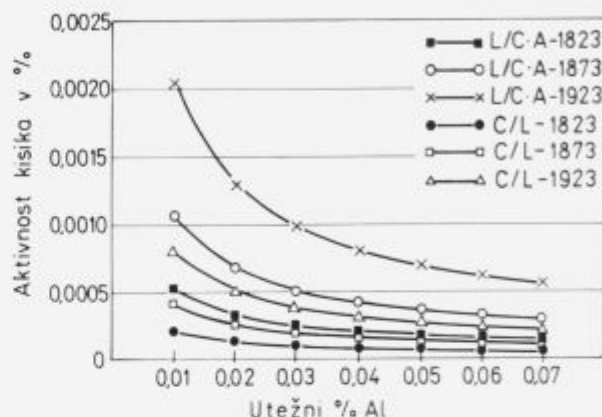
pri čemer je

$$\lg a_O = -\frac{1}{3} \left( \lg a_{Al_2O_3} - 2 \lg a_{Al} - \frac{61304}{T} + 20.37 \right) \quad (7)$$

## 2.1 Aplikacija aktivnosti CaO in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v Fe – Al – Ca – O – S sistem

Medsebojne odvisnosti vsebnosti oz. aktivnosti kisika in vsebnosti oz. aktivnosti aluminija v jeklu so določevali po enačbah (5) in (6)<sup>4</sup>. Če v te odvisnosti sedaj apliciramo različne aktivnosti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za posamezna fazna ravnotežja

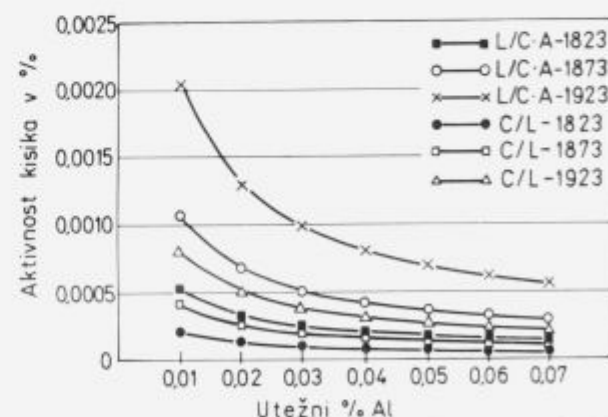
iz sistema CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki so podana v tabeli 1, dobimo za temperature 1600°C (1873 K), odvisnosti grafično predstavljene na sliki 2. Krivulje predstavljajo ravnotežja Al – O na fazni meji za posamezna področja. Območje tekočih vključkov je med krivuljama, ki označujeta ravnotežji med C/L in L/CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Slika 2. Ravnotežje Al – O pri 1600°C na fazni meji za posamezna področja.

Figure 2. Equilibrium Al – O at 1600°C on phase border for different regions.

Pri aktivnosti aluminija 0.02% dobimo tekoče vključke pri 1600°C med 2.6 in 6.7 ppm aktivnosti kisika. Jasno je, da pri nižjih temperaturah dobimo tekoče vključke pri ustrezno nižjih območjih aktivnosti kisika in pri višjih temperaturah pri ustrezno višjih območjih aktivnosti kisika. Gre torej za dejstvo, da lahko pri določeni vsebnosti aluminija v jeklu dobimo oz. ustvarimo z obdelavo s kalcijem pogoje za tekoče vključke le pri zelo definiranim območju aktivnosti kisika. Po drugi strani pa je za območje tekočih vključkov jasen izreden vpliv temperature, kar vidimo na sliki 3.



Slika 3. Vpliv različnih temperatur na ravnotežje Al – O za območje tekočih vključkov.

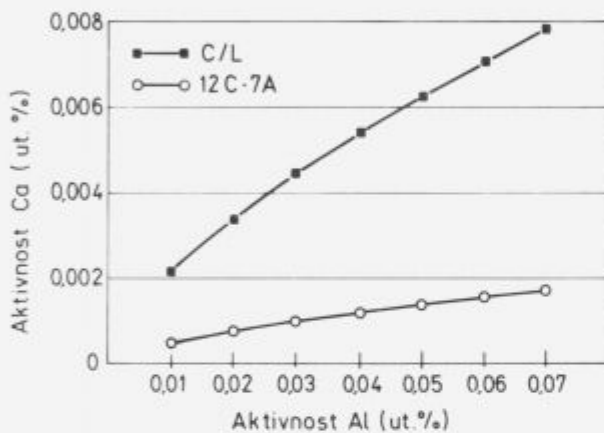
Figure 3. The effect of different temperatures on the equilibrium Al – O for a region of liquid inclusions.

Z združenjem enačb (1) in (5) lahko izračunamo kalcij-

jevo aktivnost v Fe – Al – Ca sistemu in sicer:

$$\lg a_{Ca} = \left( 2 \lg a_{Al} + 2 \lg a_{O} + \lg a_{CaO} - \lg a_{Al_2O_3} + \frac{35649}{T} - 12.72 \right) \quad (8)$$

Odvisnost med aktivnostjo aluminija in kalcija v jeklih prikazujemo na sliki 4. Povezava je izdelana s pomočjo odvisnosti kisika z aluminijem (enačba 5) in kisika s kalcijem (enačba 1). Ravnotežje prikazujemo na fazni meji CaO/L in za tekoči vključek sestave 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Razvidno je, da potrebujejo za modifikacijo čistih aluminatnih vključkov do optimalne sestave 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorazmerno majhne količine kalcija, da potrebujejo pri višjih temperaturah večje vsebnosti kalcija, da pa tudi v primeru večjih količin kalcija še vedno ostajamo v tekočem območju.



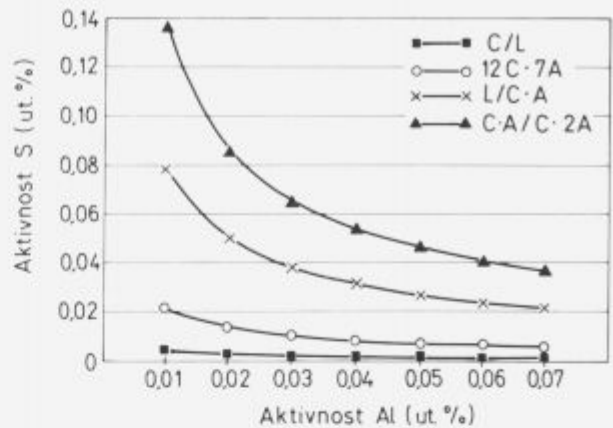
Slika 4. Ravnotežje Al – O – Ca pri 1600°C na fazni meji CaO/L in 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figure 4. Equilibrium Al – O – Ca at 1600°C on a phase border CaO/L and 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Jeklo obdelano s kalcijem vsebuje več ali manj žvepla. Reakcija med žveplom in kalcijem je zelo intenzivna in zato moramo upoštevati v sistemu Ca – Al – O – Fe še žveplo. S kombinirano enačbo (1), (3) in (5) lahko določimo aktivnost žvepla,

$$\lg a_s = (-2 \lg a_O - 2 \lg a_{Al} - \lg a_{CaO} + \lg a_{CaS} + \lg a_{Al_2O_3} - 63949/T + 22.83), \quad (9)$$

pri čemer privzamemo, da je aktivnost CaS = 1. Iz diagrama na sliki 5 je razvidno, da pri določeni vsebnosti aluminija v jeklu in konstantni temperaturi obstaja neka minimalna in maksimalna vsebnost žvepla v območju tekočih kompleksnih vključkov med faznima mejama CaO/L in L/CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Iz slike je razvidna minimalna potrebna količina žvepla, da pride do izločanja kalcijevega sulfida istočasno z odgovarjajočimi fazami kalcijevih aluminatov. Izločanje čistega kalcijevega sulfida preprečimo v jeklih, ki jih obdelujemo s kalcijem tudi v talinah s sorazmerno visokimi vsebnostmi žvepla, če je zadosti majhna vsebnost topnega aluminija in če je količina dodanega kalcija takšna, da pride do tvorbe tekočih aluminatnih vključkov.



Slika 5. Ravnotežje Al – O – Ca – S pri 1600°C za območje tekočih vključkov.

Figure 5. Equilibrium Al – O – Ca – S at 1600°C for a region of liquid inclusions.

### 3 Praktične izkušnje pri uporabi teoretičnega termodinamičnega modela

Prikazali bomo primere uporabe modela, kjer smo po dezoksidaciji z aluminijem in potrebni homogenizaciji izmerili aktivnost kisika in temperaturo taline jekla in nadalje jeklo obdelali z zlitino CaSi z metodo streljanja. Primeri zasledovanih sarž so podani v tabeli 2.

Za oceno tehnologije kontrole kisika in aluminija pri izdelavi jekel v Železarni Štore smo izdelali številne meritve s kisikovo sondo pred obdelavo jekla s kalcijem. Treba je poudariti, da je metoda streljanja prinesla številne spremembe, ki se kažejo predvsem v načinu preddezoksidacije jekla, ker lahko korekturo aluminija izvršimo tik pred obdelavo s CaSi z Al-žico. To pa nam omogočajo edino meritve aktivnega kisika s kisikovo sondo, ki smo jih izvršili s kisikovo sondo FOX-FT05 firme Ferrotron.

Slika 6 predstavlja matematično relacijo, ki je ena od približkov pri uporabi patrone CELOX za izračunavanje aktivnosti kisika iz izmerjenih vrednosti EMK in povprečne temperature 1625°C pred obdelavo s CaSi z vnešenimi vrednostmi aktivnega kisika pri posameznih saržah. Matematična relacija za sondo CELOX je podana s sledečo enačbo<sup>6</sup>:

$$\begin{aligned} \lg a_{O(ppm)} &= (1.36 + 0.0059E(\text{mV}) + 0.54(t^\circ - 1550) + \\ &+ 2 \cdot 10^{-4} E(\text{mV})(t^\circ - 1550)), \end{aligned} \quad (10)$$

pri čemer je:

$E$  elektromotorska napetost v mV  
 $t^\circ$  temp. v °C

Slika 7 prikazuje vrednosti aktivnega kisika, ki smo jih izmerili pri posameznih saržah po streljanju CaSi v talino jekla (povprečna temperatura meritev je 1867 K) v primerjavi z ravnotežjem aluminij-kisik za območje "tekočega okna" C/L in L/C · A. Praktično vse sarže se nahajajo v območju tekočnosti nekovinskih vključkov. Vendar nadaljna analiza livnosti na kontinuirni napravi kaže, da je pri posameznih saržah prišlo do mašenja izlivka iz livne ponovce. Zaradi tega so bodisi, zaprli eno žilo, ker je

Tabela 2. Pregled zasledovanih šarž v Železami Štore.

Štev. šarže Žel. Štore	Kvaliteta	Kemijska analiza izdelanega jekla										
		C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Al (%)		
12512	Č.1221	0.14	0.22	0.51	0.015	0.017	0.11	0.11	0.02	0.009		
12513	Č.1221	0.16	0.22	0.59	0.012	0.012	0.12	0.13	0.03	0.014		
23822	Č.1221	0.12	0.2	0.53	0.015	0.004	0.12	0.09	0.02	0.025		
23936	Č.4835	0.31	0.3	0.49	0.014	0.004	0.49	0.12	0.02	0.02		
23938	Č.4835	0.34	0.23	0.56	0.016	0.009	0.53	0.14	0.03	0.017		
23942	Č.4835	0.33	0.3	0.56	0.013	0.005	0.44	0.13	0.03	0.032		
23943	Č.4835	0.32	0.3	0.51	0.016	0.007	0.54	0.09	0.02	0.036		
13293	Č.0562	0.18	0.37	1.34	0.014	0.008	0.14	0.15	0.03	0.036		
13298	Č.0562	S	0.2	0.38	1.23	0.011	0.029	0.14	0.11	0.02	0.035	
24738	Č.0562		0.19	0.4	1.22	0.016	0.01	0.17	0.16	0.02	0.034	
13294	Č.1731		0.61	0.37	0.63	0.005	0.007	0.15	0.13	0.03	0.03	×
13295	Č.1531		0.46	0.33	0.58	0.007	0.022	0.14	0.12	0.02	0.034	×
13299	Č.1531		0.48	0.35	0.69	0.013	0.008	0.16	0.16	0.03	0.025	
13317	Č.1531	S	0.4	0.28	0.67	0.013	0.014	0.13	0.1	0.02	0.017	
13323	Č.1531		0.48	0.31	0.7	0.02	0.007	0.23	0.12	0.02	0.018	
24734	Č.1531	S	0.45	0.37	0.56	0.005	0.029	0.16	0.12	0.02	0.038	×
24739	Č.1531		0.44	0.3	0.62	0.009	0.007	0.15	0.14	0.03	0.022	
24745	Č.1531		0.45	0.33	0.56	0.008	0.007	0.18	0.15	0.03	0.029	
24761	Č.1531		0.45	0.3	0.58	0.013	0.013	0.16	0.11	0.02	0.043	
24767	Č.1531		0.44	0.31	0.63	0.009	0.006	0.16	0.11	0.02	0.032	
24774	Č.1531		0.45	0.31	0.66	0.007	0.027	0.15	0.12	0.04	0.028	×
24780	Č.1531		0.48	0.21	0.59	0.012	0.01	0.16	0.14	0.02	0.027	
24782	Č.1531	S	0.48	0.3	0.65	0.009	0.024	0.1	0.08	0.02	0.031	×
13313	Č.1431		0.33	0.34	0.59	0.009	0.006	0.19	0.17	0.03	0.032	
24755	Č.1431		0.37	0.32	0.59	0.01	0.009	0.17	0.13	0.03	0.034	
24756	Č.1431	S	0.34	0.26	0.65	0.017	0.024	0.15	0.12	0.02	0.024	
13333	Č.4320	S	0.15	0.29	1.04	0.012	0.034	0.89	0.14	0.02	0.034	×
13338	Č.1221		0.15	0.21	0.7	0.012	0.008	0.14	0.15	0.03	0.014	
24799	Č.0551		0.22	0.42	1.09	0.017	0.007	0.13	0.11	0.02	0.012	

bil dotok taline prenizek ali celo naprej vlivali brez zaščite curka.

Dodatek CaSi z metodo streljanja je bil med 0.4 in 0.5 kg/t jekla. Na podlagi praktičnih rezultatov je izkoristek<sup>6</sup> pri dodajanju CaSi med 15% in 25%, upošteva le kalcij topen v jeklu in v obliki vključkov, ki ostanejo v jeklu. Pomembna je predvsem tista količina kalcija, ki je potrebna za modifikacijo aluminatnih vključkov v jeklu pomirjenem z aluminijem. Količino tega kalcija določimo s pomočjo analize netopnega aluminija v jeklu, kjer so razlike med skupnim in topnim aluminijem med 20 in 50 ppm. Izračun za vsebnost netopnega aluminija 40 ppm kaže, da potrebujemo za modifikacijo 0.02 kg Ca/t oziroma 0.07 kg CaSi/t jekla. Mašenje izlivka pri nekaterih šaržah je verjetno posledica sekundarnih reakcij med jeklom in obzidavo, predvsem pa je verjetno posledica reoksidacije curka jekla zaradi nasesavanja zraka v izlivek livne ponovce. Lahko pa rečemo, kar je razvidno iz tabele 2 (označeno z ×), da je prišlo do mašenja izlivka predvsem pri šaržah, ki so imele sorazmerno višje vsebnosti aluminija ob istočasni visoki končni vsebnosti žvepla (jekla z garantiranim žveplom).

Žveplo so streljali po dodatku CaSi v jeklo. Sklepamo o prebitni količini kalcija.

Prikazali bomo primer uporabe modela, kjer smo po dezoksidaciji z aluminijem izmerili aktivnost kisika in temperaturo na primer za šaržo 12512 in kvaliteto Č.1221 s končno sestavo jekla: C-0.144, Si-0.22, Mn-0.51, P-0.015, S-0.017, Cr-0.11, Ni-0.11, Mo-0.02, Al-0.009.

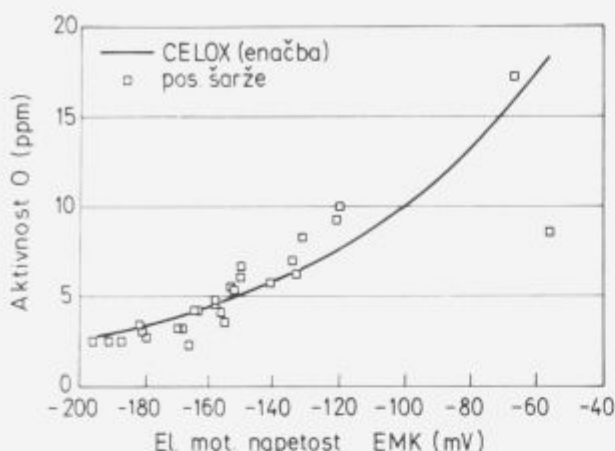
$$a_{\text{O}} = 17.2 \text{ ppm oz. } 0.00172\%$$

$$T = 1637^{\circ}\text{C} = 1910 \text{ K}$$

S predpostavko, da je kisik v jeklu po dezoksidaciji z aluminijem in pred dodatkom kalcija vezan samo na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z aktivnostjo  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ , izračunamo ravnotežno aktivnost aluminija iz enačbe (6) in dobimo, da je  $a_{[\text{Al}]} = 0.0192\%$ .

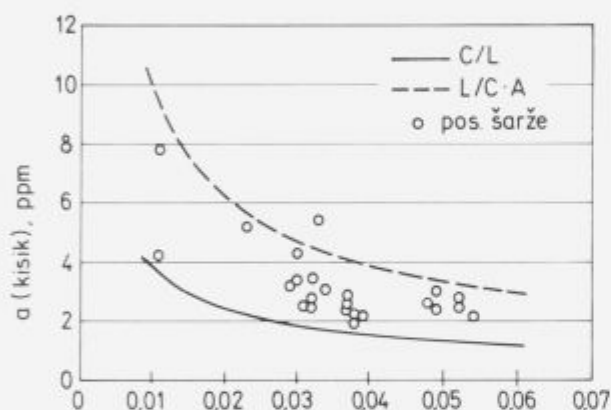
Spodnjo in zgornjo vrednost aktivnosti kisika na mejah "tekočega okna" za to vrednost aluminija pa lahko izračunamo po enačbi (7) in dobimo (slika 8):

- fazna meja C/L  
 $(a_{\text{CaO}} = 1; a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.017) \rightarrow a_{[\text{O}]} = 4.4 \text{ ppm}$



Slika 6. Matematična relacija CELOX-patrone v primerjavi s praktičnimi meritvami aktivnosti kisika.

Figure 6. Mathematical relation of the CELOX apparatus in comparison with the practical measurements of the oxygen activity.



Slika 7. Vrednosti aktivnega kisika v primerjavi z ravnotežjem aluminij-kisik za območje tekočega okna.

Figure 7. The values of the active oxygen in comparison with the equilibrium values aluminium-oxygen for the liquid window.

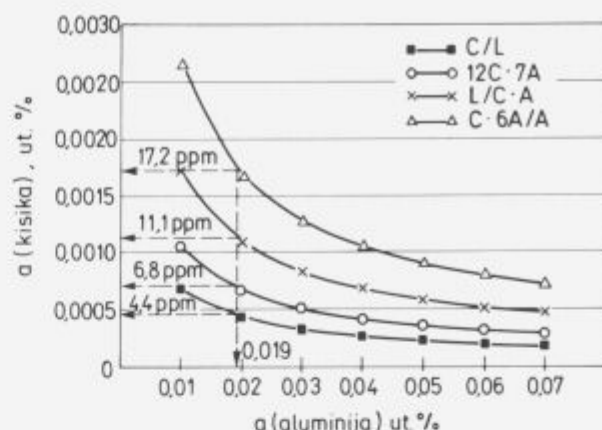
- fazna meja  $12C \cdot 7A$   
( $a_{CaO} = 0.34$ ;  $a_{Al_2O_3} = 0.064$ )  $\longrightarrow$   $a_{[O]} = 6.8$  ppm
- fazna meja  $L/C \cdot A$   
( $a_{CaO} = 0.15$ ;  $a_{Al_2O_3} = 0.275$ )  $\longrightarrow$   $a_{[O]} = 11.1$  ppm

Izračun potrebne količine kalcija za pretvorbo dane količine topnega aluminija v tekoče kompleksne vključke izdelamo s predpostavko, da gre za pretvorbo čistega  $Al_2O_3$  v kompleksni vključek  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  (z  $a_{CaO} = 0.34$  in  $a_{Al_2O_3} = 0.064$ ) po enačbi (8) in dobimo potrebno ravnotežno aktivnost kalcija za modifikacijo v  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  (slika 9)

$$a_{[Ca]} = 7.9 \text{ ppm.}$$

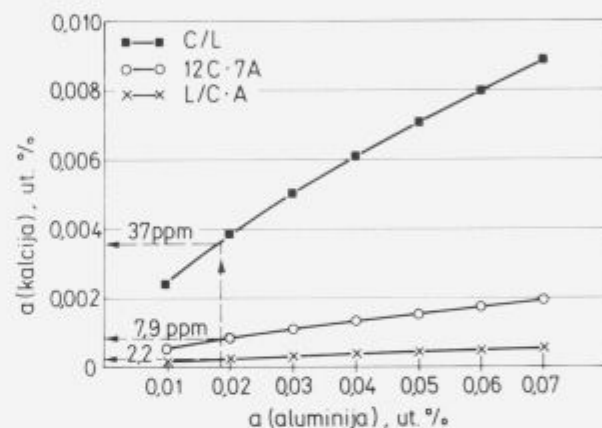
Ravnotežni vsebnosti kalcija na obeh straneh "tekočega okna" izračunamo po isti enačbi in dobimo:

$$a_{[Ca]} \text{ (pri ravnotežju } C/L) = 37 \text{ ppm}$$



Slika 8. Al - O ravnotežje pri 1637°C in  $a_{[Al]} = 17.2$  ppm.

Figure 8. Al - O equilibrium at 1637°C and  $a_{[Al]} = 17.2$  ppm.



Slika 9. Al - O - Ca ravnotežje pri 1637°C in  $a_{[Al]} = 17.2$  ppm in  $a_{[Al]} = 0.0192\%$ .

Figure 9. Al - O - Ca equilibrium at 1637°C and  $a_{[Al]} = 17.2$  ppm and  $a_{[Al]} = 0.0192\%$ .

$$a_{[Ca]} \text{ (pri ravnotežju } L/C \cdot A) = 2.2 \text{ ppm.}$$

Izračunamo lahko tudi ravnotežne vsebnosti žvepla, ko se prične tvoriti trdni CaS.

Uporabimo enačbo:

$$a_{[S]} = 10^{(-28300/T + 10.11 - \lg a_{[Ca]} + \lg a_{(CaS)})}$$

pri čemer je  $a_{CaS} = 1$  in dobimo (slika 10):  
pri modifikaciji v

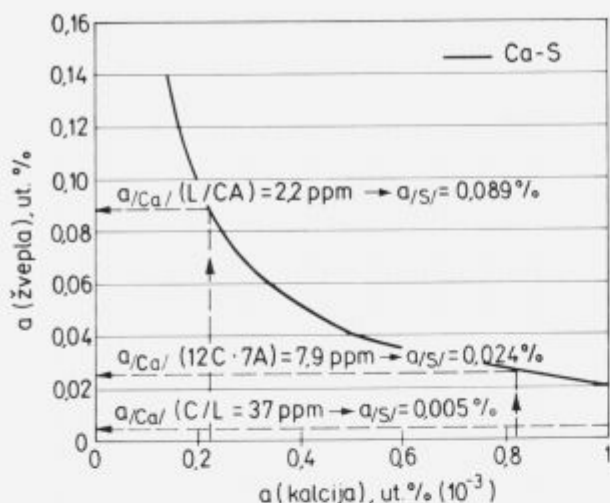
$$12CaO \cdot 7Al_2O_3 \longrightarrow a_{[S]} = 0.0244\%$$

na fazni meji  $C/L$

$$\text{(pri } a_{[Ca]} = 37 \text{ ppm)} \longrightarrow a_{[S]} = 0.005\%$$

na fazni meji  $L/C \cdot A$

$$\text{(pri } a_{[Ca]} = 2.2 \text{ ppm)} \longrightarrow a_{[S]} = 0.089\%.$$



Slika 10. Ca - s ravnotežje pri 1637°C.

Figure 10. Ca - s equilibrium at 1637°C.

#### 4 Zaključki

- Meritev aktivnosti in temperature pred obdelavo jekla s kalcijem dejansko omogoča kompletan izračun oz. kontrolo uspešnosti modifikacije;
- najprej določimo meje oziroma aktivnosti kisika t.im. "tekočega okna", kjer nastopajo le tekoči modificirani vključki in s kontrolo oziroma meritvijo aktivnosti kisika po obdelavi jekla s kalcijem lahko takoj ugotovimo, ali smo zagotovili pretvorbo vključkov v tekoče področje, ali pa smo nekje v področju trdnih nepravilno modificiranih vključkov;
- potrebno količino kalcija določimo s predpostavko, da dobimo optimalne modificirane vključke sestave  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ , hkrati pa lahko izračunamo tudi mejne količine na faznih mejah "tekočega žepa";
- izračunanim vsebnostim kalcija določimo ravnotežne vsebnosti žvepla za tvorbo neželenega trdnega CaS— pri tem pa smo ugotovili, da predstavljajo višje vsebnosti žvepla v jeklu precejšnje omejitve za dovoljeno količino kalcija. Tako lahko v danem primeru optimalne aktivnosti kalcija 7.9 ppm že pri vsebnosti žvepla nad 0.024% pričakujemo tvorbo CaS.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> Schlackenatlas, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen m.b.h., Dusseldorf, 1981
- <sup>2</sup> Gatellier C., H.Gaye, M. Nadit: Prevision of inclusions composition in calcium treated steel, International Calcium Treatment Symposium, 30 June 1988, University of Strathclyde, Glasgow, Paper 2.
- <sup>3</sup> M. Joyant, C. Gatellier: Influence d'une addition de calcium ou de magnesium sur la solubilité de l'oxygene et du soufre dans l'acier liquide, JRSID-PCM-RE 1108, Mai 1984
- <sup>4</sup> V. Prešern: Določevanje optimalne vsebnosti kalcija v jeklu, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, december 1990
- <sup>5</sup> B. Koroušič, A. Šteblaj, H. Ploštajner, F. Tehovnik: Uporaba stroja za streljanje Al žice v jeklo, I. del, Določanje algoritma za kontrolo vrednosti Al s kisikovo sondo, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, december 1988
- <sup>6</sup> V. Prešern: Termodinamični in kinetični pogoji reakcij v talini pri postopkih ponovne metalurgije, II. del, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, 1988