

Vpliv dodatka kalcija na topnost nekaterih nekovinskih oligoelementov v tekočem jeklu

C. Gatellier,* M. Devaux,* M. Olette*

Pri proizvodnji jekla v konvertorju ali elektropeči vsebuje tekoče jeklo ob koncu rafinacije večje ali manjše količine kovinskih elementov (O, S, N, P itd.), odvisno od načina dela in kvalitete vložka. Ti elementi pridejo v glavnem iz surovega železa ali starega železa in iz reakcij s plini iz okolice. Topnost vseh teh elementov v strjenem jeklu je v večini primerov zelo majhna, zato se med strjevanjem tvorijo izločki ali plini, ki lahko vplivajo na spremembo določenih fizikalnih in mehanskih karakteristik izdelanega jekla.

Izmed mnogih proizvodov, ki jih uporabljajo jeklarji za delno ali popolno odstranitev omenjenih kovinskih oligoelementov iz tekočega jekla in za kontroliranje sestave in morfologije vključkov, so, kaže, najbolj zanimive zlitine na osnovi kalcija. To dokazujejo tudi številne raziskave v preteklem obdobju^{2, 3, 4, 7, 16}. Kalcij tvori pri visokih temperaturah z večino omenjenih elementov stabilne spojine. Na drugi strani pa se kalcij, ki ne reagira, zelo lahko odstranjuje kot plin, ker ima pri visokih temperaturah visok parni tlak ($P_{Ca} = 1,8$ bar pri 1600°C) in zelo majhno topnost v tekočem jeklu ($[2Ca]_{Fe} = 0,032\%$ pri 1600°C , pri $P_{Ca} = 1,8$ bar) in končno so vsebnosti rezidualnih količin tega elementa tako nizke, da ne morejo vplivati na lastnosti in obnašanje jekla pri nadaljnji predelavi. V poročilu navajamo nekatere rezultate o vplivu dodatka kalcija na topnost osnovnih kovinskih oligoelementov v jeklu (kisik, žveplo, fosfor itd.) s poudarkom na možnostih za odstranitev elementov fosforjeve skupine.

I. REAKCIJE S KISIKOM

Kalcij ima med elementi, primernimi za uporabo v metalurgiji, največjo afineteto do kisika ($a_{Ca \cdot a_O} = 6,2 \cdot 10^{-11}$ pri 1600°C), večjo od alumi-

Influence d'une addition de calcium sur la solubilité de certains oligo — éléments non métalliques dans l'acier liquide

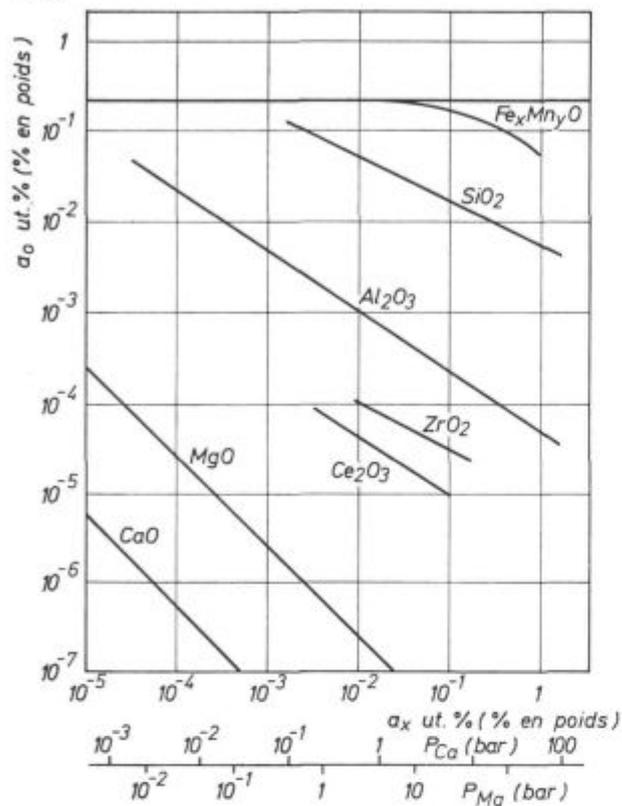
L'acier liquide en fin d'affinage au convertisseur ou au four électrique contient en quantité plus ou moins importante, suivant le mode d'élaboration et la qualité des matières premières utilisées au cours de cette élaboration, divers éléments non métalliques (O, S, N, P...). Ils proviennent essentiellement de la fonte et des ferrailles ou des réactions avec l'environnement gazeux. La solubilité de la plupart de ces éléments étant par contre très faible dans le métal solide, leur présence entraîne, au cours de la solidification, la formation de précipités ou de dégagements gazeux qui peuvent modifier certaines propriétés physiques et mécaniques de l'acier élaboré.

Parmi les nombreux produits susceptibles d'être utilisés par l'aciériste pour éliminer, au moins partiellement, ces oligo éléments du métal liquide et contrôler la composition et la morphologie des inclusions résiduelles, les alliages et composés à base de calcium semblent particulièrement intéressants comme l'ont montré plusieurs travaux réalisés ces dernières années^{2, 3, 4, 7, 16}. Le calcium forme, en effet, à haute température des composés stables avec la plupart des éléments non métalliques cités. D'autre part, le calcium qui n'a pas réagi s'élimine facilement, par voie gazeuse, car cet élément possède, à haute température, une pression de vapeur élevée ($P_{Ca} = 1,8$ bar à 1600°C) et une faible solubilité dans le fer liquide ($[2Ca]_{Fe} = 0,032\%$ à 1600°C , sous $P_{Ca} \cong 1,8$ bar) et par conséquent, les teneurs résiduelles en cet élément sont généralement suffisamment faibles pour ne pas modifier les propriétés et le comportement ultérieur de l'acier.

Ce texte se propose de présenter certains résultats relatifs à l'influence d'une addition de calcium sur la solubilité des principaux oligo éléments non métalliques susceptibles d'être contenus dans les aciers (oxygène, soufre, phosphore...) en insistant plus particulièrement sur les possibilités d'élimination des éléments du groupe du phosphore.

* IRSID, St. Germain en Laye, France

nija, in prav tako veliko afiniteto do žvepla ($a_{Ca} \cdot a_S = 1,3 \cdot 10^{-9}$ pri 1600°C) (sliki 1a, 1b). Dodatek kalcija tekočemu jeklu omogoča močno znižanje vsebnosti teh elementov v raztopini ($\ll 1$ ppm). Če ga je preveč, pride do reakcije z oksidi v kontaktu s kopeljo (vključki, žlindra, ognjeodporni material itd.).



Slika 1a

Aktivnost kisika v ravnotežju z različnimi dezoksidanti v tekočem železu pri 1600°C

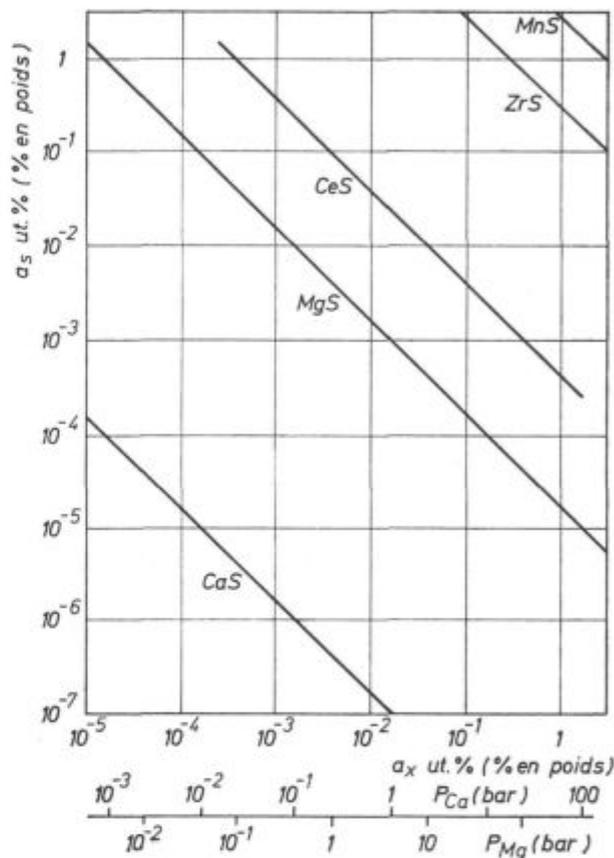
Fig. 1a

Activité de l'oxygène en équilibre avec divers éléments désoxydants dans le fer liquide à 1600°C

Gledano s praktičnega stališča, pa mnoge kalcijeve zlitine, ki so trenutno na tržišču, ne prinašajo bistvenega izboljšanja na področju odstranjevanja kisika v primerjavi s klasičnimi dezoksidanti. Vključki v surovem jeklu, ki vsebujejo kalcij, so v načelu leni^{2,4}. Kinetika izločanja (dekantiranja) je mnogo počasnejša, kot pri čistih oksidih na bazi aluminija ali silicija^{4,6}. To tehniko dezoksidacije pa lahko uporabimo, da dobimo kompleksne vključke z definirano sestavo in morfologijo in s fizikalnimi lastnostmi in mehanskimi karakteristikami, ki so pomembne v izdelavi določenih kвалitet jekel (na primer plastični vključki, katerih povprečna sestava naj bi ustrezala anortitu v sistemu $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$). To so potrdile tudi raziskave v preteklem obdobju^{5,6} (slika 2). Take vključke lahko dobimo tudi pri jeklu, pomirjenem z manganom ali silicijem, če dodamo ob koncu izdelave jekla zelo majhne količine zlitine kalcija ustrezne sestave.

I — REACTION AVEC L'OXYGENE

Le calcium est parmi les éléments susceptibles d'être utilisés en sidérurgie celui qui possède l'une des plus fortes affinités pour l'oxygène ($a_{Ca} \cdot a_O = 6,2 \cdot 10^{-11}$ à 1600°C), supérieure en particulier à celle de l'aluminium, et également pour le soufre ($a_{Ca} \cdot a_S = 1,3 \cdot 10^{-9}$ à 1600°C) (fig. 1a, 1b). Son addition à l'acier liquide permet d'abaisser la teneur en solution de ces deux éléments à des valeurs très faibles ($\ll 1$ ppm), dès qu'il est en excès, et conduit également à des réactions avec les oxydes en contact avec le bain (inclusions, laitiers, réfractaires...).



Slika 1b

Aktivnost žvepla v ravnotežju z različnimi elementi za odžveplanje v tekočem jeklu pri 1600°C

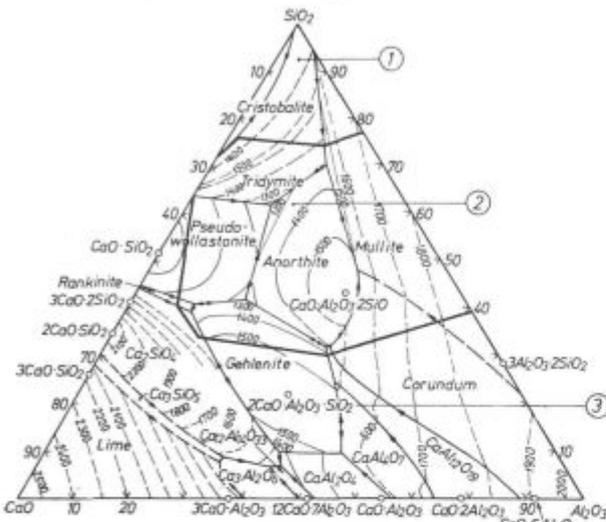
Fig. 1b

Activité du soufre en équilibre avec divers éléments désulfurants dans le fer liquide à 1600°C

Cependant d'un point de vue pratique, les différents alliages de calcium actuellement disponibles sur le marché ne semblent pas apporter d'amélioration notable, en ce qui concerne les possibilités d'élimination de l'oxygène, par rapport aux désoxydants classiques. En effet, les inclusions contenant du calcium formées dans un acier brut de conversion ont la réputation d'être paresseuses^{2,4}. Leur cinétique de décantation est, en particulier, beaucoup plus lente que celle des oxydes

Najbolj aktualna uporaba zlitin na bazi kalcija v metalurgiji je pri končni obdelavi jekla, z namenom, da učinkujemo na suspendirane vključke v jeklu, pomirjenem z aluminijem^{7,8}. Dodatek tega zemeljsko alkalnega elementa povzroči z delno redukcijo aluminatnih skupkov pretvorbo le-teh v kalcijeve aluminatne, ki so tekoči pri temperaturi 1600 °C, je je vsebnost CaO 40 do 60 % (tak rezultat lahko dosežemo tudi v določenih pogojih s pomočjo žilindre, ki vsebuje kalcijeve spojine⁹).

Po opazovanjih v laboratoriju in v industriji je posledica spremembe morfologije pospešena kinetika izločanja oksidnih vključkov (slika 3).



Slika 2

Mejna področja sestave vključkov CaO-Al₂O₃-SiO₂, vključki z ustrezno deformabilnostjo⁶:

Področje 1: slabo deformabilni vključki (prevelika viskoznost)

Področje 2: dobro deformabilni vključki

Področje 3: nedeformabilni vključki (kristalizirani)

Fig. 2

Limites des domaines des compositions inclusionnaires CaO-Al₂O₃-SiO₂ correspondant aux critères de déformabilité⁶:

Domaine 1: Inclusion non déformable (viscosité trop élevée)

Domaine 2: Inclusion déformable

Domaine 3: Inclusion non déformable (cristallisée)

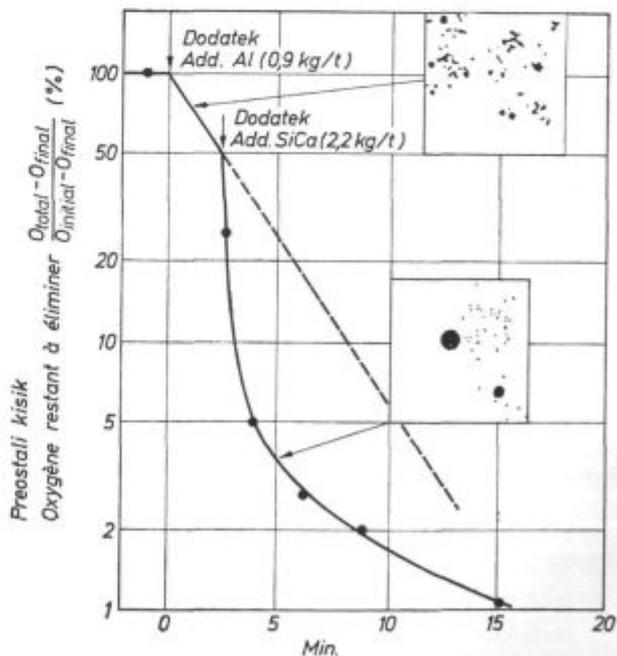
Rezidualni vključki so zelo majhnih dimenzij in drobno razporejeni, razen v primeru, ko pride do znatne reoksidacije kovinske kopeli. Zanimivo je, da so različni raziskovalci^{8,10} ugotovili, da ima barij, ki se občasno uporablja s kalcijem, čeprav ga oksidna faza vsebuje le v sledih, pomemben vpliv na morfologijo globularnih vključkov, ki so še bolj drobni in bolj dispergirani v talini od onih, ki nastanejo pri uporabi zlitine brez barija. Po strjevanju je površina kovine, kateri je bil dodan barij, zelo čista.

Globulizacija skupkov aluminijevega oksida se uporablja zato, da se prepreči zamašitev ponovnih zamaškov pri vlišanju in za izboljšanje končne kvalitete izdelkov, predvsem izboljšanje površine in lastnosti v prečni smeri.

purs, alumine ou silice^{4,6}. Cette technique de désoxydation peut cependant être utilisée pour obtenir des inclusions complexes, de composition et de morphologie bien définies, dont les propriétés physiques et mécaniques peuvent être intéressantes dans l'élaboration de certaines nuances d'acier (inclusions plastiques, par exemple, dont la composition moyenne serait centrée sur l'anorthite dans le système SiO₂-CaO-Al₂O₃, comme l'ont montré des études récentes^{5,6} (fig. 2)). Ces inclusions peuvent être obtenues sur des aciers calmés au manganèse et au silicium en effectuant, en fin d'élaboration des additions en très faibles quantités d'alliages de calcium de composition choisie.

Actuellement, une des principales utilisations des alliages à base de calcium en sidérurgie porte sur le traitement final de l'acier pour agir, en particulier, sur les inclusions en suspension dans les aciers calms à l'aluminium^{7,8}. Une addition de cet élément alcalino-terreux provoque, en effet, par réduction partielle des amas d'alumine, une transformation de ceux-ci en inclusions d'aluminat de chaux qui sont liquides à 1600 °C lorsque la teneur en chaux est comprise entre 40 % et 60 % (un tel résultat peut également être obtenu, sous certaines conditions, à l'aide de laitiers contenant des composés de calcium⁹).

Un tel changement de morphologie entraîne, d'après les observations effectuées aussi bien au laboratoire⁸ que dans les conditions industrielles,⁷ une brusque accélération de la cinétique de décanation des oxydes (figure 3).



Slika 3

Dezoksidacija s sukcesivnim dodajanjem aluminija in zlitine silico-kalcij (O začetni = 0,060 %)⁴.

Fig. 3

Désoxydation par additions successives d'aluminium et d'alliage silico-calcium (O initial = 0,060 %)⁴.

II. REAKCIJE Z ŽVEPLOM

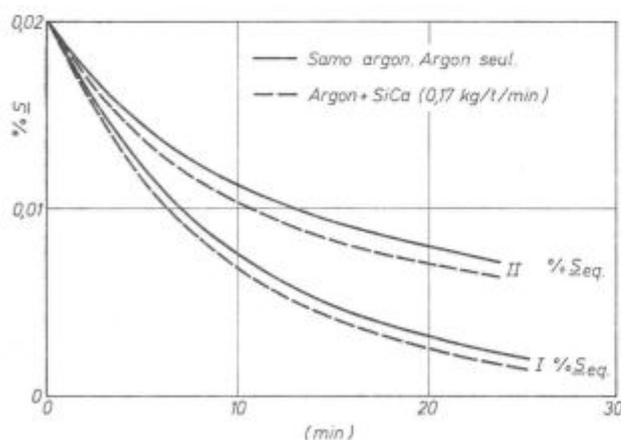
Zemeljsko alkalni elementi, in prav posebno kalcij, so edini poleg redkih zemelj sposobni tvoriti sulfide v talini (slika 1). Pri 1600 °C bi moral kalcij v plinski fazi pod pritiskom 1 bar vezati na primer vse žveplo v kovini ($P_{Ca} \cdot a_S = 8 \cdot 10^{-8}$)⁴. V praksi je ta reakcija seveda omejena, ker ima kalcij veliko večjo afineteto do kisika kot do žvepla in se vzpostavi ravnotežje med oksidom in sulfidom:



Če lahko nastane CaS v trenutku dodajanja kalcija, je njegova stabilnost odvisna od stopnje pomirjenja jekla: račun na primer pove, da pri pomirjenem jeklu z $a_{Al} = 0,1$, ta spojina ne more obstajati v suspenziji v kovini, razen če je $a_S \geq 0,005$.

Sestava konvertorske žilindre (%) Composition (%) du laitier de convertisseur (27 kg/t)							Dodatki Additions kg/t		
Oznaka Repère	CaO	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	S	Apno Chaux	Ognjestaina opelka Réfractaire (dolomie)	Al
I	45	12	30	6	5	0,1	4,5	1,3	2,9
II	42	15	30	6	5	0,1	0	1,3	2,9

Sestava končne žilindre (%) Composition (%) du laitier final					% S _{éq.} (métal)
Oznaka Repère	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
I	57	11	24	7	< 0,001
II	48	16	28	7	0,006



Slika 4

Primer poteka obdelave taline v odvisnosti od vizirane koncentracije žvepla¹².

Fig. 4

Exemple de barème de durée de traitement en fonction de la teneur en soufre visée¹².

Metalurške analize industrijske obdelave jekla, pomirjenega z aluminijem ali z vpihavanjem silikokalcija^{11,12}, kažejo na pomemben vpliv žilindre pri odžveplanju taline (slika 4). Ta reakcija poteka do ravnotežja med talino in žilindro. Ko je žilindra nasičena, ne more več absorbirati CaS, in žveplo, ki bi ga lahko še vezali s kalcijem, se znova raz-

Les inclusions résiduelles, sauf s'il se produit une reoxydation importante du bain métallique, sont de petites dimensions et restent bien dispersées. Il semble intéressant de signaler, comme l'ont remarqué certains expérimentateurs^{8, 10} que le baryum, parfois utilisé conjointement avec le calcium, bien que ne se retrouvant qu'à l'état de traces dans la phase oxydée, a un effet important sur la morphologie des inclusions globulaires résiduelles qui sont encore plus petites et mieux dispersées que celles provenant du traitement par un alliage sans baryum. D'autre part, après solidification, la surface d'un métal ayant reçu une addition de baryum est d'une propreté remarquable.

Les traitements de globularisation, par une addition de calcium, des amas d'alumine sont actuellement fréquemment utilisés pour limiter le bouchage des busettes de coulée et pour améliorer la qualité finale des produits, notamment en ce qui concerne l'état de surface et les propriétés en travers.

II — REACTION AVEC LE SOUFRE

Les éléments alcalino-terreux et plus particulièrement le calcium sont les seuls avec ceux des terres rares à pouvoir former des sulfures dans les aciers liquides (fig. 1). A 1600 °C, le calcium gazeux sous une pression de 1 bar devrait fixer, par exemple, la quasi totalité du soufre en solution dans le métal ($P_{Ca} \cdot a_S = 8 \cdot 10^{-8}$)⁴. Dans la pratique, cette réaction peut cependant être limitée car le calcium a une affinité beaucoup plus grande pour l'oxygène que pour le soufre et il s'établit un équilibre entre l'oxyde et le sulfure



Si CaS peut se former au moment de l'addition de calcium, sa stabilité dépendra ensuite du degré de calmage de l'acier: le calcul montre, par exemple, que dans un acier calmé à l'aluminium avec $a_{Al} = 0,1$, ce composé ne peut subsister en suspension dans le métal que si $a_S \geq 0,005$.

L'analyse métallurgique de traitements industriels d'aciers calmés à l'aluminium, par insufflation profonde de silico calcium^{11,12} fait d'autre part apparaître le rôle essentiel joué par le laitier dans l'élimination du soufre (fig. 4). Celle-ci ne va jamais plus loin que l'équilibre entre métal et laitier. Lorsque le laitier a atteint sa saturation, il ne peut plus absorber de CaS et le soufre qui peut être encore éventuellement fixé par le calcium doit alors se redissoudre dans le métal. Ceci indique que le mécanisme de désulfuration de l'acier par le calcium n'est pas essentiel dans le traitement avec insufflation profonde, mais que les échanges métal — laitier sous l'effet du brassage sont prépondérants. Le calcium, puissant désoxydant, peut cependant jouer un rôle indirect sur la désulfuration en réduisant certains oxydes du laitier (FeO,

taplja v kovini. To kaže, da mehanizem odžveplanja jekla s kalcijem ni bistven pri obdelavi taline z vpihovanjem, da pa je odločilna izmenjava med žlindro in talino pod vplivom mešanja. Kalcij, ki je močan dezoksidant, lahko vpliva indirektno na odžveplanje, s tem, da reducira določene okside v žlindri (FeO, MnO itd.) in omogoči, da se doseže dovolj nizek kisikov potencial s povečanjem bazičnosti žlindre.

Do danes je poznano, da je uporaba kalcija namenjena za obdelavo jekla po odžveplanju z mešanjem kovine in žlindre zato, da vpliva na sestavo in morfologijo sulfidnih vključkov (enako tudi oksidnih vključkov, kakor je bilo že predhodno omenjeno), ki ostanejo ujeti v strjeni kovini. Sulfidi, ki so nastali po dodatku kalcija, so v glavnem drobni in dispergirani v železni matrici in se manj deformirajo kot manganovi sulfidi, kar zagotavlja jeklu večjo izotropijo v mehanskih lastnostih proti kovini, ki vsebuje le vključke (Fe, Mn) S.

III. REAKCIJE S FOSFORJEM IN NEKATERI ELEMENTI GRUPE V b (N, As itd.).

Odstranjevanje fosforja iz tekočega jekla poteka v fazi oksidacije s tvorbo P_2O_5 , ki se kasneje veže v bazično žlindro z apnom v kalcijev fosfat.

Fosfor, ki je raztopljen v tekočem jeklu, ima zelo majhno afiniteto do kisika, mnogo manjšo od številnih elementov, ki so prav tako v raztopini v jeklu (C, Cr, Mn, Si...), zato so za doseganje nizke vsebnosti fosforja potrebni višji potenciali kisika. Postopki odstranjevanja fosforja so najbolj prilagojeni za izdelavo nizko legiranega jekla z nizko vsebnostjo ogljika. Za legirana jekla, posebno za vrste z visoko vsebnostjo kroma, je izdelava jekel z malo fosforja mogoča le z izbiro kvalitetnih uporabljenih surovin, posebno starega železa in ferozlitin. To je drago, kljub temu pa ne omogoča doseči vsebnosti fosforja v jeklu pod 0,015 %.

V preteklih letih je bilo mnogo raziskav usmerjenih v študije odfosforenja tekočega legiranega jekla pri nizkem potencialu kisika. Kot nam je poznano, so bile prve raziskave izvršene v SSSR¹³. Pokazale so, da se doseže majhen, a vendar pomemben prenos fosforja (nekaj deset ppm) v kontaktu med tekočo zlitino železo — aluminij z visoko koncentracijo aluminija (preko 10 %), z žlindro Al_2O_3 (50 %) — CaO (50 %). Pred nedavnim so japonski raziskovalci¹⁴ poročali, da je mogoče doseči visoko stopnjo odfosforenja po postopku EP2; v jeklu s kromom se lahko zniža koncentracija fosforja, pa tudi nekaterih drugih elementov (As, Sb, Bi, N, Sn, Pb) z uporabo raztopine kalcija v kalcijevem fluoridu.

Kasneje so bile izvršene različne študije, posebno na Japonskem¹⁶⁻²². Te raziskave so preverjale možnost uporabe žlindre iz kalcijevega fluorida in čistega kalcija ali karbida CaC_2 za direktno obdelavo tekočega jekla, ki vsebuje krom.

MnO...), ce qui permet d'obtenir un potentiel d'oxygène suffisamment bas (ce rôle peut d'ailleurs être joué par l'aluminium dans le cas des aciers calmés) et en augmentant la basicité de ces laitiers.

Dans l'état actuel de nos connaissances, l'utilisation du calcium peut, par conséquent, être réservée au traitement de l'acier après désulfuration par brassage métal — laitier, pour agir sur la composition et la morphologie des inclusions de sulfures (et également d'oxydes comme cela a déjà été signalé précédemment) qui resteront piégées dans le métal solide. Les sulfures formés après addition de calcium sont généralement petits et dispersés dans la matrice de fer, ils sont d'autre part moins déformables que le sulfure de manganèse ce qui confère à l'acier traité une meilleure isotropie vis-à-vis des propriétés mécaniques que ceux ne contenant que (Fe, Mn) S.

III — REACTIONS AVEC LE PHOSPHORE ET CERTAINS ELEMENTS DU GROUPE V b (N, As...)

L'élimination du phosphore des alliages ferreux liquides s'effectue actuellement essentiellement en phase oxydante par formation de P_2O_5 qui est ensuite fixée par de la chaux sous forme de phosphate de calcium dans un laitier basique.

Le phosphore en solution dans l'acier liquide a cependant une affinité très faible pour l'oxygène, beaucoup plus faible que celle de nombreux éléments susceptibles de se trouver également en solution dans l'acier (C, Cr, Mn, Si...) et les potentiels d'oxygène nécessaires à l'obtention de bas niveau de phosphore sont par conséquent élevés. Les procédés de déphosphoration ne sont bien adaptés qu'à l'élaboration d'acier peu allié à faible teneur en carbone. Pour les aciers alliés et en particulier les aciers à haute teneur en chrome, une nuance à bas phosphore ne peut être obtenue que par un choix judicieux des matières premières et en particulier des ferrailles et des ferro-alliages entrant dans la composition de la charge, procédé qui est onéreux et qui de toute manière ne permet pas de réaliser des teneurs en phosphore inférieures à 0,015 %.

Plusieurs travaux réalisés ces dernières années ont eu pour objet l'étude de la déphosphoration d'alliages ferreux liquides à très bas potentiel d'oxygène. A notre connaissance, les premières recherches ont été effectuées en URSS¹³; elles ont montré qu'il se produit un transfert significatif bien que faible (quelques dizaines de ppm) de phosphore par mise en contact, en quantité pondérale égale, d'un alliage fer — aluminium liquide à teneur élevée en aluminium ($Al > 10\%$), avec un laitier Al_2O_3 (50 %) — CaO (50%). Ce n'est que tout récemment que des chercheurs japonais¹⁴ ont trouvé qu'il était possible d'abaisser très fortement, au cours d'un traitement E. S. R., la teneur

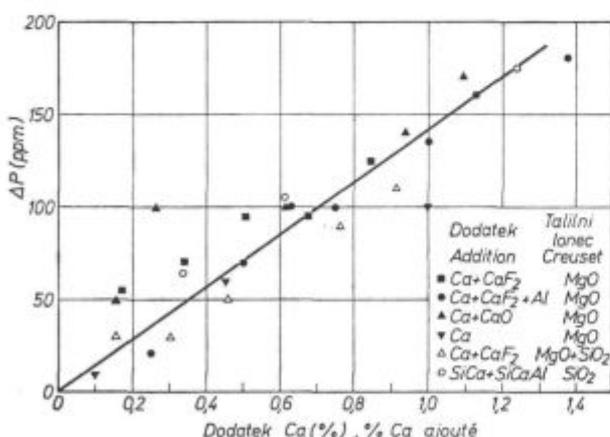
Kalcijev fluorid (CaF_2), ki je prisoten v vseh mešanica, ki se uporabljajo danes, ni spojina, ki lahko odfosfori jeklo. To je dokazala dosedanja praksa električnega pretaljevanja jekla pod žlindro (EPŽ); zato je potrebno doseči odfosforenje s kalcijem. Praktični interes združevanja $\text{Ca} - \text{CaF}_2$ ali $\text{CaC}_2 - \text{CaF}_2$ temelji na dejstvu, da se kalcij in karbid mešata s CaF_2 pri temperaturi izdelave jekla, kar ima verjetno za posledico zmanjšanje parnega tlaka zemeljsko alkalnega elementa in olajšanje njegovega učinka v kovinski kopeli.

Kalcij, ki ima zelo veliko afiniteto do kisika in žvepla, lahko reagira tudi z elementi grupe V b periodičnega sistema (N, P, As, Sb, Bi) in tvori spojine vrste Ca_3X_2 . Pomanjkanje termodinamičnih podatkov na žalost ne omogoča, da bi predvideli stabilnost teh spojin v dotiku s tekočim jeklom. (Stabilnost komponente Ca_3P_2 mora biti mnogo manjša od stabilnosti oksida CaO ali sulfida CaS zaradi dejstva, da ni bilo mogoče pri industrijski obdelavi taline za odžveplanje ali modifikacije aluminatnih vključkov pri dodatku do 1,5 kg/tono ugotoviti pomembnega zmanjšanja koncentracije fosforja).

Na IRSID je bila izvršena raziskava, da bi se opredelil vpliv te zemeljske alkalije pri vezavi fosforja in eventualno tudi drugih nekovinskih elementov iste grupe in bi se ugotovile tudi omejitve takega procesa.

a) Odfofcorenje

Preizkusi so bili izvršeni v laboratorijskem merilu v argonovi atmosferi, s talino teže 1000 g, ki je bila skrbno dezoksidirana z aluminijem ($[\% \text{Al}] \geq 0,050\%$ pri $a_0 \leq 0,0004$). V talini ni bilo drugih elementov, razen fosforja in zelo majhnih količin kovinskih elementov (< 20 ppm vsakega). Dodajanje večje količine različnih zlitin ali mešanic spojin na bazi kalcija ima za posledico zmanj-



Slika 5

Odfofcorenje nizko legiranega jekla s kalcijem pri nizki začetni koncentraciji žvepla ($S_{\text{začetni}} \leq 30$ ppm).

Fig. 5

Déphosphoration, par addition de calcium, d'un acier peu allié à basse teneur initiale en soufre ($S_{\text{initial}} \leq 30$ ppm).

en phosphore d'un acier au chrome ainsi que celle d'autres éléments (As, Sb, Bi, N, Sn, Pb) par l'emploi d'une solution de calcium dans le fluorure de calcium.

Diverses études ont depuis été réalisées, essentiellement au Jakon¹⁶⁻²². Elles ont porté sur les possibilités d'utilisation de laitiers constitués par des mélanges à base de fluorure de calcium et de calcium pur ou de carbure CaC_2 pour le traitement direct des alliages liquides contenant du chrome.

Le CaF_2 présent dans tous les mélanges utilisés jusqu'à présent n'étant pas un composé déphosphorant comme le montre la pratique habituelle de la refusion sous laitier électroconducteur (E. S. R.), la déphosphoration doit être obtenue par le calcium. L'intérêt pratique de l'association $\text{Ca} - \text{CaF}_2$ ou $\text{CaC}_2 - \text{CaF}_2$ est à rechercher dans le fait que le calcium et le carbure sont miscibles dans CaF_2 aux températures d'élaboration de l'acier ce qui a, vraisemblablement, pour conséquence de réduire la pression de vapeur de l'élément alcalino-terreux et de faciliter ainsi son action au sein du bain métallique.

En effet, le calcium qui a une affinité très forte pour l'oxygène et pour le soufre est également susceptible de réagir avec les éléments du groupe V b de la classification périodique (N — P — As — Sb — Bi) pour former des composés du type Ca_3X_2 . Le manque de données thermodynamiques ne permet malheureusement pas de prévoir la stabilité de ces composés en contact avec l'acier liquide. (Pour Ca_3P_2 , elle doit cependant être beaucoup plus faible que celle de l'oxyde CaO ou du sulfure CaS du fait qu'il n'a jamais été constaté de départ significatif de phosphore lors des traitements industriels, destinés à désulfurer l'acier et à modifier la morphologie des inclusions d'alumine, où les additions de calcium sont généralement inférieures à 1,5 kg/t).

Une étude a été entreprise à l'IRSID, dans le but de mettre en évidence le rôle joué par l'élément alcalino-terreux dans la fixation du phosphore et éventuellement des autres éléments non métalliques du même groupe et de connaître les limites d'un tel procédé.

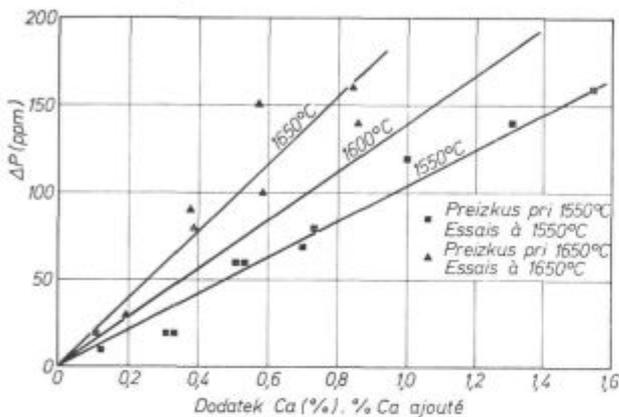
a) Déphosphoration

Des essais ont été réalisés, sous atmosphère d'argon, au laboratoire, sur un bain de fer de l'ordre de 1 000 g soigneusement désoxydé à l'aluminium ($[\% \text{Al}]_{\text{Fe}} \geq 0,050\%$ soit $a_0 \leq 0,0004$) qui ne contient d'autre part, à l'exception du phosphore, que de très faibles quantités d'éléments non métalliques (< 20 ppm pour chacun d'entre eux). Une addition massive au bain de différents alliages ou mélanges de composés et d'alliages à base de calcium provoque une déphosphoration du fer liquide comme il est possible de le constater à l'examen de la figure 5. L'évolution de la perte en phosphore en fonction de la quantité de calcium

šanje fosforja v tekočem železu, kot to kaže slika 5. Zmanjšanja količine fosforja v železu v odvisnosti od količine dodanega metalnega kalcija je neodvisno od sestave dodatka (slika 5). Ta rezultat kaže, da v nevtralni atmosferi lahko dosežemo odfosforenjenje taline s čistim kalcijem ali metalnimi zlitinami kalcija in da ni nujna uporaba mešanic ali talin na osnovi CaF_2 . V teh pogojih lahko nastanejo v talini spojine fosforja z zemeljsko alkalnimi elementi, kar je bilo potrjeno s preiskavami vključkov na obruskih v raster elektronskem mikroskopu (fosfide je zelo lahko identificirati na poliranem obrusku, ker pri daljšem stanju na zraku hidrolizirajo po reakciji



z oddajanjem plina PH_3 , ki povzroči luknje na mestu vključkov na metalografskem obrusu). Fosfid se med obdelavo oprime ognjestalne obloge talilnega lonca in se lahko kvalitativno identificira po poiskusu s sproščanjem PH_3 , ki nastaja, ko se materiali držijo na zraku.



Slika 6

Vpliv temperature na adfosforenjenje pomirjenega jekla.

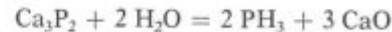
Fig. 6

Influence de la température sur la déphosphoration d'un acier calmé.

Gledano s kvantitativnega stališča je lahko doseči pomembno odfosforenjenje samo po močnejši obdelavi taline s kalcijem, kot je potrebna za dezoksidacijo in odžveplanje jekla: pri istih eksperimentalnih pogojih, na primer pri 1600 °C, je potrebno za zmanjšanje iste količine kovinskega elementa šestkrat več kalcija za odfosforenjenje, kakor za odžveplanje taline. Povišana temperatura taline je ugodna za večji izkoristek navideznega odfosforenjenja, kot je ugotovil že Petrukhin⁵, to pa pomeni, da z istim dodatkom kalcija lahko odstranimo 2 krat večjo količino fosforja, če temperaturo taline dvignemo od 1550 na 1650 °C (slika 6).

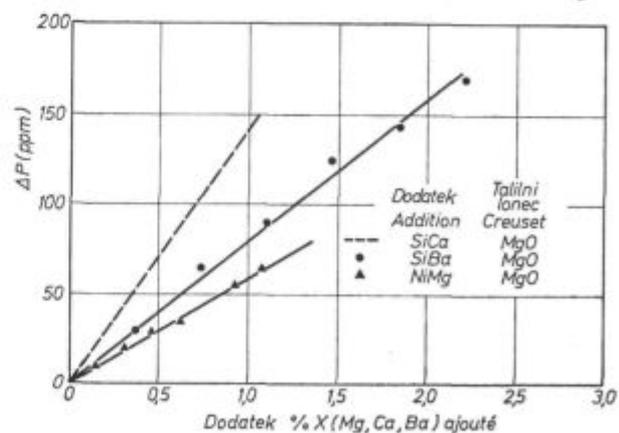
Končno je potrebno omeniti, da tudi druga dva zemeljsko alkalna elementa, barij in magnezij, tvorita pri enakem težinskem dodatku spojine, sestave X_3P_2 , ki imajo pri nizkih temperaturah podobno obstojnost kot Ca_3P_2 . Vendar oba elementa v enakih pogojih manj učinkovito odfosforujeta kot pa kalcij (slika 7); potrebno je dodati 1,8 krat več barija in 2,4 krat več magnezija kot kalcija, da bi

métallique ajoutée est la même quelque soit la composition de l'addition (fig. 5). Ce résultat montre, qu'en atmosphère non oxydante, l'utilisation de mélanges ou de préfondus à base de CaF_2 n'est pas indispensable, la déphosphoration peut être obtenue avec du calcium pur ou des alliages métalliques de calcium. Dans ces conditions il peut se former au sein du bain un composé entre le phosphore et l'élément alcalino-terreux ce qui a été confirmé par l'analyse au microscope électronique à balayage des inclusions observées dans les prélèvements (ces phosphures sont d'autre part facilement identifiables dans un échantillon poli, car par exposition prolongée à l'air ambiant ils s'hydrolysent suivant la réaction



avec dégagement du gaz PH_3 ce qui provoque l'apparition de «trous» à l'emplacement des inclusions). Le phosphore se fixe sur le réfractaire du creuset au cours du traitement comme il est possible de le mettre qualitativement en évidence après essai par les dégagements de PH_3 qui se produisent lors des manipulations, à l'air, de ces matériaux.

D'un point de vue quantitatif l'obtention d'une déphosphoration significative nécessite d'effectuer un traitement au calcium beaucoup plus poussé que dans le cas de la désoxydation ou de la désulfuration: pour les mêmes conditions expérimentales, à 1600 °C par exemple, il faut, pour éliminer la même quantité d'éléments non métalliques, 6 fois plus de calcium en déphosphoration qu'en désulfuration. Une augmentation de la température du bain a cependant un effet bénéfique, comme l'avait également remarqué Petrukhin¹⁵, sur le rendement apparent de cette déphosphoration, c'est-à-dire sur la teneur en phosphore qu'il est possible de faire disparaître pour une certaine addition de calcium, qui serait multipliée par un facteur voisin de 2 lorsque celle-ci passe de 1550 °C à 1650 °C (fig 6).



Slika 7

Primerjava sposobnosti za odfosforenjenje taline z zemeljsko alkalnimi elementi Mg, Ca, Ba.

Fig. 7

Comparaison du pouvoir déphosphorant des éléments alcalino terreux Mg, Ca, Ba.

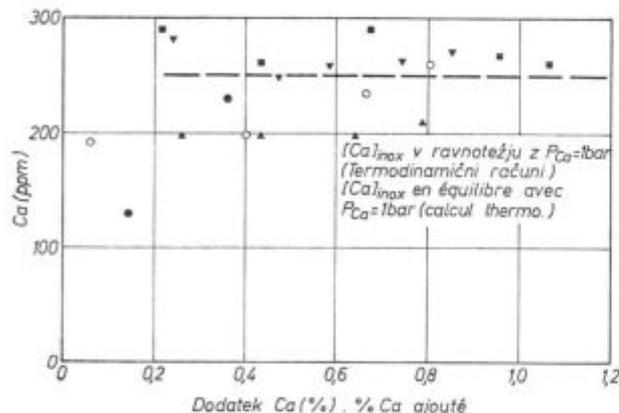
dosegli enak učinek odfosforenja (če preračunamo dodatke na atomske mase elementov, je učinek barija močnejši od učinka kalcija). Vrstni red sposobnosti posameznih elementov za odfosforenje jekla je enak, kot je bil opredeljen pri raziskavi njihovega vpliva na odžveplanje⁴; v praksi je kalcij najbolj primeren zemeljsko alkalni element za obdelavo jekla.

Ti različni rezultati o odfosforenju jekla s kalcijem so bili potrjeni na več sto kilogramskih količinah jekla, izdelanega v normalni atmosferi, pri tem je bila talina izolirana od atmosfere le z bazično žilindro, bogato z apnom.

b) Ocena vrednosti topnostnega produkta Ca_3P_2

V okviru te študije so bile izvršene tudi ocene topnostnega produkta za Ca_3P_2 v ogljikovih jeklih in jeklih, bogatih z nikljem. Ta element namreč po raziskavah Sponsellerja in Flinn-a²⁴ na osnovi analiz taline povišuje topnost kalcija v talini.

Da bi dosegli ravnotežje med hlapnim kovinskim elementom in fosforjem, smo uporabili postopek kontinuirnega dodajanja kalcija v jekleno talino. Tak postopek omogoča, da se vnese v talino in v njej zadrži večje količine zemeljsko alkalnih elementov med celotnim trajanjem preizkusa. Na sliki 8 je primer spremembe koncentracije kalcija v talini nerjavnega jekla 18—8 v odvisnosti od dodanih količin. (Nasičenje taline s kalcijem pri dodatku kalcija preko 2 kg/t ustreza pri eksperimentalnih pogojih ravnotežnemu parnemu tlaku P_{Ca} okoli 1 bar.



Slika 8

Ponašanje vsebnosti kalcija v odvisnosti od dodatka tega elementa nerjavnemu jeklu.

Fig. 8

Evolution de la teneur en calcium d'un acier inoxydable en fonction des quantités de calcium ajouté.

Topnost zemeljsko alkalnega elementa, ki je v čistem železu 0,016 % pri $P_{Ca} = 1$ bar, je legiranjem jeklu $\log [\% Ca]_{jekla} = \log [0,016] + 0,044 \% Ni + 0,34 \% C + 0,097 \% Si - 0,02 \% Cr$, če uporabimo koeficient interakcij med Ca ter elementi Ni, C in Si, ki sta jih določila Sponseller in Flinn²⁴ in vrednost koeficienta za Cr v tem delu. Topnost v nerjavnem jeklu 18—8 z 0,5 % C, ki je bilo uporabljeno v teh raziskavah, je torej 0,025 % Ca.

Enfin il faut signaler, qu'à addition pondérale égale en élément alcalino-terreux, le baryum et le magnésium qui sont également susceptibles de former des composés de formule X_3P_2 , dont les stabilités à basse température sont voisines de Ca_3P_2 , s'avèrent être pour les mêmes conditions expérimentales de moins bons déphosphorants que le calcium (fig. 7): il faut respectivement 1,8 fois plus de baryum et 2,4 fois plus magnésium que de calcium pour obtenir la même élimination de phosphore, (si les additions sont rapportées à la masse atomique de l'élément alcalino-terreux le baryum est plus efficace que le calcium). Cette hiérarchie dans les pouvoirs déphosphorants des divers éléments est la même que celle qui avait été établie lors de l'étude de leur action sur le soufre,⁴ et d'un point de vue pratique le calcium est l'élément alcalino-terreux le plus intéressant pour le traitement des aciers.

Ces différents résultats de déphosphoration par le calcium ont été confirmés sur une échelle de plusieurs centaines de kilogrammes de métal, en opérant à l'air, le bain étant simplement isolé de l'atmosphère par un laitier basique riche en chaux.

b) Estimation de la valeur du produit de solubilité de Ca_3P_2

Au cours de cette étude, une estimation de la valeur du produit de solubilité de Ca_3P_2 , dans des aciers au carbone et également dans des aciers riches en nickel, élément qui d'après les travaux de Sponseller et Flinn²⁴ accroît la solubilité du calcium, a été effectuée à partir des analyses de la composition du bain.

Pour obtenir l'équilibre entre l'élément métallique volatil et le phosphore, un procédé d'addition continue de calcium à l'acier liquide a été utilisé. Cette technique permet, en effet, d'introduire et de maintenir en solution des quantités importantes d'éléments alcalino-terreux pendant toute la durée de l'essai. A titre d'exemple est reportée sur la figure 8 l'évolution, en fonction des additions, de la teneur en calcium d'aciers inoxydables 18—8 liquides. (La saturation en calcium du bain qui est constatée pour des additions supérieures à 2 kg/t en calcium correspond, pour les conditions expérimentales utilisées, à une P_{Ca} d'équilibre voisine de 1 bar. En effet, la solubilité de l'élément alcalino-terreux qui est de 0,016 % sous $P_{Ca} = 1$ bar dans le fer pur devient dans un acier allié

$$\log [\% Ca]_{acier} = \log [0,016] + 0,044 \% Ni + 0,34 \% C + 0,097 \% Si - 0,02 \% Cr$$

en utilisant pour coefficients d'interaction du Ni, C et Si sur Ca les valeurs déterminées par Sponseller et Flinn²⁴ et pour celui du Cr une valeur estimée au cours de cette étude. Pour l'acier inoxydable 18—8 à 0,5 % C utilisé dans ces essais cette solubilité est alors de 0,025 % Ca.

La valeur du produit de solubilité de Ca_3P_2 , à 1600 °C, calculée à partir de la composition pon-

Vrednost topnostnega produkta Ca_3P_2 pri temperaturi 1600°C , izračunana na osnovi težnostne sestave taline in z upoštevanjem interakcije legirnih elementov s fosforjem in kalcijem, znaša¹

$$\text{Ca}_3\text{P}_2 = 3 [\text{Ca}]_{\text{Fe}} + 2 [\text{P}]_{\text{Fe}}$$

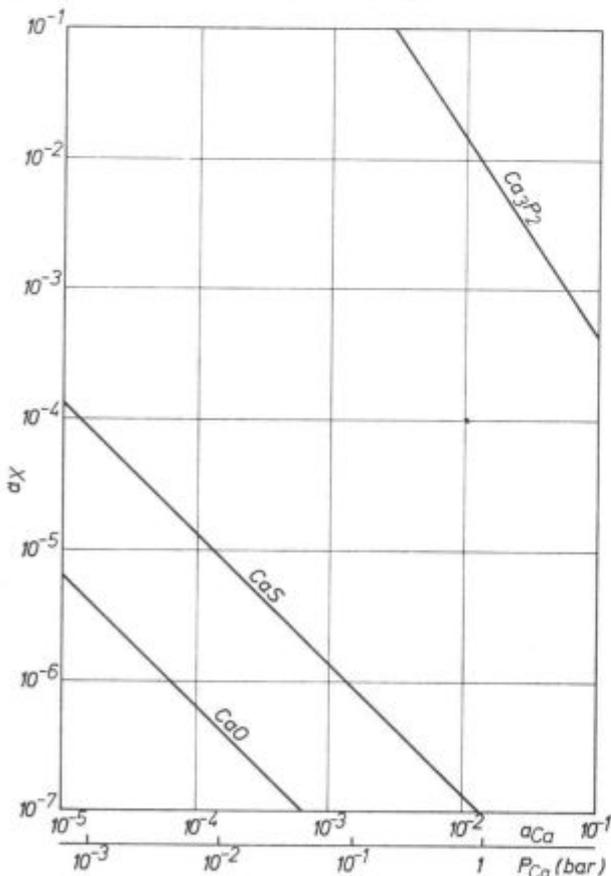
$$K = a_{\text{Ca}}^3 \cdot a_{\text{P}}^2 \cong 2 \cdot 10^{-10} \text{ pri } 1600^\circ\text{C}$$

Na osnovi tega izraza mora biti pri atmosferskem pritisku ravnotežna koncentracija fosforja $0,007\%$ v čistem železu in $0,010\%$ v nerjavem jeklu. To je bilo potrjeno tudi eksperimentalno, ker so bile dosežene najnižje koncentracije fosforja $0,0065\%$ v ogljikovem jeklu in $0,009\%$ v nerjavem jeklu.

Večja stopnja odfosforenja je mogoča le z uporabo višjega parcialnega tlaka kalcija, ki povišuje vsebnost kalcija v talini²³ in/ali z uporabo žilindre (verjetno bogate s CaF_2 , kakor so to ugotovili različni raziskovalci na Japonskem), ki lahko sprejme pomembne količine Ca_3P_2 .

c) Vpliv kovinskih elementov na odfosforenje

Kalcij ima mnogo večjo afiniteto do kisika in žvepla kot do fosforja (slika 9); ti elementi so določeni v začetku obdelave z dodatkom kalcija, ki je mnogo nižji od onega, ki je potreben za zač-



Slika 9

Primerjava produktov topnosti različnih spojin kalcija v tekočem jeklu pri 1600°C .

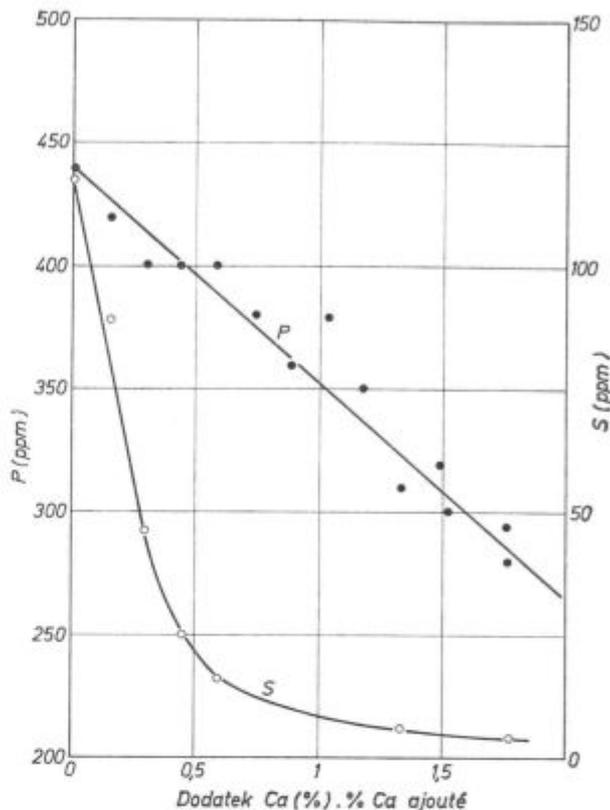
Fig. 9

Comparaison des produits de solubilité de différents composés de Ca dans le fer liquide à 1600°C .

dérale du bain et en tenant compte des interactions des éléments d'alliages¹ sur le phosphore et sur le calcium est alors

$$\text{Ca}_3\text{P}_2 = 3 [\text{Ca}]_{\text{Fe}} + 2 [\text{P}]_{\text{Fe}}$$

$$K = a_{\text{Ca}}^3 \cdot a_{\text{P}}^2 \cong 2 \cdot 10^{-10} \text{ à } 1600^\circ\text{C}$$



Slika 10

Zmanjšanje vsebnosti žvepla in fosforja v jeklu z 18% Cr in 8% Ni v odvisnosti od dodatka kalcija ($\cong 1500^\circ\text{C}$).

Fig. 10

Evolution de la teneur en soufre et en phosphore d'un acier à 18% Cr et 8% Ni en fonction des additions de calcium ($\cong 1500^\circ\text{C}$).

D'après cette relation, à la pression atmosphérique, la teneur en phosphore à l'équilibre devrait être de $0,007\%$ dans le fer pur et de $0,010\%$ dans un acier inoxydable, ce qui a été confirmé expérimentalement puisque les plus faibles teneurs en phosphore atteintes ont été respectivement de $0,0065$ pour un acier au carbone et de $0,009\%$ pour un acier inoxydable.

Une déphosphoration plus poussée nécessiterait d'opérer sous des pressions de vapeur de calcium supérieures de façon à augmenter la teneur en calcium du bain²³ et/ou d'utiliser des laitiers (vraisemblablement riches en CaF_2 d'après les différents travaux réalisés au Japon) susceptibles d'accepter des quantités importantes de Ca_3P_2 .

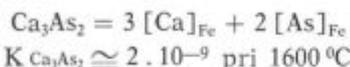
c) Influence des éléments non métalliques sur la déphosphoration

Le calcium ayant une affinité pour l'oxygène et pour le soufre beaucoup plus forte que pour le phosphore (fig. 9), ces éléments sont fixés dès le

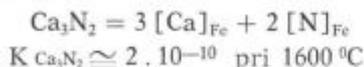
tek odfosforenja taline. Praktično, kot kažejo krivulje na sliki 10, kjer je vsebnost žvepla in fosforja prikazana v odvisnosti od dodatka kalcija pri jeklu z 18 % kroma in 8 % niklja, dezoksidiranega z aluminijem, žveplo tudi pri visokih začetnih koncentracija ne moti faze odfosforenja, ki se odvija enako, kot če je talina že odžveplana.

Različne raziskave ogljikovega in nerjavnega jekla so potrdile, kakor je to že opozoril Nakamura s sodelavci¹⁴ v raziskavi električnega pretaljevanja jekla pod žlindro, da kalcij reagira tudi z drugimi kovinskimi elementi, in posebno z arzenom in dušikom (slika 11). Topnostni produkti spojin, ki se pri tem lahko tvorijo, so bili določeni eksperimentalno in imajo naslednje vrednosti:

— za arzen



— za dušik



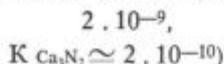
in so torej istega reda velikosti, kot za Ca_3P_2 . V odvisnosti od začetne sestave taline lahko eden od teh elementov reagira pred drugimi. Tako se je v primeru, ki je prikazan na sliki 11, arzen vezal v začetku obdelave, odfosforenje pa postane bolj pomembno šele v trenutku, ko je koncentracija arzena pod 300 ppm.

Vsebnost rezidualnih kovinskih elementov, ki jih dosežemo na koncu obdelave, je odvisna, podobno kot pri odfosforenjenju, od sestave kovinske kopeli. Naslednja tabela omogoča primerjavo med izračunanim ravnotežjem za $P_{\text{Ca}} = 1$ bar in najnižjimi eksperimentalnimi vsebnostmi, ki so bile dosežene v ogljikovem jeklu z 0,6 do 0,9 % C in v nerjavnem jeklu s približno 0,5 % C. (Tabela je v francoskem tekstu.)

IV. ZAKLJUČEK

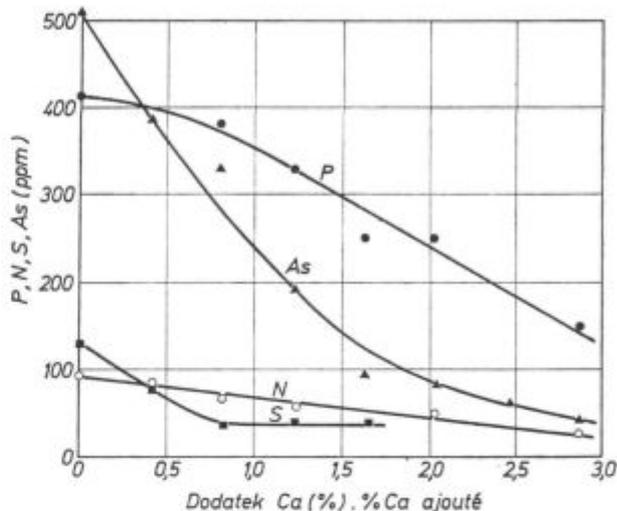
Kalcij v obliki zlitin ali spojin se tekoče uporabljaja v mnogih jeklnah za spremembo morfologije in sestave oksidnih in sulfidnih vključkov, od katerih ostanejo nekateri ujeti v trdni raztopini. Pogoji za nastajanje teh vključkov in njihov vpliv na lastnosti in uporabo osnovnih vrst jekel so bili predmet mnogih raziskav v preteklih letih in postajajo vse bolj poznani.

Dodatek kalcija jeklu v količinah več kg/t lahko zmanjša količine drugih kovinskih elementov v raztopini, posebno fosforja, dušika in arzena do koncentracij pod 100 ppm. Topnostni produkti nastalih spojin ($K_{\text{Ca}_3\text{P}_2} \cong 2 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{Ca}_3\text{As}_2} \cong 2 \cdot 10^{-9}$,



ki so bili določeni v novejši raziskavi na IRSID, omogočajo izračun limitov take obdelave za vsako vrsto jekla.

début du traitement pour des quantités de calcium ajoutées très inférieures à celles nécessaires à obtenir un début de déphosphoration. Pratiquement, comme le montrent les courbes tracées sur la figure 10 qui sont relatives à l'évolution, en fonction des additions de calcium, de la teneur en soufre et en phosphore d'un acier à 18 % Cr et 8 % Ni désoxydé à l'aluminium, le soufre, même pour des teneurs initiales élevées, ne perturbe pas de façon sensible la déphosphoration qui se déroule pratiquement comme lorsque le bain est préalablement désulfuré.

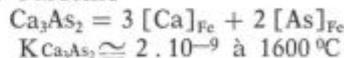


Slika 11 Zmanjšanje vsebnosti nekovinskih elementov pri obdelavi silicijevega jekla s kalcijem.

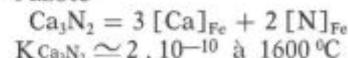
Fig. 11 Evolution des teneurs en éléments non métalliques pendant le traitement d'un acier au silicium par le calcium.

Les divers essais réalisés aussi bien sur acier au carbone que sur acier inoxydable ont confirmé, comme l'avaient signalé Nakamura et al.¹⁴ dans leur étude en refusion sous laitier électro conducteur, que le calcium réagit également sur d'autres éléments non métalliques et en particulier sur l'arsenic et sur l'azote (fig. 11). Les produits de solubilité des composés susceptibles de se former, déterminés expérimentalement à partir d'analyses de prélèvements qui ont respectivement pour valeur

— Pour l'arsenic



— Pour l'azote



sont du même ordre de grandeur que celui de Ca_3P_2 . Suivant la composition initiale du bain, un de ces éléments peut, par conséquent, réagir préférentiellement aux autres. C'est ainsi que dans l'exemple illustré sur la figure 11 l'arsenic est fixé dès le début du traitement, la déphosphoration ne devenant importante que lorsque la teneur du métal en ce premier élément est inférieure à 300 ppm.

Literatura, References

1. Olette M., Gatellier C.: Commission des Communautés Européennes — Luxembourg, 29. nov. — 1er déc. 1977 Gatellier C, Olette M.: Rev. Mét. (1979) p. 377—386
2. Plöckinger E.: J. I. S. I., (1963), **201**, 7, p. 576
3. Lindon P. H., Billington J. C.: J. I. S. I., (1969), **207**, 3, p. 340
4. Bienvenu Y., Mme Fritsch J., Gatellier C., Henry J., Olette M.: C. I. T. du CDS (1978), p. 1183—1237
5. Ekerot S.: Scand. J. of Met. (1974), p. 21—27
6. Bernard G., Urbain G., Riboud P.: Rapport IRSID (1980) (à paraître)
7. Förster E., Klapdar W., Richter H., Rommerswinkel H., Spetzler E., Wendorf J.: Stahl und Eisen, (1974), 94, 11, p. 474 — C. I. T. du C. D. S., (1974), 10, p. 2295
8. Gatellier C., Jacquemot A., Henry J. M., Olette M.: C. I. T. du C. D. S., (1977), 2, p. 393
9. Saxena S. K., Engh T. A.: Scand. J. of Met. (1976), 5, p. 105
10. Plöckinger E., Holzgruber W., Kühnelt G.: Radex-Rundschau, (1969), 2, p. 508
11. Riboud P., Olette M.: Congrès «Physico-Chimie et Sidérurgie», Versailles 23—25 octobre 1978, p. 198
12. Riboud K., Motte J. P., Semaneuch D., Jeanneau M.: Symposium «Ladle treatment of carbon steel» McMaster University Hamilton — Ontario, mai 1979
13. Petrukhin S. N., Grigoryan V. A., Stomakhin A. Ya., Ponomarenko A. G., Kosyrev L. K., Topilin V. V.: Izv. V. U. Z. Chernaya Metall. (1975), (3), p. 76—80, (BISI 13 445)
14. Nakamura Y., Tokumitsu N., Harashima K., Segawa K.: Trans. ISIJ (1976), 16, p. 623—627
15. Petrukhin S. N., Stomakhin A. Ya., Grigoryan V. A., Ponomarenko A. G., Kosyrev L. K., Topilin V. V.: Steel in the USSR (1977), (5), p. 273—274
16. Nakamura Y., Harashima K., Ito M.: 93rd ISIJ Meeting April 1977, no. 102
17. Katayama H., Inatomi M., Kajioka H., Kono T.: 93rd ISIJ Meeting, April 1977, no. 103
18. Kaneko K., Sano N., Takeuchi S., Shiomi S., Matsu-shita Y.: 93rd ISIJ Meeting, April 1977, no. 104, Tetsu to Hagané (1977), 63, p. 2292—2298
19. Nakamura Y., Harashima K., Ito M.: Tetsu to Hagané (1977), 63, p. 2287—2291
20. Tokumitsu N., Harashima K., Nakamura Y.: Tetsu to Hagané (1977), 63, p. 2172—2180
21. Nakamura Y., Ito M., Harashima K.: Tetsu to Hagané (1978), 64, p. 402—410
22. Katayama H., Kajioka H., Harashima K., Inatomi M.: Trans. ISIJ (1979), 19, p. 636
23. Kusakawa T., Ohori M., Yoshioka K.: Tetsu to Hagané (1979), 65, no. 11, p. S 723
24. Sponseller D. L., Flinn R. A.: Trans. AIME (1964), **230**, no. 6, p. 876

Les teneurs résiduelles en non métalliques susceptibles d'être atteintes en fin de traitement dépendent, comme pour la déphosphoration, de la composition du bain métallique. Le tableau suivant permet de comparer les valeurs d'équilibre calculées pour $P_{Ca} = 1$ bar avec les teneurs expérimentales moyennes les plus faibles obtenues sur un acier au carbone ($0,6 < \% C < 0,9$) et sur un acier inoxydable à environ $0,5 \% C$.

	Termodinamični izračun Calcul thermodynamique $P_{Ca} = 1$ bar		Eksperimentalni rezultati Résultats expérimentaux	
	Čisto železo Fer pur	Jeklo 18 % Cr — —8 % Ni Acier 18 % Cr — —8 % Ni	C jeklo Acier au C	Jeklo 18 % Cr — —8 % Ni Acier 18 % Cr — —8 % Ni
P_{ppm}	70	100	65	90
N_{ppm}	70	360	100	340

IV — CONCLUSION

Le calcium sous forme d'alliages ou de composés est actuellement couramment utilisé dans de nombreuses aciéries pour agir sur la composition et la morphologie des inclusions oxydées et sulfurées dont certaines resteront piégées dans le métal solide. Les conditions de formation de ces inclusions et l'influence qu'elles auront sur les propriétés d'emploi des principales nuances d'acier ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années et commencent à être bien connues.

L'addition de calcium à l'acier, à raison de plusieurs kg/t, peut également conduire à diminuer les teneurs d'autres éléments non métalliques en solution, en particulier le phosphore, l'azote et l'arsenic jusqu'à des valeurs inférieures à 100 ppm. Les produits de solubilité des composés formés

$$(K_{Ca_3P_2} \cong 2 \cdot 10^{-10}, K_{Ca_3As_2} \cong 2 \cdot 10^{-9}, \\ K_{Ca_3N_2} \cong 2 \cdot 10^{-10})$$

déterminés au cours d'une étude récente réalisée à l'IRSID permettent de calculer, pour chaque nuance, les limites d'un tel traitement.