

钙 洁 净 钢

音谷登平 形浦安治 著 刘新华 韩郁文 译



冶金工业出版社



(京)新登字036号

内 容 提 要

本书共分7章,内容包括炼钢中的钙;钙的物理冶金和钙合金;钙的加入方法;钙的脱氧和脱硫;钙对非金属夹杂物的影响;钙处理钢的机械性能和钙易切削钢。本书内容丰富,简明扼要,总结了国际上大量文献资料,对从事炼钢和材料生产、科研的人员和冶金院校的教师、学生是一本很好的参考书。

钙 洁 净 钢

音谷登平 形浦安治 著

刘新华 韩郁文 译

蔡开科 校

责任编辑 易文君

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街高碑院北巷58号)

新华书店总店科技发行所经销

北京昌平百善印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张5.75 字数149千字

1994年5月第一版 1994年5月第一次印刷

印数0,001~1,400册

ISBN 7-5024-1353-7

TF·314 定价7.00元

译者的话

近十多年来，钢液加钙处理工艺在我国不少钢厂得到了成功的应用，在净化钢液，改善钢水的可浇性以及提高钢质量和扩大钢品种等方面取得了明显效果，已成为钢包炉外精炼处理的一个重要方法。

近年来国内陆续编辑出版了不少的喷射冶金の译文集。但迄今为止还没有一本关于钙处理钢の专著问世。日本音谷登平教授撰写的《カルシウム钢清净化と介在物制御》阐明了钙和钙合金の物理化学性质；钙溶解和反应の热力学和动力学；钙处理钢夹杂物组成形态和分离；钢液加钙方法の工艺特性和冶金效果以及钙处理钢の力学性能和工业使用效果。本书系统总结了日本和其他国家在这方面的研究和应用成果，内容简明扼要，理论联系实际。此书的翻译出版，希望对我国冶金工作者有所裨益。

译者衷心感谢原书作者音谷登平先生对将此书译成中文の允许。音谷先生在给译者の来信中写道：“我衷心地祝贺《カルシウム钢清净化と介在物制御》中译本出版。目前世界上广泛采用向钢液中加钙方法有两种：一种为喷射钙粉法；另一种为喂包芯线法。前者价格较贵，后者较便宜。全欧洲和美国每年消耗约30 000t钙合金包芯线。我希望中国采用较便宜の喂包芯线法生产钙洁净钢。”

本书第1、2、3、5、7章由刘新华翻译，第4、6章由韩郁文翻译。全书由蔡开科审校。限于译者水平，书中不确切或错误之处，敬请读者批评指正。

译者
于北京科技大学
1993年1月

作者前言

使用钙洁净钢作为本书的标题，意思是指钢中含有元素钙。斯庞赛勒博士测定1600℃时钙在液体铁中的溶解度为0.032%，而作者测定的值为0.024%。

50年代后半期，炼钢工艺的进步是铝镇静钢的生产、真空处理（即DR和RH法），以及电渣重熔（即ESR法）的应用。但人们对钙处理钢熔体的效果仍存在怀疑和争论。

当时，作者正在研究不锈钢的可浇注性和过共析铸钢中球状石墨的形成。这一研究导致开发了新的铁基钙合金，它是由传统的硅钙合金加一定比例的铁、锰、铝组成的，因此提高了合金的密度，炼钢应用时便于合金化。这些发展导致了人们对钙冶金的兴趣，从而开始了钙对钢性能影响的基础研究。正在这时日本东北大学的后藤博士发展了一种分析钢中微量钙的先进技术。同时该大学的门间教授发现了钙对钢性能的有益影响，特别是钙能改善钢的晶粒度、控制夹杂物的形态、以及改善钢的韧性等。在60年代，日本金属研究所发表了《钙镇静钢》的小册子，总结了这一时期的研究成果。

作者首次试验是用钙处理过共析铸钢，试验发现加钙可以提高钢凝固时球状石墨的沉淀，同时改善了石墨铸钢的性能。应用加钙钢制造轧辊和汽车曲轴，不仅在日本而且在欧洲也得到了发展。

1959年作者应邀到原联邦德国和瑞典去对钙处理洁净钢的生产进行技术指导。1960年原联邦德国的多特蒙德·赫尔德联合公司(Dortmund Hörder Union)介绍了他们生产钙易切削钢的情况。许屯韦尔柯·奥伯豪森AG(Hüttenwerke oberhausen AG)

公司（即现在的蒂森·尼德尔海AG公司），发明了用喷射法往钢熔体中加钙的方法。最初仅在原联邦德国应用钙处理钢，随后推广到全世界。但真正被工业上接受，并见成效则是1970年以后。随着现代工业技术的飞速发展，钢的生产和精炼技术都有了很大的发展。加钙处理钢液和其他辅助技术迅速发展，促进了钢包冶金、连铸、模铸时加钙处理的应用成功。同时发现了加钙钢的许多新特性，加钙处理钢能改善钢质量，满足用户的苛刻要求，如输送油和气的管线钢即是一个很好的例子。

关于本书的内容，第一章的内容包括20世纪初期用钙精炼钢的最初尝试，所获得的有争议的结果、实验和误差及理论分析；第二章内容包括金属钙的生产，钙的物理和化学特性，及工业上使用的二元及多元钙合金的组成；第三章描述了钢中加钙的方法及工业应用钙处理的主要工艺；第四章阐明了钢用金属钙和钙合金脱氧脱硫的主要机理；第五章的内容为钙处理后钢中夹杂物的形成，铝酸钙类氧化物夹杂，钙的硫化物夹杂，以及夹杂物组成和形态的变化；第六章钢中加钙的工业应用包括细化晶粒、高洁净度钢的生产、硫化物形态控制、钢的力学性能、方向性和其他特性的改善；第七章为钙易切削钢的性能及易切削钢在汽车工业应用的重要性。通观全书内容，人们可能发现有不足之处，然而一项工艺的应用，需要不断地探索、发展和进步。我们希望此专著，能使读者对在实际上有重要意义、在炼钢领域产生革命性变革的钙处理钢工艺，有所了解。

作者衷心感谢东北大学的的场幸雄教授的大力支持和鼓励及日本钢铁公司惠吉山治博士、迪特里希·厄尔施勒盖尔博士和哈姆吉·阿部先生的有益帮助。

作者对科学协会、实验室和工业研究所的全体成员的合作及提供有价值的研究成果表示感谢。

音谷登平

1986年7月于东京

目 录

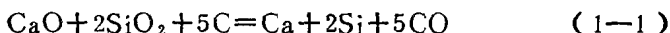
1	钢中的钙	(1)
2	钙的物理冶金和钙合金	(5)
2.1	钙的生产	(5)
2.1.1	电解法	(5)
2.1.2	热还原法	(5)
2.2	钙的化学性质	(6)
2.3	钙的物理性质	(7)
2.3.1	基本性质	(7)
2.3.2	沸点和蒸气压	(8)
2.4	钙在钢中的溶解度	(9)
2.5	二元和三元钙合金	(11)
2.5.1	硅和铝对铁-钙二元合金的互溶间隙的影响	(12)
2.5.2	单相熔体三元合金的组成	(14)
2.5.3	多组元钙合金	(17)
3	钢中加钙	(23)
3.1	传统加钙方法	(23)
3.2	喷射法 (TN Process)	(23)
3.3	弹丸投射法 (SCAT Process)	(25)
3.4	喂包芯线法 (WF Process)	(26)
3.5	喷枪喂丝法 (WL Process)	(29)
4	钙的脱氧和脱硫	(34)
4.1	钙氧化物和硫化物的热力学性质	(34)
4.2	钢液中金属钙脱氧	(37)
4.2.1	钙的加入方法及坩埚材料的影响	(37)

4.2.2	加钙后脱氧产物的形成	(41)
4.2.3	钙的脱氧能力	(43)
4.2.4	钙脱氧的平衡常数	(46)
4.2.5	钙的脱氧效率	(47)
4.3	复合脱氧	(49)
4.3.1	钙加硅或铝脱氧	(49)
4.3.2	硅钙 (CaSi) 脱氧	(51)
4.3.3	影响脱氧速度的因素	(54)
4.4	液体铁用钙脱硫	(60)
4.4.1	氧化钙坩埚的脱硫作用	(60)
4.4.2	硫和氧的浓度对脱硫过程的影响	(62)
4.4.3	包芯钙线脱硫	(65)
4.4.4	高合金钢的脱硫和脱磷	(67)
4.4.5	复合渣脱磷和脱硫	(71)
4.4.6	用钙和氯化钙渣去除杂质元素	(71)
5	钙对钢中非金属夹杂物的影响	(75)
5.1	非金属夹杂物的分类	(75)
5.2	钙铝酸盐	(77)
5.2.1	低碳钢中的夹杂物	(77)
5.2.2	中碳钢中的夹杂物	(81)
5.2.3	高碳钢中的夹杂物	(84)
5.2.4	夹杂物组成对水口堵塞的影响	(85)
5.2.5	夹杂物的变形性能	(88)
5.3	硫化钙的形成机理和硫化物夹杂形态控制	(91)
6	钙处理钢的机械性能	(95)
6.1	细晶粒洁净钢	(95)
6.1.1	铝、钙处理钢	(95)
6.1.2	奥氏体晶粒的细化	(101)
6.2	轧制钢材机械性能的方向性	(106)

6.2.1	轧制钢板的断裂韧性	(106)
6.2.2	工业试验结果	(110)
6.3	喷射法与喂包芯线法的比较	(118)
6.4	其他性能的改善	(123)
6.4.1	抗层状撕裂强度	(123)
6.4.2	抗氢脆裂纹	(127)
6.4.3	焊缝的塑性和韧性	(132)
6.4.4	线材的冷加工性	(137)
6.4.5	热轧钢板的成形性	(138)
6.4.6	不锈钢的塑性	(140)
6.4.7	无缝钢管的表面质量	(140)
6.4.8	疲劳性能	(151)
6.4.9	抗应力松弛裂纹	(154)
7	钙易切削钢	(159)
7.1	钙易切削钢的特点	(159)
7.2	脱氧方法和工具材料的影响	(161)
7.3	非金属夹杂物的重要性	(163)
7.3.1	对工具表面的粘附性	(163)
7.3.2	合适的夹杂物组成	(166)
7.4	复合组成的易切削钢及其应用	(168)

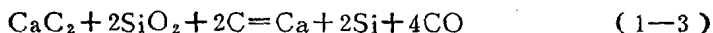
1 钢中的钙

戴维于1808年成功地分离出纯钙元素，因而发现了钙^[1]。然而，只有硅-钙合金(CaSi)的生产得到了发展，钙才作为添加剂以工业规模加入到钢熔体中得到应用。1896年，莫尔黑德和莎尔莫使用石灰、石英和焦炭或木炭，进行直接还原反应第一个生产出硅钙合金。



$$\Delta G^\circ = 383940 - 20.086T \quad (1-2)$$

随后，在1908年，博泽尔和威尔逊用CaC₂代替石灰，按以下反应生产CaSi合金。



$$\Delta G^\circ = 383940 - 20.086T \quad (1-4)$$

1906年，瓦茨^[2]把CaSi加入到钢熔体中，发现其能改善钢的纯净度。之后，戈尔德史密斯使用CaSi用铝热法还原铁的氧化物^[3]。在另一篇文章中^[4]，他指出CaSi是钢液的有效脱氧剂。盖伦基尔兴^[5]使用Al和Ca的混合物作为脱氧剂得到了类似结果。在以后的20年中，戈尔德史密斯的CaSi是有效脱氧剂的观点被许多作者的试验(如安德森^[6]和埃斯伯纳^[7])所证实。由此，人们认识到：含有钙的合金是钢液的有效脱氧剂，加入CaSi能减少钢中非金属夹杂物数量，因为脱氧产物比较轻，容易上浮到钢液表面。进一步还发现，如果CaSi合金加到炉渣中也有良好的作用。在1930年后，第一次试验证实了纯钙金属用于钢液脱氧的有效性^[6]。曼特尔和哈迪^[7]的试验指出：钙元素加入到有色金属熔体中也具有良好的作用。钙能去除铅中的铋，减少氢含量，在许多金属中可作为除气剂和脱氧剂，从而改善了材料的机械性能。

他们还提出了向钢液中加钙的方法：把钙混入海绵铁（Iron Sponge）或钢屑中压成小球或方块，用手动的气枪（图1-1）射入到钢液中，射击速度为200~300个/min。以后，改用马达驱动的机构；可以在5min内向60t钢包加入0.9kg/t的钙。由热力学计算指出：假定Ca蒸气压为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，在平衡条件下，Ca的脱氧

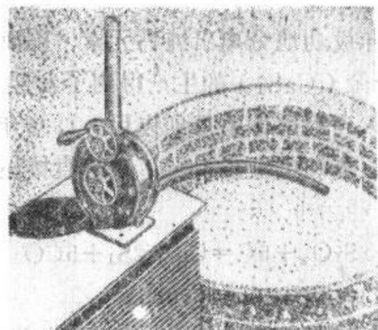


图1-1 加入钙粒的手动气枪[9]

能力足以使钢液中〔O〕含量降到 $10^{-8}\%$ [10]。然而，许多研究者对Ca作为脱氧剂的有效性和脱氧效率提出异疑。例如可罗尔[11]怀疑Ca处理能改善钢纯净度的可能性。因为Ca不能溶解在钢液中，仅在熔体表面起反应；Ca的沸点低（ 1439°C ），在钢液中仅以气泡形式存在。西姆斯[12]等建立了钢中夹杂物详细分类法，也发现用CaSi处理过的硅镇静钢与未处理过的硅镇静钢相比，在夹杂物类型和脱氧程度方面无多大差别。然而，最近几年，已有试验表明，钢液同时加Al和CaSi处理，可以减少有害的Ⅱ类硫化物（沿晶界分布硫化物）和串簇状 Al_2O_3 的数量，改变夹杂物形态和分布，改善了钢的塑性、韧性和热脆性[13,14]。在1950年前后，CaSi作为添加剂广泛用于炼钢工业中，但钢厂发现的问题仍然是：CaSi处理的效果不稳定，重现性差，且随钢液温度、加入时间、加入方法和其他生产条件而变化[15]。因此在本世纪中期，关于Ca处理效果以及在炼钢生产中应用Ca的问题存在分歧意见。在这时期，关于Ca处理工艺和效果的演变已在几篇文章中

做了详细的总结[16~18]。

然而，在1960年以后，世界炼钢工业迅速发展，含Ca的复合合金的生产有了进一步的发展，用Ca处理钢液脱氧的基础研究取得了很大的进展，特别是Ca处理改善了铸铁和高碳铸钢的韧性[19]。同时开发了Ca处理的易切削钢。最近几年，随着钢的精炼工艺的不断进步和对钢质量要求的日益严格，人们开发了新的加钙方法，以适应工业规模处理钢液，来改善钢纯净度和控制硫化物夹杂形态的需要。至此，钙处理已成为人们所公认的生产高质量钢的一种精炼工艺。

参 考 文 献

- (1) Sir Davy, H.: Phil. Trans. Roy. Soc. London. 98, 333 (1808).
- (2) Watts, O. P.: J. Am. Chem. Soc. 28, 1152 (1906).
- (3) Goldschmidt, H.: Z. Elektrochem. 14, 558 (1908).
- (4) Goldschmidt, H.: Electrochem. Metall. Ind. 6, 244 (1908).
- (5) Geiffenkirchen, T.: Stahl und Eisen. 28, 593 (1908).
- (6) Anderson, W. S.: Raw Mater. 4, 51 (1921).
- (7) Espana, I. M.: Rass. Min. Metall. Chim. 66, 55 (1927).
- (8) Ziehler, W.: Arch. Eisenhüttenw. 5, 299 (1931).
- (9) Mantell, C. L. and Hardy, C.: Met. Progr. 21, 60 (1932).
- (10) Chipman, I.: Trans. ASM. 22, 385 (1934).
- (11) Kroll, W.: Trans. Electrochem. Soc. 46, 81 (1934).
- (12) Sims, C. E. and Dahle, F. B.: Trans. Am. Foundrymen's Assoc. 46, 65 (1938).
- (13) Gagnebin, A. P.: Trans. Am. Foundrymen's Assoc. 46, 133 (1938).
- (14) Crafts, W., Egan, J. J., and Forgeng, W. D.: Trans AIME. 140, 233 (1940).
- (15) Ludwig, J. N., Jr.: Proc. Elect. Fum. Steel Conf., AIME. 6, 20 (1948).
- (16) Mantell, C. L. and Hardy, C.: Calcium Metallurgy and Technology, New York; Reinhold Publishing. 1945.

- (17) Grange, R. A., Shortsleeve, F. J., Hilty, D. C., Binder, W. O., Motock, G. T., and Offenhauer, C. M.: B, Ca, Cb and Zr in Iron and Steel, Part 2. New York: Wiley & Sons, 1957.
- (18) Sanno, Ito (Nippon Gakujutsu Shinkōkai Seikō Dai 19 linkai Hen): Tekko to Gokingenso (jō), Seibundo Shinkōsha, 1966, 219.
- (19) Morooka (Nihon Einzoku Gakkai Hen) Kyūjō Kokuen Chūtetsu no Riron to Jissai, Maruzen, 1966, 407.

2 钙的物理冶金和钙合金

钙是蕴藏量相当丰富的一种元素，在地壳中约占3.63%。钙主要是以氯化钙和碳酸钙形式存在于自然界。它们是生产金属钙、钙合金或含钙化合物的原料。生产金属钙有两种方法：熔盐电解法和热还原法^[1]。

2.1 钙的生产

2.1.1 电解法

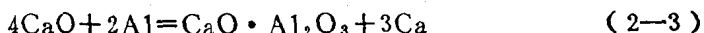
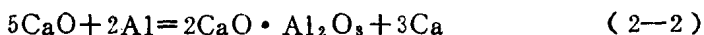
1920年在法国和德国，1939年在美国人们开始用电解法工业规模生产钙。一般是用纯氯化钙熔盐作为电解液，电解液中水含量对生产的效率有很大的影响。用索尔维氨苏打法（Solvey Ammonia Soda Process）生产氯化钙，得到的是含钙的水化物（ $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），然后加热使其转变为无水氯化钙。

使用接触阴极法进行钙的电解。阴极端部浸入到电解液中以建立电接触，随着Ca沉积在阴极上，阴极缓慢上升使其端部刚好与熔盐接触，因此Ca连续沉积在阴极端部形成圆柱体而得到原生钙，然后将它重新熔化铸成坯子。钙纯度一般为90~95%，并含有Fe、Al、Mg、Si、C和 CaCl_2 等杂质。

2.1.2 热还原法

1944年，加拿大的新英格兰石灰公司（New England Lime Co.）在真空状态下用铝热还原钙氧化物的方法，成功地生产了相当纯的金属钙。此法是皮金法的改进和翻版，目前大部分钙是用此法生产的。具体过程为：用煅烧的方法把 $(\text{MgCa})\text{CO}_3$ 转变为CaO，CaO粉末与Al屑或Al粉混合压成块，然后装入水平的反应器中，加热到1050~1200℃，抽真空到0.13Pa（ 10^{-3}mm

Hg)，则CaO与Al反应形成钙蒸气和铝酸钙，



Ca蒸气扩散到反应器的低温区，冷凝在三个较冷的套筒上，三个套筒分别保持在710℃、440℃和300℃，用此法可得到纯度达到99%的钙，主要杂质为Mg和Al。在 1.33×10^{-4} Pa (10^{-6} mmHg)高真空状态下，再次蒸馏其纯度可进一步提高。在工业上是在氮和氩气氛、 $5^3 \times 10^2 \sim 1.6 \times 10^3$ Pa (4~12 mmHg)真空状态下进行再次蒸馏以生产钙。表2—1表示工业用金属钙的典型纯度。

表2—1 6目钙粒的杂质含量，ppm

元 素	工业品种	精细品种
Mg	5000	5000
Al	3000	<10
N	800	<200
Fe	80	<10
Mn	100	<20

2.2 钙的化学性质

金属钙呈银白色，暴露在空气中时其表面立即覆盖氧化层，此氧化层逐渐转变为水化物和碳酸钙。钙的化学反应性比其他碱土金属（如Na和K）要弱，而化学活性与Ba和Sr相似，钙易与许多元素如O、N、H、S、P、C、Si和卤化物相结合。约300℃下Ca与O₂、N₂开始反应；约400℃可形成氯化物。在这两种情况下均能形成稳定的化合物。在CO₂气氛下加热钙会转变成Ca蒸气与CaC₂。Ca与N₂能形成Ca₃N₂化合物。隔绝空气状态下，氮气能吸收Ca形成Ca(NH₃)₂或Ca(NH₃)₃。在250℃，Ca与H₂开始反应生成CaH₂，它在高温下不稳定，高于900℃开始分解^[1]。

钙可与空气发生激烈反应，故必须隔离空气防止与氧接触。

为此,可在熔体表面上覆盖一定厚度的NaCl或KCl熔盐,或在惰性气氛下进行熔化操作。熔化金属钙常用高频炉、重油或硅碳棒炉。坩埚材质为石墨或钢。

金属钙是很软的,能加工成各种不同形状。工业用金属钙可做成环状、粒状、块状和棒锭等。工业上应用金属钙主要依赖于Ca的高反应性。因此,在高温下还原含钙的氧化物、氯化物或氟化物以得到含钙的金属,来作为铁、钢和有色金属的脱氧和脱硫剂。加入少量钙,会使材料的机械性能和其他性能得到相当大的改善。高真空熔炼含有Ba、Al、Mg合金时用Ca做除气剂有很长的历史,Ca在含Li、LiSi化合物以及碱金属化合物中也有广泛的应用[2]。

2.3 钙的物理性质

2.3.1 基本性质

钙的基本物理性质于表2—2所示。

表2—2 钙的物理性质

原子序数	20	熔点	850℃
原子质量	40.08	沸点	1483℃
原子价	2	晶体结构	fcc (25~450℃) bcc, hcp (450~850℃)
原子结构	2-8-8-2配位在K, L, M和N层		
原子半径	1.97Å	热膨胀系数	$22 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ (0~300℃)
离子半径	0.99Å(Ca ²⁺)	比热容	0.657J/g(-185~20℃) 0.624J/g(20℃~100℃)
共价半径	1.74Å	熔化热	8667J/mol
同位素	40, 42, 43, 44, 46, 48	蒸发热	151kJ/mol(1483℃)
原子体积	25.9cm ³ /g(原子)	导热率	1.256J/(cm·s·℃) (0~100℃)
电化学当量	0.20762mg/C		
密度	fcc 1.55g/cm ³ (20℃) bcc 1.48g/cm ³ (450℃)	电阻率	3.43μΩ/cm ³ (℃)

2.3.2 沸点和蒸气压

对于钢液的精炼来说, Ca的沸点和蒸气压是特别重要的。不同的研究者测定的Ca的熔点和蒸发热如表2—3。

表2—3 已发表的钙沸点和蒸发热数据⁽²⁾

作 者	发表年份 年	ΔH_{298} kJ/mol	ΔH_{BP} kJ/mol	T_{BP} ℃
哈特曼施奈德	1929	—	168.73	1439
凯 利	1935	—	—	1487
埃利奥特格莱泽	1960	176.68	150.05	1492
赫尔特格伦	1963	176.93	156.36	1483
库巴舍夫斯基埃文斯	1967	176.26	150.72	1483
许尔曼芬德斯利特谢德特	1974	171.45	144.74	1511

蒸气压与温度关系按下式计算:

$$\log p_{Ca} = -\frac{8920}{T} - 1.39 \log T + 12.45, \times 133.3 \text{ Pa} \quad (2-4)$$

在1550℃、1600℃、1650℃按(2—4)式计算的 p_{Ca} 分别为 1.06×10^5 , 1.83×10^5 , $2.34 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

1600℃时Ca蒸气压的测定值为 2.22×10^5 和 $3.74 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。尽管Ca蒸气压的真实值还存在争论,但在炼钢温度下高于 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。由于钙熔点比铁低以及在炼钢温度($\sim 1650^\circ\text{C}$)下高的蒸气压,把钙加入到钢液中需要特殊的方法和程序。因此,到目前为止还不能以纯钙的形式加入到钢液中,而是使用含有Si或Al的钙合金。这种钙合金中元素之间有强大的结合能,从而改变了单个组元的热力学性能。图2-1表示三种合金(Ca-Al, Ca-Al-Si, Ca-Si)中Ca含量与计算的Ca蒸气压和温度关系(假定合金为液态)。由图2-1可知,随Ca含量的减少, Ca沸点迅速增加;在一定温度下Ca的蒸气压降低。合金中Ca的沸点低于钢液温度。

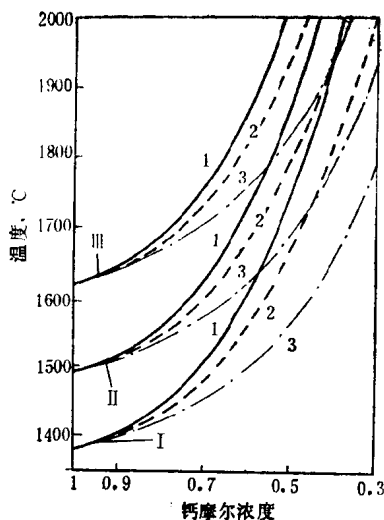


图2-1 Ca-Si, Ca-Al,
Ca-Si-Al ($x_{Si} = x_{Al}$)

合金中Ca的摩尔浓度对不同
压力下沸点的影响〔5〕

1—CaSi; 2—CaAlSi; 3—CaAl.

I— $p_{Ca} = 0.51 \times 10^5 \text{ Pa}$;

II— $p_{Ca} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$;

III— $p_{Ca} = 2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$

2.4 钙在钢中的溶解度

1890年,豪对钙在铁液中的溶解度提出了怀疑〔6〕。他认为即使在钢中发现了少量的钙,也似乎是氧化物、硅酸盐夹杂或炉渣卷入钢液中而带入的钙所致。1930年以后,对钙在钢液中的溶解度进行了新的研究,在密封的压力容器中熔化钢的试验指出,钙不能溶解在钢液和固体钢中〔7〕。

1948年,卡尔森〔8〕发明了钢中微量钙新的分析方法。试验指出,钢液中加入大量的CaSi,固体钢中钙含量为0.0036%。其他人的分析值为0.001%。这一值仍然归结于钙是以非金属夹杂形态存在

于钢中。1950年菲尔波鲁克〔5〕使用放射性Ca研究钢渣界面层Ca的分布,他发现在CaO-Al₂O₃-SiO₂渣层下钢液中含有 $6 \times 10^{-5} \% \text{ Ca}$ 。与此同时,莫罗弗加热Fe-Ni-C合金和CaO混合物到1700℃,发现合金中有0.02%Ca。根据热力学理论,Fe和Ca似乎不是完全相互溶解的〔11,12〕,因此只会有少量的Ca溶解在铁液中。然而,Ca是具有高反应性的活泼元素,在炼钢温度下仅以蒸气形态存在,用平衡试验来证实铁液中Ca的存在是十分困难的。因此,从理论上所预计的Ca在铁液中的溶解度值,在很长时间内未得到试验证明。

最近几年,斯庞塞勒及其合作者〔13〕成功地测定了在铁液和铁