

## Vliv poměru CaO – MgO na reologické vlastnosti systému CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

### Effect of CaO – MgO ratio on the rheological properties of CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system

Ing. Silvie Rosypalová, Ph.D.<sup>1,2</sup>; doc. Ing. Lenka Řeháčková, Ph.D.<sup>1,2</sup>; doc. Ing. Rostislav Dudek, Ph.D.<sup>1,2</sup>; doc. Ing. Bedřich Smetana, Ph.D.<sup>1,2</sup>; Ing. Simona Zlá, Ph.D.<sup>1,2</sup>; Ing. Monika Kawuloková, Ph.D.<sup>1,2</sup>; prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.<sup>1,2</sup>; Bc. Nikol Kubalová<sup>1</sup>

<sup>1</sup> VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra fyzikální chemie a teorie technologických procesů, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

<sup>2</sup> VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

*Viskozita je jednou z nejdůležitějších fyzikálně-chemických vlastností metalurgických tavenin, a to především z důvodu jejího nezanedbatelného vlivu na kinetické podmínky metalurgických procesů. Předložená práce je zaměřena na experimentální sledování vybraných reologických vlastností oxidických systémů, poněvadž jsou hlavní součástí metalurgických strusek a licích prášků. Dynamická viskozita je silně závislá nejen na vnitřní struktuře oxidických tavenin, ale také na teplotě a chemickém složení. Z těchto důvodů byl zkoumán vliv teploty a poměru CaO/MgO na viskozitu sledovaných systémů. Pro výzkum byl vybrán ternární oxidický systém CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, který z hlediska chemického složení představuje soustavu používanou v technologické praxi pro plynulé odlévání oceli. K tomuto systému byla vytvořena koncentrační řada s postupným nahrazováním CaO za MgO. Reologické vlastnosti byly studovány na vysokoteplotním viskozimetru Anton Paar FRS 1600 v rotačním režimu.*

**Klíčová slova:** reologické vlastnosti; dynamická viskozita; oxidické systémy

*The presented paper is focused on the study of chosen rheological properties of ternary oxide system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, which presents a simplified base of the casting powders used for continuous casting of steel. Viscosity is one of the most important physical properties of slag, in view of its direct effect on kinetic conditions of metallurgical processes. Viscosity of molten oxide systems is very sensitive to changes of temperature and of chemical composition. In this work the influence of ratio CaO/MgO on viscosity was researched. For an assessment of the influence of this ratio on the ternary system viscosity, the concentration series with gradual substitution of MgO by CaO was prepared. The rheological properties were observed by using a rotating viscometer Anton Paar FRS 1600. This viscometer allows measurement of viscosity dependence on temperature up to the temperature of 1 840 K. The viscosities of all the samples were measured during heating in the temperature interval from melting temperature to 1 820 K at the heating rate of 3.3 °C·min<sup>-1</sup>, and then during cooling at the cooling rate of 4.4 °C·min<sup>-1</sup>. On the basis of evaluated flow curves, it was found that systems with low concentration of MgO (0 – 18.45 wt. %) behave as Newtonian fluids, but systems with higher concentration of MgO (24.6 – 36.9 wt. %) behave as non-Newtonian pseudo plastic fluids. On the basis of evaluated temperature dependencies of viscosity, it was found that the viscosity of all the samples decreases exponentially with the increasing temperature and decreases with the increasing concentration of MgO up to 18.45 wt. %. With a further increase in the concentration of MgO the viscosity increases. The viscosity measured at heating of individual oxide systems is different than that measured during their cooling. This fact was confirmed in all investigated samples and it was probably caused by depolymerisation of the silicate structure during heating.*

**Key words:** viscosity; ternary system CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>; casting powders

Oxidické systémy, které tvoří základ licích prášků a metalurgických strusek, jsou technologicky velmi významné v široké škále aplikací, mezi které patří výroba oceli, výroba neželezných kovů nebo keramické procesy. Změny chemického složení těchto systémů výrazně ovlivňují termochemické a termofyzikální vlastnosti, zahrnující například tepelné kapacity, povrchové jevy, hustotu a viskozitu [1 – 2].

Viskozita patří mezi klíčové vlastnosti oxidických systémů. Má důležitou roli v přenosu hmoty i při chemických reakcích v metalurgických procesech. Příčinou viskozity je vzájemná přitažlivost mezi částicemi taveniny a tepelný pohyb těchto částic, který způsobuje jejich migraci mezi sousedícími vrstvami taveniny. Ve struskových (oxidických) systémech je viskozita určována silikátovou strukturou. Kyselá

struska s velkými polymerizovanými silikátovými ionty je vysoce viskózní a zásaditá struska s malými depolymerizovanými silikáty je méně viskózní [3]. Při přidání bazických oxidů do silikátové strusky, například CaO, MnO, MgO aj., je síťová struktura přerušena a viskozita klesá [4 – 6].

Systémy  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  jsou používány v mnoha metalurgických procesech. Ačkoliv se již spousta autorů [7 – 10] zabývala experimentálním studiem reologických vlastností a matematickým modelováním viskozity těchto systémů, řada těchto studií je limitována relativně nízkým obsahem MgO (~ 13 hm. %) a teplotním rozmezím naměřených hodnot dynamické viskozity. Z těchto důvodů se předložená práce zabývá mimo jiné experimentálním stanovením teplotní závislosti dynamické viskozity systému  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , u kterého dochází k postupnému nahrazování CaO za MgO, až do koncentrace 36,9 hm. % MgO.

## Experiment

Pro experimentální měření vybraných reologických veličin byly vybrány vzorky oxidických systémů vycházející z ternární soustavy  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . V tomto systému byl zachován stejný poměr dominantních složek jako v reálném licím prášku, který se používá pro plynulé odlévání oceli.

K tomuto systému byla vytvořena koncentrační řada postupným nahrazováním CaO za MgO, za účelem posouzení vlivu jiného modifikačního účinku oxidu hořečnatého na vybrané reologické vlastnosti. Všechny vzorky byly synteticky připraveny z čistých oxidů: CaO (99,5 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99 %),  $\text{SiO}_2$  (99,5 %) a MgO (99,4 %). Chemické složení všech vzorků uvádí tab. 1.

Tab. 1 Chemické složení studovaných oxidických systémů (hm. %)  
Tab. 1 Chemical composition of the studied oxide systems (wt. %)

	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO
<b>Vzorek 1</b>	47,20	36,90	15,90	0,00
<b>Vzorek 2</b>	47,20	24,60	15,90	12,30
<b>Vzorek 3</b>	47,20	18,45	15,90	18,45
<b>Vzorek 4</b>	47,20	12,30	15,90	24,60
<b>Vzorek 5</b>	47,20	0,00	15,90	36,90

Experimentální měření viskozity bylo prováděno na vysokoteplotním viskozimetru Anton Paar FRS 1600 [11], který je kombinací laboratorní pece a měřicí hlavy DSR 301. Zařízení je znázorněno na obr. 1. Reometr je z důvodu ochrany elektronických částí před přehřátím chlazený vzduchem a vodou. Měřicí systém se skládá z grafitového vřetena (tvaru kužele) upevněného na dlouhé keramické hřídeli připojené k hlavě reometru a grafitového kelímku, který je uchycen na spodní keramické hřídeli (obr. 1). Pohyb těchto hřídelí zajišťuje prvotní pneumatické nastavení polohy měřicího systému

a ruční, resp. jemnou regulaci ponoru vřetene do vzorku pomocí elektromotoru.

Celý systém je řízen automaticky softwarem Rheoplus 3.0. Jediný ruční úkon spočívá v jemné regulaci posunu vřetene do taveniny. Tento software umožňuje flexibilní programování testů a současně zobrazení a zpracování dat ve formě tabulek a grafů. Software zajišťuje také zobrazení polohy vřetene, teploty vzorku a aktuální hodnoty normálové síly, kterou vřeteno působí na povrch zkoumaného vzorku.

Viskozimetr umožňuje měření viskozity v rotačním a oscilačním režimu v rozsahu 3 mPa·s – 250 Pa·s a v teplotním rozsahu 573 – 1 840 K. Součástí viskozimetru je termočlánek 13%Rh/Pt sloužící k měření teploty. Pro zabránění oxidace grafitového kelímku a vřetena je experimentální měření viskozity prováděno v dusíkové atmosféře (čistota  $\text{N}_2 > 99,999$ ) při rychlosti průtoku plynu 150 l·h<sup>-1</sup>.

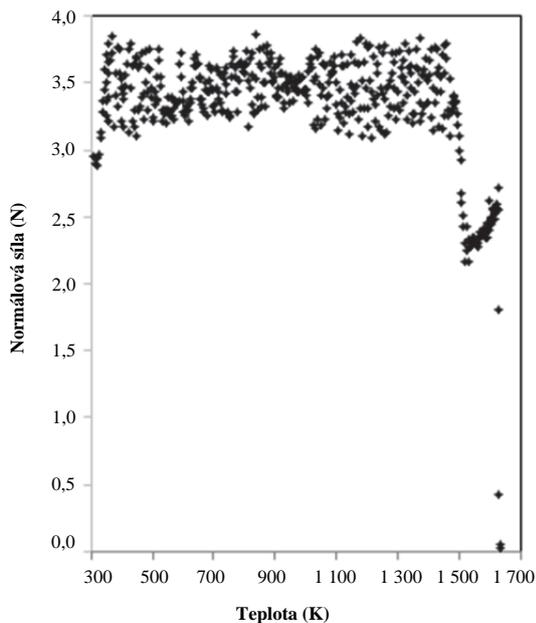


Obr. 1 Viskozimetr Anton Paar FRS 1600  
Fig. 1 Viscometer Anton Paar FRS 1600

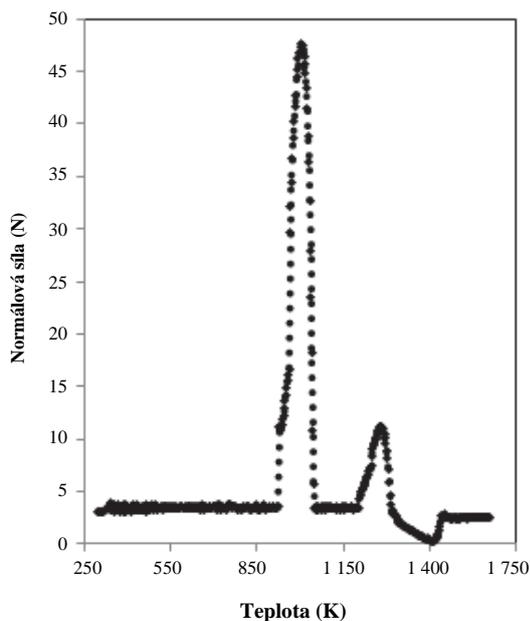
## Výsledky a diskuze

Jednotlivé vzorky o hmotnosti 55 g byly v grafitovém kelímku ohřívány na teplotu 1 673 K rychlostí 15,3 °C·min<sup>-1</sup>. Během tohoto ohřevu byla měřena normálová síla, kterou působí grafitové vřeteno na povrch zkoumaných vzorků. Průběh závislosti normálové síly na teplotě pro vzorek 1 je znázorněn na obr. 2. Z něj je patrné, že při teplotě 1 635 K dochází k poklesu normálové síly na nulovou hodnotu, což znamená, že systém je ve fázi likvidu. U vzorku 2 měla teplotní závislost normálové síly stejný průběh jako u vzorku 1.

V případě experimentálního stanovení teplotní závislosti normálové síly u vzorků 3 – 5, v teplotním intervalu 890 K – 1 050 K dochází k nárůstu normálové síly, z důvodu objemové dilatace vzorků. Tento průběh je znázorněn na obr. 3.



Obr. 2 Teplotní závislost normálové síly pro vzorek 1  
Fig. 2 Temperature dependence of normal force for the sample 1

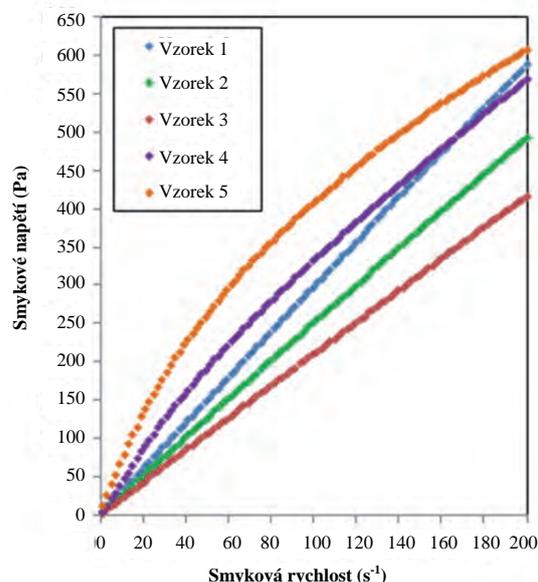


Obr. 3 Teplotní závislost normálové síly pro vzorek 3  
Fig. 3 Temperature dependence of normal force for the sample 3

Z obr. 3 je patrné, že při teplotě 1 455 K dochází k poklesu normálové síly na nulovou hodnotu. To znamená, že systém je ve fázi likvidu. Podobné průběhy teplotních závislostí normálových sil byly získány u vzorku 4 a 5.

Po roztavení vzorku bylo grafitové vřeteno ponořeno do taveniny, která byla poté 30 minut míchána z důvodu zajištění teplotní a koncentrační homogenity taveniny. Poté byla měřena závislost smykového napětí na smykové rychlosti z důvodu sestavení tokových křivek. Frekvence otáček se stupňovala od 0 do 200 min<sup>-1</sup>.

Pomocí této závislosti lze určit, zda se jedná o newtonskou nebo neneutonskou kapalinu. Na obr. 4 jsou znázorněny závislosti smykového napětí na smykové rychlosti pro všechny měřené vzorky.



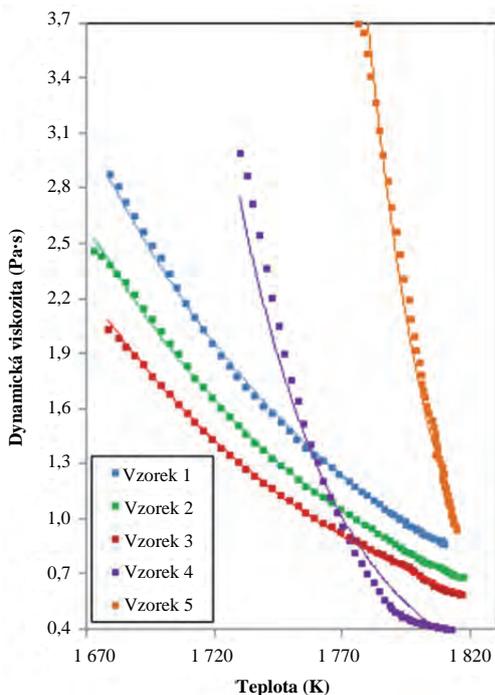
Obr. 4 Tokové křivky  
Fig. 4 Flow curves

Z těchto závislostí je patrné, že taveniny s nižším obsahem MgO (0 – 18,45 hm. % MgO, vzorky 1 – 3) se chovají jako newtonské kapaliny, vykazují lineární průběh závislosti smykového napětí na smykové rychlosti. Jako newtonské kapaliny se obecně označují ty kapaliny, jejichž viskozita je v každém časovém okamžiku nezávislá na jejím napěťovém a deformačním stavu. U těchto kapalin dochází k disipaci energie v důsledku viskózních vlastností kapaliny, tj. dochází k vzájemné interakci poměrně malých molekul uvažované kapaliny [12]. Taveniny s vyšším obsahem MgO (24,6 – 36,9 hm. % MgO, vzorky 4 a 5) se chovají jako neneutonské pseudoplastické kapaliny, které jsou charakterizovány poklesem zdánlivé viskozity při rostoucím smykovém napětí.

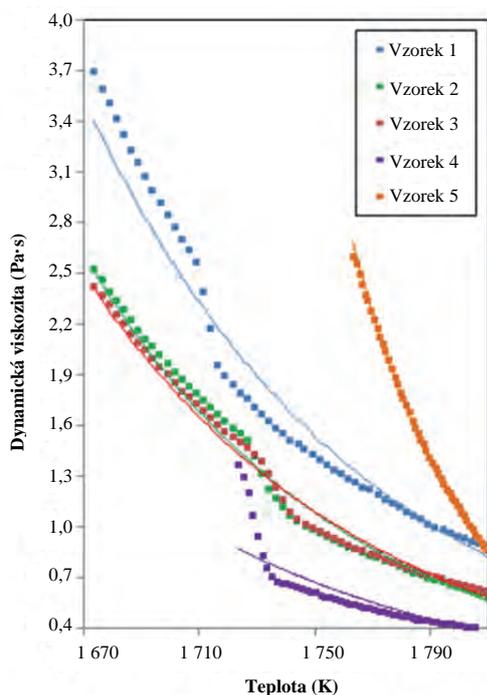
Experimentální měření dynamické viskozity probíhalo v rotačním režimu při ohřevu rychlostí 3,3 °C·min<sup>-1</sup> v teplotním intervalu  $T_{\text{tání}} - 1\ 820\ \text{K}$  a následně při ochlazování rychlostí 4,4 °C·min<sup>-1</sup> v teplotním intervalu  $1\ 820\ \text{K} - T_{\text{tání}}$ . V obou případech byla zvolena jako optimální frekvence otáček vřetena 85 min<sup>-1</sup>.

Výsledky experimentálního měření všech připravených systémů byly zpracovány jako teplotní závislosti viskozity.

Na obr. 5 jsou znázorněny teplotní závislosti dynamické viskozity všech vzorků získané při ohřevu. Na obr. 6 jsou znázorněny teplotní závislosti dynamické viskozity všech vzorků získané při ochlazování. Z těchto závislostí je patrné, že ve všech případech dochází k exponenciálnímu poklesu dynamické viskozity s rostoucí teplotou.



Obr. 5 Teplotní závislost viskozity během ohřevu  
Fig. 5 Temperature dependence of viscosity during heating



Obr. 6 Teplotní závislost viskozity během ochlazování  
Fig. 6 Temperature dependence of viscosity during cooling

Z obr. 5 je zřejmé, že dynamická viskozita klesá s rostoucím obsahem MgO v koncentračním rozmezí 0 – 18,45 hm. % (vzorek 1 – 3). Jak již bylo řečeno v úvodí části, viskozita je ve struskových systémech určována silikátovou strukturou. Poloměr jednotlivých iontů v tavenině také hraje důležitou roli. Ionty s větším poloměrem zvyšují hodnotu viskozity v tavenině.  $Mg^{2+}$

má menší poloměr než  $Ca^{2+}$ , což může způsobit také pokles viskozity v daném systému [13 – 14].

U vzorků s vyšším obsahem MgO (vzorek 4 a 5), tzn. v koncentračním rozmezí 24,6 – 36,9 hm. % MgO, dochází k nárůstu hodnot dynamické viskozity. Tento nárůst může být způsoben vylučováním jemných krystalků periklasu v tavenině.

Při srovnání obr. 5 a 6, je patrné, že u všech vzorků se hodnoty dynamické viskozity získané při ohřevu liší od hodnot dynamické viskozity získané při ochlazování. Například u vzorku 5 byly v teplotním intervalu 1 773 – 1 814 K získány hodnoty dynamické viskozity při ohřevu v rozmezí 0,95 – 3,13 Pa·s, zatímco při ochlazování v rozmezí 0,61 – 2,60 Pa·s. Tento rozdíl hodnot je pravděpodobně způsoben změnou charakteru taveniny po přetavení. Během teplotní zátěže dochází k depolymerizaci síťových struktur v tavenině a tím ke snížení hodnot viskozity. Při ochlazování nedochází zpětně k vysoké polymerizaci taveniny a z tohoto důvodu se hodnoty viskozity mohou pohybovat v nižším intervalu hodnot než při ohřevu.

## Závěr

Výsledky získané experimentálním výzkumem lze shrnout následovně:

- Sestrojením tokových křivek bylo zjištěno, že taveniny s obsahem oxidu hořečnatého v koncentračním rozmezí 0 – 18,45 hm. % MgO se chovají jako newtonské kapaliny, zatímco taveniny s vyšším obsahem oxidu hořečnatého (24,6 a 36,9 hm. % MgO) se chovají jako nenewtonské pseudoplastické taveniny.
- Viskozita u všech zkoumaných systémů exponenciálně klesá s rostoucí teplotou.
- Dynamická viskozita klesá s narůstajícím obsahem MgO do koncentrace 18,45 hm. %.
- U vzorků s koncentrací 24,60 a 36,90 hm. % MgO (vzorky 4 a 5) byly hodnoty dynamické viskozity vyšší než v případě systémů s nižším obsahem MgO. Tento nárůst je pravděpodobně způsoben vylučováním jemných krystalků periklasu.
- Hodnoty dynamické viskozity získané během ohřevu se liší od těchto hodnot získaných během ochlazování. Tento fakt se potvrdil u všech sledovaných vzorků a byl pravděpodobně způsoben depolymerizací silikátové struktury během ohřevu.

## Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

## Literatura

- [1] ŘEHÁČKOVÁ, L. et al. Influence of CaO Content on Viscosity of Molten CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System. *Archives of Materials Science and Engineering*, 59 (2013) 2, 61–68.
- [2] SMETANA, B. et al. Application of High Temperature DTA to Micro-alloyed Steels. *Metallurgija*, 51 (2012), 121–124.
- [3] NAKAMOTO, M., LEE, J., TANAKA T. A Model for Estimating of Viscosity of Molten Silicate Slag. *ISIJ International*, 45 (2005) 5, 651–656. ISSN 0915-1550.
- [4] MUDERSBACH, D. et al. Viscosity of Slags. *Steel Research*, 72 (2001), 86–90.
- [5] MATSUSHITA, T., HAYASHI, M., SEETHARMAN, S. Thermochemical and Thermophysical Property Measurement in Slag Systems. *International Journal of Materials and Product Technology*, 22 (2005), 351–390.
- [6] SAITO, N. et al. Viscosity of Blast Furnace Ttype Slags. *Metallurgical and Materials Transaction B* 34B (2003), 509–516.
- [7] TANG, X., L., et al. Viscosities Behavior of CaO – SiO<sub>2</sub> – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag with Low Mass Ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> and Wide Range of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content. *J. Iron Steel Res. Int.*, 18 (2011) 2, 1.
- [8] ZHANG, L., JAHANSHAH, S. Review and Modelling of Viscosity of Silicate Melts: PartI. Viscosity of Binary and Ternary Silicates Containing CaO, MgO and MnO. *Metallurgical and Materials Transaction B*, 29B (1998), 177–186.
- [9] GAO, Y.-M., WANG, S.-B., HONG, CH., MA, X.-J., YANG F. Effects of Basicity and MgO Content on the Viscosity of the SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-9 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag System. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 21 (2014) 4, 353–362.
- [10] SONG, M., SHU, Q., SICHEN, D. Viscosities of the Quaternary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> Slags. *Steel research int.*, 82 (2011) 3, 260–268.
- [11] ROSYPALOVÁ, S. et al. Effect of Change of Chemical Composition of Molten Oxide System on their Viscosity. *Hutnické listy*, 66 (2013) 6, 9–12. ISSN 0018-8069.
- [12] MILLS, K., C. The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags. *ISIJ International*. 33 (1993) 1, 148–155.
- [13] TURGDOGAN, E. T. *Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses*. London: The Metals Society, 1983.
- [14] PARK, J.H. Structure – Property Relationship of CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> Slag: Quantitative Analysis of Raman Spectra. *Metallurgical and materials transaction B*, 44 (2013), 938–947.

## ArcelorMittal zklamal investory

Börsen-Zeitung

09.11.2016

Největší světový výrobce oceli ArcelorMittal připravuje své investory s ohledem na nízké ceny oceli v USA na obtížný konec roku. Koncernu se sídlem v Lucembursku dělají vedle přebytečných kapacit a levných importů problémy také stoupající ceny surovin. Kurs akcií po oznámení devítiměsíčních výsledků tak klesl nejprve až o 7 % a stáhl s sebou i kurzy konkurence ThyssenKrupp a Salzgitter. Postupně se pak kurs ustálil na minus 5,7 %. Cena ocelářského obra na burze se tak během pěti let snížila na polovinu na 10 mld. euro. Koncern sice zvýšil ve třetím čtvrtletí svůj zisk před zdaněním (Ebitda) o 40 % na 1,9 mld. USD, pro konec roku ale očekává slabší ziskovost než ve třetím čtvrtletí. „Velmi nás překvapil rychlý vzestup cen koksovateľného uhlí,“ vysvětloval finanční šéf koncernu. Koncern se pokouší přenést toto zvýšení na zákazníky, ale není jasné, zda se to podaří. Koksovateľné uhlí je vedle železné rudy druhou nejdůležitější surovinou při výrobě surového železa. Cena australského koksovateľného uhlí se od února ztrojnásobila na 250 USD za tunu. To je pro koncern velká rána, protože na rozdíl od železné rudy nemá vlastní zdroje koksovateľného uhlí.

## Obchodní válka o ocel

Börsen-Zeitung

18.11.2016

Jedno heslo a tvrzení se stalo trvalým politickým hořákem: „Importy levné oceli z Číny ohrožují statisíce pracovních míst v evropském ocelářském průmyslu a příbuzných oborech“. Proto nepřekvapuje, že EU plánuje změny směrnic, které by měly vyššími trestnými cly usnadnit udržení státem subvencovaných nebo pod výrobními náklady nabízených ocelářských výrobků mimo evropský trh. Není žádných pochyb, že čínské ocelářské výrobky, pocházející ze státem subvencovaných přebytečných kapacit tlačí na ceny oceli po celém světě. Cla lákají jako nejjednodušší a účinná odpověď. Jenže tato cla na konci postihnou vysoce vyvinuté země samotné. Obchodní bariéry ve prospěch ocelářského průmyslu škodí jiným odvětvím a zpochybňují mezinárodní dělbu práce. Mezi nejnovější antidumpingová cla ve výši až 81 % spadají cla na ocelové roury, které jsou používány v elektrárnách, na stavbách, jakož i v ropném a plynářském průmyslu. Tato odvětví, která rovněž zaměstnávají statisíce lidí, musí nyní za evropskou ocel platit téměř dvakrát tolik, než za čínské zboží. Mimoto mohou být trestná cla obcházena a také obcházena jsou. USA uvalily až 266% cla na čínskou ocel. Jenže Číňané už našli cesty, jak tuto překážku obejít. Dodávají ocel do Vietnamu, a odtud jde ocel bez jakéhokoliv cla na americký trh. V Evropě se děje něco podobného přes Srbsko. Změnou kurzu u antidumpingových cel EU jen uhýbá neřešené otázce, zda Číně udělí status tržní ekonomiky. V regionech Velké Británie a USA, které jsou srovnatelné s Porúřím, vedl odchod těžkého průmyslu k brexitu nebo volbě republikána Trampa prezidentem. I proto dnes sílí protekcionářské snahy pro ocelářský průmysl v Evropě.