



## Self-flow, physical, mechanical and slag corrosion properties of magnesia-based castable refractories containing tabular alumina

Büşra Alpdoğan<sup>ID</sup>, Suat Yılmaz\*<sup>ID</sup>

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Engineering Faculty, Istanbul University-Cerrahpaşa, 34320, Avcılar, İstanbul, Türkiye

### Highlights:

- Tabular alumina containing MgO based castables
- Self-flow properties
- Slag-refractory corrosion

### Keywords:

- Physical properties
- Mechanical properties
- Slag penetration
- Microstructural analysis

### Article Info:

Research Article  
Received: 19.07.2022  
Accepted: 10.12.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1142209

### Acknowledgement:

This study was supported by the Istanbul University-Cerrahpaşa Scientific Research Project Coordination Unit with the project number FYL-2017-27125. We thank the PiroMET Refractory Co. Factory Manager, Mr. Ferhat Tocan, for his contributions to the study.

### Correspondence:

Author: Suat Yılmaz  
e-mail: syilmaz@iuc.edu.tr  
phone: +90 532 456 7192

### Graphical/Tabular Abstract

To measure and compare the free flow behavior of the castable refractory mass, the ASTM C 860 self-flow tests were performed. According to the test results in Figure A; M-TABS6 and M-TABS10 MgO castable refractory samples, containing 6% and 10% tabular, were found to have high free flow and self-flowing properties by meeting the ( $F_0 > 80\%$ ) condition. It was determined that the higher the tabular alumina ratio in the MgO-based castable compositions examined, the better the free-flowing ability of the castables. It is observed that alumina facilitates wetting and thus fluidity due to its hydrophilic structure.



MgO based castable refractories	Spread diameter ( $d_m$ , mm)	Flow rate ( $F_0$ , %)
M-S0 (tabular free)	175	75
M-TABS3 (wt%3 tabular alumina)	170	70
M-TABS6 (wt%6 tabular alumina)	187	87
M-TABS10 (wt%10 tabular alumina)	205	105

Figure A. Results of self-flow test of the tabular containing MgO based castables

**Purpose:** The effects of chemical structure of MgO-based castable refractories containing tabular alumina in different ratios on self-flow, physical, mechanical and slag corrosion properties were investigated.

**Theory and Methods:** MgO-based pourable mixtures with 0, -3, -6 and -10 wt% Tabular Alumina were prepared and their free flow suitability was determined by self-flow test. According to the results; 6 wt% and -10 Tabular Alumina doped castables, passed the test and its suitability for self-flowing was determined. However, in order to be compared with each other, all mixtures were shaped in vibrating molds. The shaped samples were sintered by firing at 1600°C after a slow curing regime for effective dehydration and drying of MgO. Physical tests such as bulk density, apparent porosity and water absorption determination, mechanical tests such as cold compressive strength test, and chemical corrosion tests such as slag-refractory corrosion test were applied to the fired samples. The findings obtained as a result of characterization analyzes such as XRD and SEM/EDX were presented and analyzed comparatively.

**Results:** <sup>i)</sup> It is observed that hydrophilic alumina additive contributes positively to the “self-flowing” properties of MgO-based castable refractories. MgO-based self-flowing formable standard can be provided by adding 6 wt% and 10 wt% tabular alumina. <sup>ii)</sup> If it is doped with 3% tabular, it shows flow below the self-flow standard and an additional “vibration apparatus” is required for shaping. <sup>iii)</sup> For the dehydration of easily hydrating MgO, refractories must be subjected to drying heat treatment stages at increasing temperatures up to 350°C before firing and curing for a long time of 100 h. <sup>iv)</sup> When the physical and mechanical properties are examined; It is seen that M-S0 refractory samples have a porosity of ~11% and a compression strength of ~36 MPa. On the other hand, despite the porosity reaching ~15% as a result of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelization reaction and lattice growth in “tabular alumina doped” samples, it is concluded that it can reach a compression strength of ~34 MPa. <sup>v)</sup> In tabular alumina doped MgO-based refractories; By supporting the in-situ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinel formation with a melting point of 2135°C, the MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinel reaction with a much lower melting point (1250°C) can be prevented, reducing the slag diffusion, and also the formation of CaMgSiO<sub>4</sub> with a melting point, such as 1490°C, which occurs as a result of corrosion. appears to be limited.

**Conclusion:** It is understood that 6% or more tabular alumina additive is beneficial for MgO-based castable refractories to gain self-flowing property without requiring additional equipment such as vibrators and consuming more energy.



## Tabular alümina içeren magnezya bazlı dökülebilir refrakterlerin kendinden akış, fiziksel, mekanik ve cüruf korozyonu özellikleri

Büşra Alpdoğan<sup>ID</sup>, Suat Yılmaz\*<sup>ID</sup>

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34320, Avcılar, İstanbul, Türkiye

### ÖNEÇIKANLAR

- Tabular alumina içeren MgO bazlı dökülebilir refrakterler
- Kendinden akış özellikleri
- Cüruf-refrakter korozyonu

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 19.07.2022

Kabul: 10.12.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1142209

### Anahtar Kelimeler:

Fiziksel özellikler,  
mekanik özellikler,  
cüruf yayınımlı,  
mikroyapısal analizler

### ÖZ

İyi refrakterlik, yüksek sıcaklıklara dayanım ve bazik ortamda kimyasal stabilitesinin yüksek olması gibi olumlu özellikleriyle magnezya (MgO) bazlı tuğla tipi refrakterler, başta çelik üretiminde olmak üzere, bazik yüksek sıcaklık proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. MgO'nun "tuğla" tipleri yaygın kullanıma sahipken, "dökülebilir" uygulamaları aynı hızda gelişmemiştir. Bunun nedeni, MgO'nun sulu ortamda hidrate olmasıdır. Bu çalışmada, farklı oranlarda tabular alümina içeren magnezya bazlı dökülebilir refrakterlerde kimyasal bileşimin malzemelerin fiziksel, mekanik ve korozyon özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Ağ. -%0, -3, -6 ve -10 Tabular Alümina katkılı MgO bazlı dökülebilir karışımları hazırlanmış, bunların kendinden akma testi ile serbest akış uygunluğu belirlenmiştir. Sonuçlara göre; ağ. -%6 ve -10 Tabular Alümina katkılı dökülebilirler, testi geçerek kendinden akmaya uygunluğu belirlenmiştir. Ancak birbirleriyle karşılaştırılabilmesi için tüm karışımlar, titreşimli kalıplarda şekillendirilmiştir. Şekillendirilmiş numuneler, MgO'nun efektif dehidrasyonu ve kurutulması için yavaşça uygulanan kürleme rejiminin ardından 1600°C'de pişirilerek sinterlenmiştir. Pişmiş numunelere bulk yoğunluk, görünür gözeneklilik ve su emme tayini gibi fiziksel testler, soğukta basma dayanımı testi gibi mekanik testler, cüruf-refrakter korozyon testi gibi kimyasal korozyon testleri uygulanmıştır. XRD ve SEM/EDX gibi karakterizasyon analizleri sonucu elde edilen bulgular, karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda; tabular alümina katkısının, MgO bazlı dökülebilir refrakter malzemelere etkileri ortaya konmuş ve kendinden akış özelliğinin sınırları belirlenmeye çalışılmıştır.

## Self-flow, physical, mechanical and slag corrosion properties of magnesia-based castable refractories containing tabular alumina

### HIGHLIGHTS

- Tabular alumina containing MgO based castables
- Self-flow properties
- Slag-refractory corrosion

### Article Info

Research Article

Received: 19.07.2022

Accepted: 10.12.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1142209

### Keywords:

Physical properties,  
mechanical properties,  
slag penetration,  
microstructural analysis

### ABSTRACT

Magnesia (MgO) based brick type refractories are widely used in basic high temperature processes, especially in steel production, with their positive properties such as good refractoriness, resistance to high temperatures and high chemical stability in basic environments. Although the "brick" types of MgO are widely used, the "castable" applications have not developed at the same pace. This is because MgO is hydrated in an aqueous medium. In this study, the effect of chemical composition on the physical, mechanical and corrosion properties of magnesia-based castable refractories containing tabular alumina in different proportions was investigated. MgO-based pourable mixtures with 0, -3, -6 and -10 wt% Tabular Alumina were prepared and their free flow suitability was determined by self-flow test. According to the results; 6 wt% and -10 Tabular Alumina doped castables, passed the test and its suitability for self-flowing was determined. However, in order to be compared with each other, all mixtures were shaped in vibrating molds. The shaped samples were sintered by firing at 1600°C after a slow curing regime for effective dehydration and drying of MgO. Physical tests such as bulk density, apparent porosity and water absorption determination, mechanical tests such as cold compressive strength test, and chemical corrosion tests such as slag-refractory corrosion test were applied to the fired samples. The findings obtained as a result of characterization analyzes such as XRD and SEM/EDX were presented and analyzed comparatively. As a result of these studies; By revealing the effects of tabular alumina additive on MgO based castable refractory materials, the limits of self-flowing property were tried to be determined.

## 1. Giriş (Introduction)

MgO refrakterlerin bazik cürüflara karşı yüksek korozyon dayanımına sahip olduğu bilinmektedir. Doğal MgO bazlı refrakterlerin; şekilli tuğla yerine, dökülebilir olarak üretimi ve kullanımı günümüzün güncel konuları arasındadır [1-4]. Ancak MgO'nun hızla hidrasyona uğraması, MgO bazlı dökülebilirler için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Zira bu aşamada yoğun brucite ( $Mg(OH)_2$ ) formasyonu oluşumunu takip eden hacimsel genişleme sonucu, kütleme ve kurutma adımları sırasında dökülebilir refrakter malzemenin özellikleri bozulmaktadır [5-8]. Bu soruna karşı; kontrollü ısıtma hızı ve belirli sıcaklıklarda uzun süre bekleme şeklinde ilerleyen kütleme veya kurutma rejimi uygulanarak, dehidrasyonun yaratacağı çatlama zararının minimuma indirilebileceği belirtilmiştir [9]. Kütleme ve kurutma uygulamasıyla birlikte düşük miktarda micro silica [10], asetik asit [11] gibi anti-hidrasyon ajanlarının kullanılmasının yararlı olduğu bildirilmektedir. Günümüzde MgO ve hatta MgO-C bazlı dökülebilir refrakterler, self-flow, shotcrete gibi uç uygulama örneklerinde dahi uygulanmaya başlanmıştır [12-14]. Alümina bazlı dökülebilir refrakterlerin ise hidrasyon gibi bir sorunu yoktur ve dökülebilir refrakter uygulamalarında daha yaygın ve kolay uygulama alanları bulmaktadır. Alümina bazlı refrakterlerde düşük miktarda MgO katkısının, in-situ  $MgO \cdot Al_2O_3$ -spinel oluşumuna ve bunun yarattığı kafes büyümesinin poroziteyi iyice artırmasına rağmen, cürufa karşı dayanımın arttığına dair çalışmalar gözlenmektedir [15, 16]. Alüminaya katkılanan MgO'nun tane boyutu incelidikçe in-situ spinelleşme reaksiyonun hızlanmasına ve yapıda daha az hacimsel genişleme olacağı bildirilmektedir [15, 17]. Sol-gel destekli in-situ spinel elde edilebilmesine yönelik çalışmalar da bulunmaktadır [18-20]. Bu çalışmada, farklı oranlarda tabular alümina ilavesinin, MgO bazlı dökülebilir refrakterlerin çeşitli özellikleri üzerine etkisinin karşılaştırmalı şekilde incelenmesi amaçlanmıştır. Kendinden akış, bulk yoğunluk, görünür gözeneklilik gibi fiziksel özellikler, soğukta basma mukavemeti gibi mekanik özellikler ile cüruf korozyonu gibi kimyasal özellikler, XRD, SEM/EDX gibi mikroyapısal karakterizasyona yönelik analitik testler gerçekleştirilerek, karşılaştırmalı olarak refrakter performansları değerlendirilmiştir ve irdelenmiştir.

## 2. Deneysel Metot (Experimental Method)

### 2.1. Malzemeler ve Numunelerin Hazırlanması (Materials and Preparation of Samples)

Magnezya bazlı dökülebilir refrakterlerin üretiminde; Kümaş Manyezit Sanayi A.Ş. (Türkiye)'den temin edilen KÜMAŞ KM 1A kalitesindeki sinter MgO ve Alteo firması (Fransa)'dan temin edilen Tabular- $Al_2O_3$  (T60) agregaları kullanılmıştır. Hammaddelerin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Sinter MgO Agregası (Sinter MgO aggregate)

Kimyasal Özellikler (chemical prop.)	wt.-%
MgO	95,50
CaO	2,10
SiO <sub>2</sub>	1,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10
Fiziksel Özellikler (physical prop.)	
Tane boyutu (mm)	0-15
Özgül Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	3,39
Ateş kaybı (ağ%)	0,10

Dökülebilir refrakter harçlarının karıştırılması, üç aşamadan oluşur; <sup>i</sup>Kuru tozdaki aglomeratlar parçalanır ve partiküllerin ilk homojenleşmesi başlar, <sup>ii</sup>Tozları kuru bir akışkan durumuna dönüştürerek malzemeye su eklenir. Yüksek karıştırma enerjisi gerektiren bu bölüme "dökülebilir dönüm noktası" denir, <sup>iii</sup>Gerekli tüm suyun eklenmesinden sonra, malzeme uygun şekilde kararlı ve homojen hale gelinceye kadar karıştırılır [21]. Üretim akım şeması, Şekil 1'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Tabular  $Al_2O_3$  toz (Tabular  $Al_2O_3$  powders)

Kimyasal Özellikler (chemical prop.)		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	>99,6
Na <sub>2</sub> O	ppm	3200
CaO	ppm	130
SiO <sub>2</sub>	ppm	130
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	130
Fiziksel Özellikler (physical prop.)		
Partikül Boyut Dağılımı D50	µm	55
< 15 µm	%	15
< 125 µm	%	93
Spesifik yüzey alanı	cm <sup>2</sup> /g	5000
Ateş yazaı 20°C / 1000°C	%	0.13

KÜMAŞ KM 1A (0-15 mm) kalitesindeki MgO agregasından oluşan kuru harmana sırasıyla ağ.% -0, -3, -6 ve -10 (M-S0, M-TABS3, M-TABS6, M-TABS10) T60 (tabular alümina, Alteo) tozları ilave edildikten sonra ~5 min Hobart tipi karıştırıcıda önce kuru karıştırılarak homojenizasyon sağlanmıştır. Daha sonra, ~ağ.% 6 kadar sertliği düşük (kireci az) su katılıp, karıştırmaya devam edilerek dökülebilir refrakter beton çamur massesi (refractory castables) hazırlanmıştır. Elde edilen bu dökülebilir masse, titreşimli masa üzerine sabitlenmiş özel tasarım çelik kalıplara dökülüp, şekillendirildikten sonra ~30°C'de ½ h bekletilerek betonlaşması ve kuru mukavemet (green strength) kazanması sağlanmıştır. Ardından potalı ve potasız refrakter numuneler, 50°C → 100°C → 150°C → 180°C → 250°C → 300°C → 350°C'de birbirini takip eden ve her kademedede belirli bir süre beklenerek, toplamda 100 h süren kütleme/kurutma işlemine tabi tutulmuştur. MgO bazlı betonların dengeli dehidrasyonu için kontrollü kurutma işlemi gerekmektedir (Şekil 2). Masse içindeki hidrate olmuş MgO'nun dehidrasyonu için yapılan kütleme ve kurutma tavlama rejiminin tamamlanmasının ardından refrakter beton numuneler, SFL marka HCTCF 940A model elektronik kontrollü sinterleme fırında 1600°C sıcaklığa kadar 10°C/min hızla ısıtılarak, burada 2 h süreyle bekletilerek, sinterlenmiştir.

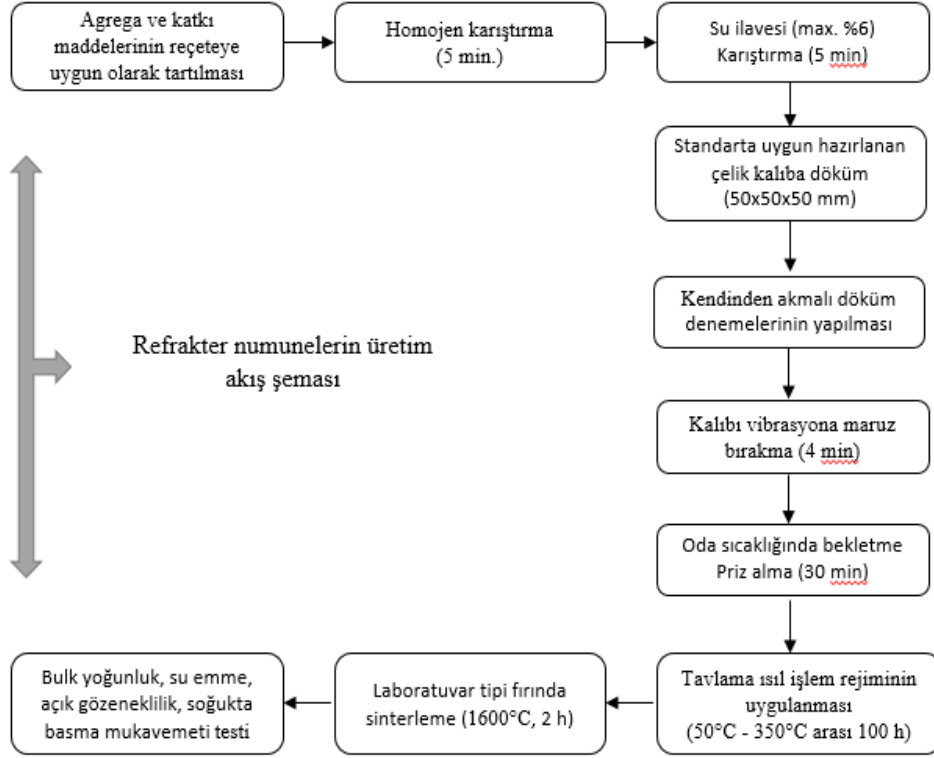
## 3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

### 3.1. Kendinden Akış Özellikleri (Self Flow Properties)

Dökülebilir refrakter massenin kendindenğinde akışkanlık (serbest akış) davranışlarını ölçmek ve karşılaştırmak için, ASTM C 860 teknik standardına uygun kendinden akış (self flow) testi yapılmıştır [6, 7] (Şekil 3)

Elde edilen sonuçlar, Tablo 3'de verilmiştir. Kendinden serbest akış testi sonucunda Akış Derecesi (F<sub>0</sub>), minimum %80 olmalıdır. F<sub>0</sub>, >%80 olması bu çamurun kendinden akabilir (self flow) olduğunun ifadesidir.

Test sonuçlarına göre; ağ.% 6 ve ağ.%10 tabular içeren M-TABS6 ve M-TABS10 MgO dökülebilir refrakter örnekleri, (F<sub>0</sub> > %80) şartını sağlayarak serbest akışlarının yüksek ve kendinden akabilme



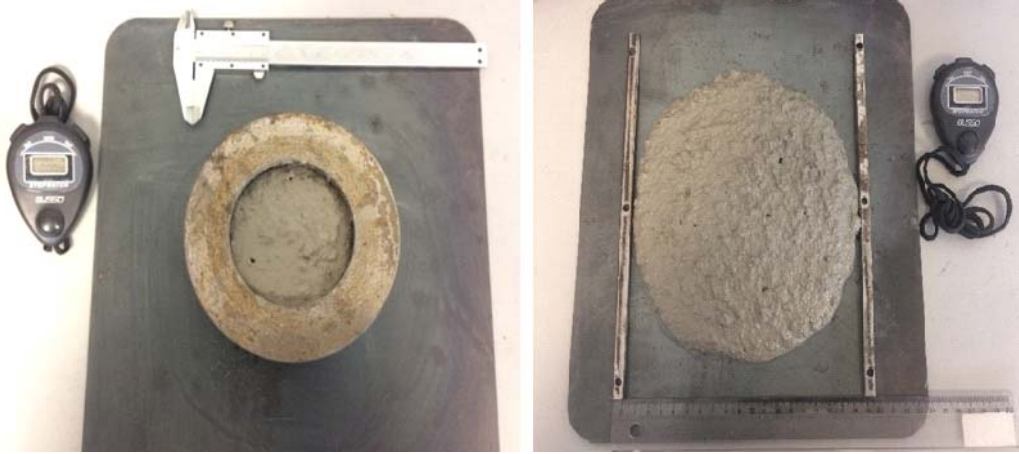
Şekil 1. MgO Bazlı Dökülebilir Refrakterlerin Üretim Akış Şeması (Production Flow of MgO based Castable Refractories)



Şekil 2. Şekillendirme Kalıbı (üst sol) , Massenin Vibrasyonlu Kalıba Dökümü (üst sağ), Betonun Priz Alması Süreci (alt sol), Kütleleme ve Kurutma Tavlama Sonrası Refrakterler (alt sağ)  
(Shaping Mold (above left), Masse's Vibratory Mold Casting (above right), Setting Process of Concrete (below left), Refractory Concrete Samples Obtained After Curing and Drying (below right))

özelliğinin uygun olduğu görülmüştür. İncelenen MgO bazlı dökülebilir kompozisyonları içinde tabular alümina oranı 2480

yükseldikçe, dökülebilirlerin serbest akış kabiliyetinin geliştiği ve daha iyi olduğu belirlenmiştir. Alüminanın, hidrofilik yapısı



**Şekil 3.** ASTM C 860 Uygun Kesik Koni Kalıp ve İçine Dökülerek Doldurulmuş Masse (t=0 saniye) (sol); Kendinden Akış Testi (self flowing test) Sonucu Massenin t=120 saniye Sonra Yayılması (sağ) (Cone Mold and Filled Masse in accordance with ASTM C 860 standard (t=0 sec.) (left); Spread of Mass After t=120 sec. as a result of Self-Flowing Test (right))

nedeniyle ıslatılmayı ve dolayısıyla akışkanlığı kolaylaştırdığı gözlenmektedir. Ancak, yapılan bu test çalışmasından elde edilen diğer önemli sonuç, diğer M-S0 ve M-TABS3 numunelerin kendinden akmalı şekillendirilemeye uygun olmadığıdır. Testi geçemeyen, M-S0 ve M-TABS3 şekillendirmenin yapılabilmesi için dışarıdan titreşimli bir sisteme gereksinim bulunmaktadır. Bu durum ek teçhizat ve ayrıca enerji gerektirdiğinden, kendinden serbest akmalı dökülebilirler, buna ihtiyaç duymayacağı için daha ekonomik bir çözüm sunmaktadır.

**Tablo 3** Kendinden Serbest Akış Testi Sonuçları (Self Flowing Test Results)

Numune adı	Yayıma çapı (d <sub>m</sub> , mm)	Akış derecesi (F <sub>0</sub> , %)
M-S0	175	75
M-TABS3	170	70
M-TABS6	187	87
M-TABS10	205	105

### 3.2. Fiziksel ve Mekanik Özellikler (Physical and Mechanical Properties)

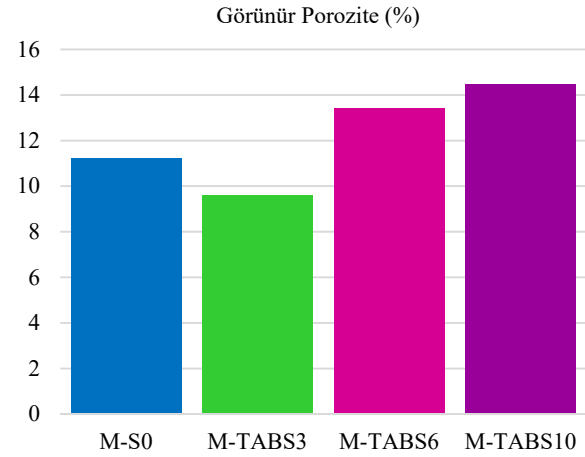
1600°C'de 2 h sinterlenmiş dökülebilir refrakter numunelere, Arşimet prensibine dayalı olarak ve detayları TS EN 993-1'de belirtildiği şekliyle fiziksel testler yapılmıştır. Bu yöntemle yapılan deneyler sonucu; kuru, yaş ve suda askı ağırlıkları belirlenerek gerekli hesaplamalar yapılarak; %-görünür/açık gözeneklilik/porozite, bulk yoğunluk ve %-su emme sonuçları elde edilmiştir (Şekil 4-6). Elde edilen veriler incelendiğinde; artan tabular alümina oranıyla, su emme ve porozitenin arttığı, bulk yoğunluğun ise buna bağlı olarak azaldığı görülmüştür.

Refrakterlerin soğukta basma mekanik mukavemet testleri için TS EN 993-5 standardına uygun olarak oda sıcaklığında soğukta basma mukavemeti gerçekleştirilmiştir. Bilgisayar kontrollü Universal INSTRON 5982 marka cihazla yapılan deneylerin ardından hesaplanmış soğukta basma mukavemeti sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, tabular alümina katkısının mekanik mukavemeti bir miktar düşürdüğü görülmektedir. Ancak ağırlık %3 tabular katkılı (M-TABS3) en düşük mekanik mukavemeti sergilerken, artan tabular alümina oranlarında ise mukavemetin yeniden yükseldiği görülmektedir.

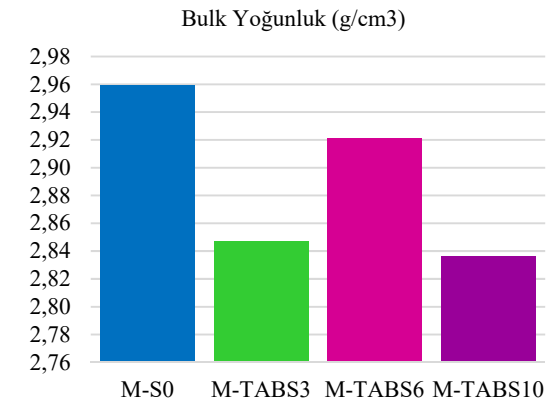
### 3.3. Cüruf-Refrakter Korozyon Testi ve Cüruf Yayınımı (Refractory Corrosion and Slag penetration)

Cürufun-refrakter korozyon özelliklerinin ve sıvı cürufun refrakter içinde yayınının belirlenebilmesi için CEN/TS 15418:2006-Part A (DIN 51069) teknik standardı uygulanmıştır. Pota yöntemi (crucible

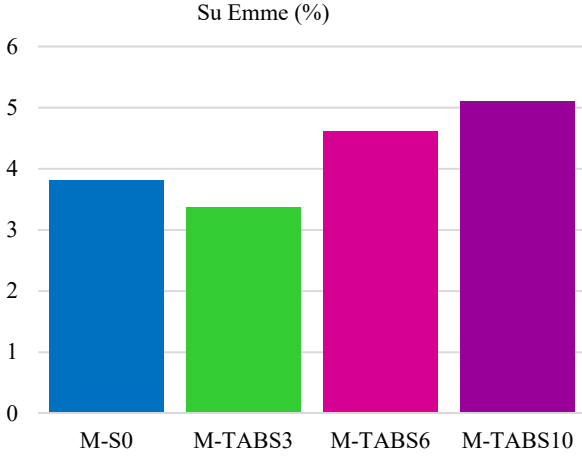
method) olarak adlandırılan yöntemle göre, potalı dökülebilir refrakter numunelerin içlerine çelikhane elde edilmiş bir cüruf şarj edilerek, 1600°C'de 2 h pişirilmiştir (Şekil 8). Tablo 4'te kimyasal analizi verilen çelikhane cürufunun aktifleştirilmesi için agat havanda öğütülmüş, 100 µm elekte elenmiş ve deney için <100µm altı ince cüruf tozları kullanılmıştır.



**Şekil 4.** Görünür Porozite (%) (Apparent Porosity)



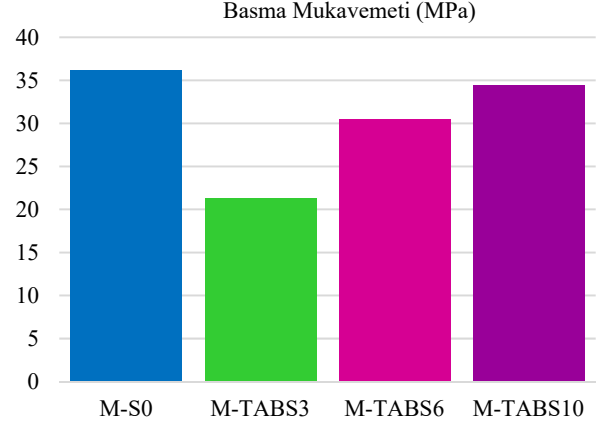
**Şekil 5.** Bulk Yoğunluk (g/cm³) (Bulk Density)



Şekil 6. Su emme (%) (Water Absorption)

Pişirme işleminin ardından MgO dökülebilir refrakterlerin cürufulla etkileşmiş bölgelerinin kantitatif ve kalitatif analizlerinin yapılabilmesi için, sert elmas kesici yardımıyla A-A ekseninde kesilerek cüruf yayınma alanları ortaya çıkarılmıştır (Şekil 9).

Makro düzeyde gözle ilk muayenenin ardından, Cüruf penetrasyon alanının kantitatif analizi için numunelerin cüruf-refrakter ara yüzeyleri yüksek çözünürlüklü (600 dpi) Samsung Xpress M2070W model tarayıcıyla taranarak, imaj modeli bilgisayara aktarılmıştır. Cüruf yayınma alanının, refrakter alanından renk değişimine bağlı olarak ayrıştırılması işlemi, Adobe PhotoShop-CS6 görüntü işleme programında gerçekleştirilmiştir (Şekil 10a). Daha sonra MATLAB yazılımı kullanılarak; cüruf penetrasyon alanı, önce pixel olarak hesaplanmış, ardından pixel  $\rightarrow$  mm<sup>2</sup> dönüştürülerek cüruf yayınma alanı hassas hesaplanmıştır [22]. Bu şekilde cüruf-refrakter korozyon testine tabi tutulmuş tüm MgO bazlı dökülebilir refrakter numuneler için hesaplanan cüruf yayınma alanları Şekil 10b.'de verilmiştir.



Şekil 7. Soğukta Basma mukavemeti (MPa) (Cold Crushing Strength)

### 3.4. Mikroyapısal Analizler ve Karakterizasyon (Microstructural Analysis and Characterization)

Cüruf-refrakter ara yüzeyinde gelişen kimyasal reaksiyonların ve cüruf-refrakter ara yüzeyinden başlayarak refrakterin iç kesimine doğru yayınan cürufun mikroyapısal analizleri için katkısız- ve tabular alümina katkılı MgO dökülebilir refrakterlere; Rigaku D/Max-2200/PC marka cihazla XRD faz analizleri, FEI Quanta 450 FEG marka cihazla SEM mikro yapı analizleri ve Inca marka cihazla yarı kantitatif EDX analizleri uygulanmıştır. Cüruf-refrakter etkileşimi olan bölgeden alınan numunelere yapılan XRD faz analizi sonuçlarına göre, farklı kristalin fazların varlığı tespit edilmiştir (Şekil 11).

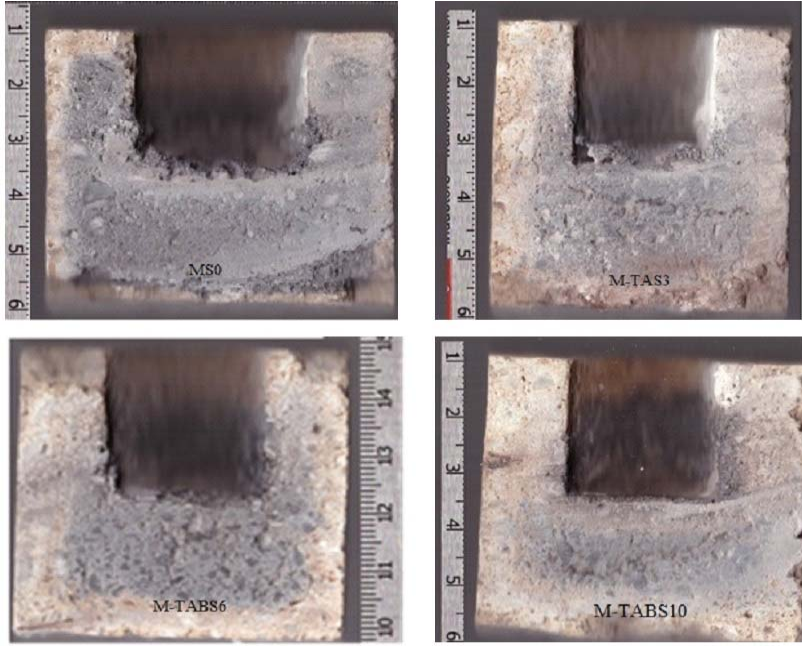
Diğer yandan yine cürufun refrakter içinde yayındığı alanlarda SEM ile yapılan mikroyapısal incelemeleri sonucu; M-S0 için Şekil 12 ve M-TABS10 için Şekil 13'teki gibi farklı noktalara EDX analizleri

Tablo 4. Çelikhane Cürufunun Kimyasal Bileşimi (ağ. %) (Chemical Composition of Steelwork Slag (wt.%))

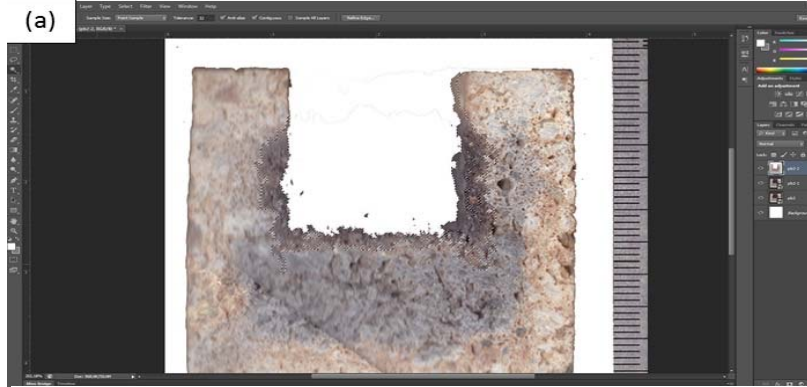
MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C/S
3,40	5,57	18,96	0,45	29,90	4,89	32,78	0,28	0,12	0,56	1,29	1,73



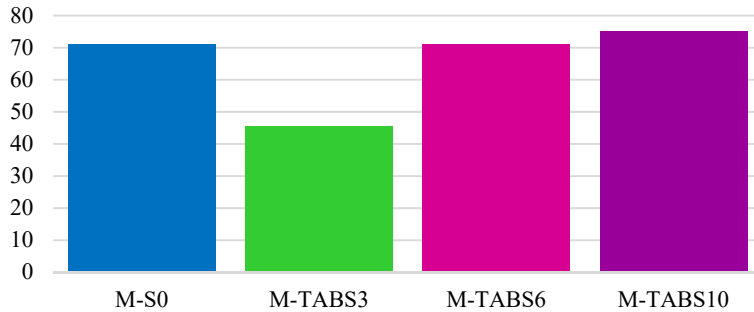
Şekil 8. Cüruf Tozu Şarj Edilmiş Numunelerin Pişirme İşlemi Öncesi (sol) ve Sonrası (sağ) Görünümleri (Views of Slag Powders Charged Samples Before (left) and After (right) Baking Process)



Şekil 9. Elmas Testereyle Kesilen "Potalı" Numunelerin Cüruf Yayınım Alanları (üst sol, M-S0); (üst sağ, M-TAS3); (alt sol, M-TABS6); (alt sağ, M-TABS10) (A-A kesit) (Slag Penetration Areas of Crucible Specimens Cut by Diamond Saw, (above left, M-S0); (above right, M-TAS3); (below left, M-TABS6); (below right, M-TABS10) (A-A cross section))



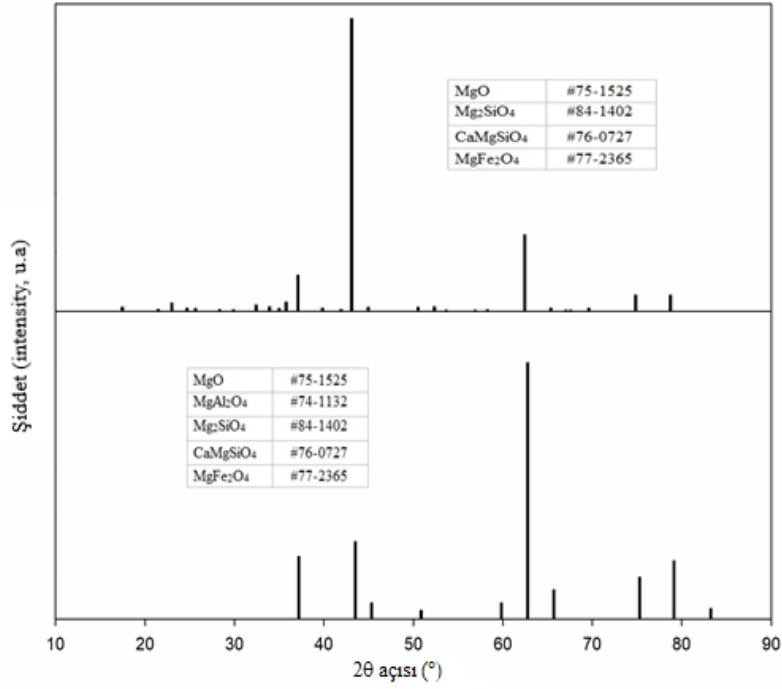
(b) Cüruf Yayınım Alanı (mm<sup>2</sup>)  
(Slag Penetration Area)



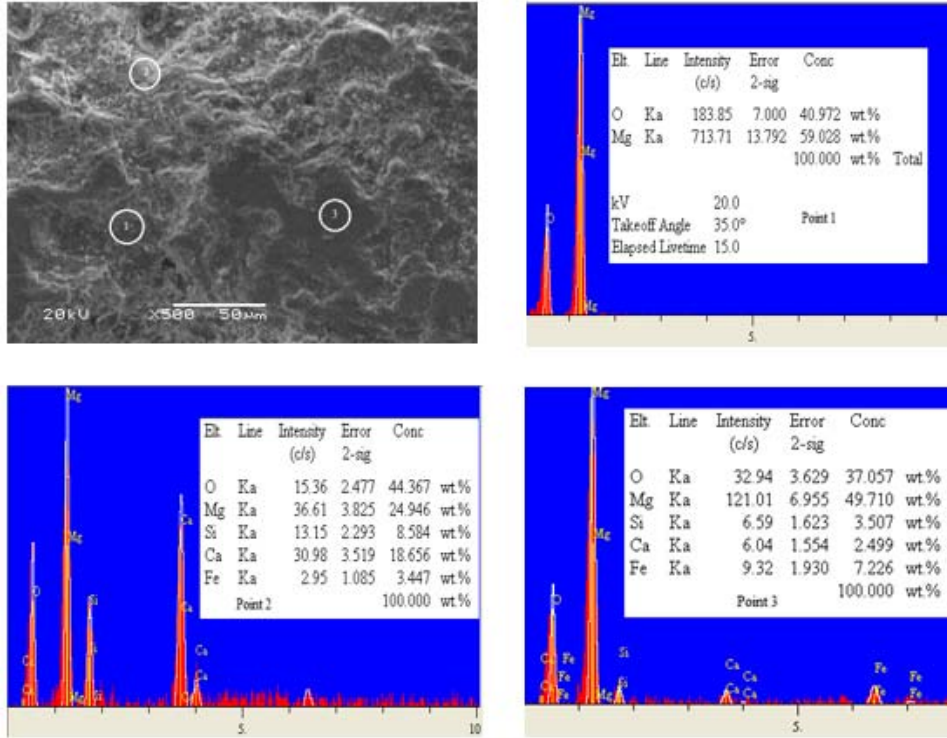
Şekil 10. Cüruf Yayınım Alanının; Photoshop ile Görüntüsünün İşlenmesi (üst) ve MATLAB ile Yayınım Alanlarının Hesaplanması (alt) (Slag Penetration Area; Photoshop Image Analysis (above) and Calculating of Areas with MATLAB (below))

uygulanarak yarı kantitatif kimyasal analiz bilgileri elde edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen tüm veriler bir arada değerlendirilerek, kimyasal analizden rasyonel analize geçiş tekniği [23] hesaplamalarıyla Tablo 5'te verilen ve cüruf-refrakter etkileşim

alanlarını karakterize eden mineralojik yapı ve oranları yarı kantitatif olarak hesaplanmıştır. Tablo 4'te verilen çelikhane cürufunun kimyasal analizine bakıldığında yüksek oranlarda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve SiO<sub>2</sub> içerdiği görülmektedir. Nitekim cüruf-refrakter etkileşim bölgesinde



Şekil 11. Katkısız (üst, M-S0); Ağ. %10 tabular alümina katkılı (alt, M-TABS10) MgO Bazlı Dökülebilir Refrakterlerin Cüruf-Refrakter Etkileşim Bölgesine ait XRD Faz Analizleri (Tabular free (above, M-S0); XRD Phase Analysis of Slag-Refractory Interaction Zone of MgO Based Castable Refractory with wt.%10 tabular alumina (below, M-TABS10))

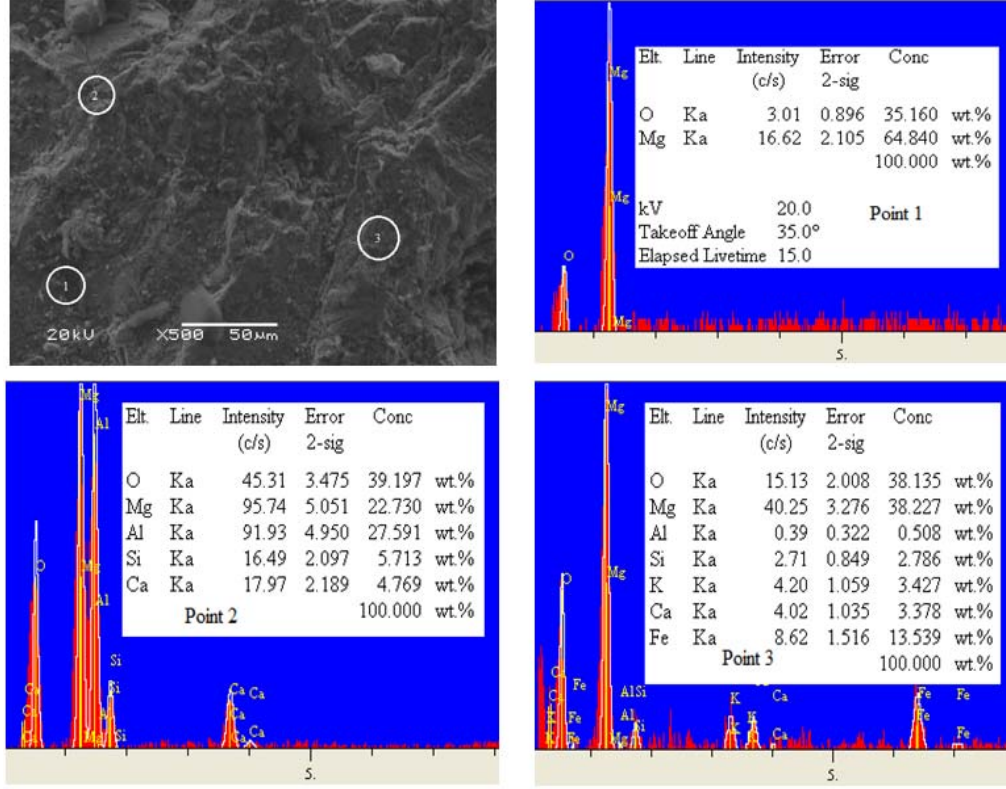


Şekil 12. Katkısız (M-S0) için SEM/EDX analizleri (SEM/EDX Analyzes for Tabular Alumina Free (M-S0))

yapılan karakterizasyon çalışmaları, cüruf-tan gelen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve SiO<sub>2</sub>'nin MgO agrega ile reaksiyona girerek; Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (forsterite,

TM ~ 1.890°C), CaMgSiO<sub>4</sub> (monticellite, TM ~ 1.490°C), MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MF-spinel, TM ~ 1.250°C) yapılarının oluşmasına sebep olduğu ve





Şekil 13. Ağ.% 10 Tabular Alümina Katkılı (M-TABS10) için SEM/EDX analizleri (SEM/EDX analyzes for wt.%10 Tabular Alumina Doped (M-TABS10))

Tablo 5. Yarı Kantitatif EDX Sonuçlarına Göre Kimyasal Analizden Rasyonel Analize Geçiş (Transition from Chemical Analysis to Rational Analysis Based on Semi-Quantitative EDX Results)

XRD Faz Yapıları	JSPDS Card Nr.	T <sub>Melt.</sub> (°C)	EDX points results for M-S0 (wt.%)			EDX points results for M-TABS10 (wt.%)		
			1	2	3	1	2	3
MgO	#75-1525	2800	100	23	71	100	9	58
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	#74-1132	2135	--	--	--	--	51	2
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	#84-1402	1870	--	--	9	--	13	--
CaMgSiO <sub>4</sub>	#76-0727	1490	--	71	7	--	27	14
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	#77-2365	1250	--	6	13	--	--	26
Total	--	--	100	100	100	100	100	100

böylece refrakteri korozyona uğrattığı anlaşılmaktadır. Ergime sıcaklığı, çeliğin ergime sıcaklığının üstünde olan forsterite, cürufun viskozitesini artırarak, refrakter içindeki korozyonun yavaşlaması yönünde etki ederken, sırasıyla 1.490°C ve 1.250°C ergime sıcaklıklarına sahip monticellite ve MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinel ise çeliğin ergime sıcaklığının altında kaldığı için cürufun viskozitesini düşürerek korozyonun artmasına neden olmaktadır. Tabular alümina katkılı dökülebilir refrakterlerde, katkısız refrakterlere göre daha yüksek porozite gözlenmiştir. Bunun nedeni, *in-situ* reaksiyonla oluşan MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinelin yarattığı kafes büyümesinin sonucudur [15, 17]. Ancak porozitenin daha yüksek olmasına karşın oluşan MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinel fazı, Şekil 3.10 ve Tablo 4.3'te verilen M-TABS10 EDX “nokta 2”de görüldüğü gibi, düşük ergime sıcaklıklı MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinel ve CaMgSiO<sub>4</sub> oluşumlarını engelleyerek, cürufa karşı refrakterin direncini artırıcı etki ettiği söylenebilir. Aynı durum, MS-0 EDX “2, 3 noktaları” ve M-TABS10 EDX “nokta 3”te de net olarak görülmektedir. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinelin oluştuğu yerde MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinelin yer alamazken, CaMgSiO<sub>4</sub> oluşumu ise azalmaktadır.

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Günümüzde “klasik refrakter tuğlalar” yerini, başta uygulama kolaylığı sergilemesi ve diğer olumlu özellikleri nedeniyle “modern dökülebilir refrakterlere” bırakmaktadır. Düşük oranlarda tabular alümina katkısının MgO dökülebilir refrakterlerin fiziksel, mekanik ve cürufa karşı dayanım özelliklerinin incelendiği bu çalışmadan çıkan sonuçlar, şöyle özetlenebilir:

- Suyu seven özelliği bilinen alümina katkısının, MgO bazlı dökülebilir refrakterlerin “self flowing” özelliklerine olumlu katkısı gözlenmektedir. Ağ.%-6 ve -10 tabular alümina katkısıyla MgO bazlı kendinden akmalı olarak şekillendirilebilir standardı sağlanabilmektedir. Ağ.%3 tabular alümina katkılı ise kendinden akma (self flow) standardının altında akış özelliği göstermektedir ve şekillendirme için ek olarak “titreşim aparatına” gereksinim duyulmaktadır.
- Kolay hidrate olan MgO’in dehidrasyonu için refrakterlerin pişirilmeden önce 350°C’ye kadar artan sıcaklıklarda kurutma ısıl

işlem kademelerine tabi tutularak, 100 h kadar uzun süreyle kürlenme uygulanmasına tabi tutulması gerekmektedir.

- Fiziksel ve mekanik özellikler incelendiğinde; M-S0 “tabular katkısız” refrakter numunelerin ~%11 poroziteye ve ~36 MPa basma mukavemetine sahip olduğu görülmektedir. Öte yandan “tabular alümina katkılı” numunelerde  $MgAl_2O_4$  spinelleşme reaksiyonu ve kafes büyümesi sonucu ~%15'e ulaşan poroziteye karşın, ~34 MPa basma mukavemetine ulaşabildiği sonucu elde edilmiştir.
- Tabular alümina katkılı MgO-bazlı refrakterlerde; 2135°C ergime noktasına sahip *in-situ*  $MgAl_2O_4$ -spinel oluşumunun desteklenmesiyle, buna göre çok daha düşük ergime noktasına (1250°C) sahip  $MgFe_2O_4$ -spinel reaksiyonu engellenerek cüruף yayınının azaltılabildiği ve ayrıca korozyon sonucu ortaya çıkan 1490°C gibi yine ergime noktasına sahip  $CaMgSiO_4$  oluşumunu da sınırlandırıldığı görülmektedir.
- MgO bazlı dökülebilir refrakterlerin, vibratör vb. ek teçhizat ve enerji gerektirmeden, kendinden akma özelliği kazandırılabilmesi için ~ağ. %6 ve daha fazla tabular alümina katkısının faydalı olduğu anlaşılmaktadır.

### Teşekkür (Acknowledgment)

Bu çalışma; İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Bilimsel Araştırma Proje Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2017-27125 nolu proje ile desteklenmiştir. Ayrıca katkılarından dolayı, PiroMET Refrakter A.Ş. Fabrika Müdürü Sayın Ferhat TOCAN'a teşekkür ederiz.

### Kaynaklar (References)

1. Santos, T.J., Luz, A.P., Pagliosa, C., Pandolfelli, V.C.,  $Mg(OH)_2$  Nucleation and Growth Parameters Applicable for the Development of MgO-Based Refractory Castables, *J. American Ceramic Soc.*, 99, 461-469, 2016.
2. Santos, T.D., Santos, J.D., Luz, A.P., Pagliosa, C., Pandolfelli, V.C., Kinetic control of MgO hydration in refractory castables by using carboxylic acids, *J. of the European Ceramic Society*, 38 (4), 2152-2163, 2018.
3. Pinto, V.S., Fini, D.S., Miguel V.C., Pandolfelli, V.C., Moreira, M.H., Venâncio, T., Luz, A.P., Fast drying of high-alumina MgO-bonded refractory castables, *Ceramics International*, 46 (8), Part A, 11137-11148, 2020.
4. Fini, S., Miguel, V.C., Pinto, V.S., Pandolfelli, V.C., Moreira, M.H., Luz, A.P., Aluminum lactate role in improving hydration and drying behavior of MgO-bonded refractory castables, *Ceramics International*, 46 (10), Part B, 17093-17102, 2020.
5. Zhou N., Hu S., Zhang S., *Advances in Modern Refractory Castables*, J. China's Refractories, 13 (2), 3-12, 2004.
6. Li, H. L., Wei, Y. W., Effect of microsilica in MgO based castables on oxygen content of interstitial free steel, *British Ceramic Transactions*, 102 (4), 175-179, 2003.
7. Szczerba, J., Prorok, P., Śniezek, E., Madej, D., Maślona, K., Influence of time and temperature on ageing and phases synthesis in the MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system, *Thermochimica Acta*, 567, 57-64, 2013.
8. Souza, T.M., Braulio, M.A.L., Luz, A.P., Bonadia, P., Pandolfelli, V.C., Systemic analysis of MgO hydration effects on alumina–magnesia refractory castables, *Ceramics International*, 38 (5), 3969-3976, 2012.
9. Silva, W.M., Aneziris, C.G. and Brito, M.A.M., Effect of alumina and silica on the hydration behavior of magnesia-based refractory castables, *J. American Ceramic Soc.*, 94, 4218-4225, 2011.
10. Sako, E.Y., Braulio, M.A.L., Pandolfelli, V.C., Microstructural evolution of magnesia-based castables containing microsilica, *Ceramics International*, 38 (7), 6027-6033, 2012.
11. Souza, T.M., Luz, A.P., Braulio, M.A.L., Pagliosa, C. and Pandolfelli, V.C., Acetic Acid Role on Magnesia Hydration for Cement-Free Refractory Castables, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 1233-1241, 2014.
12. Pagliosa, C., Pandolfelli, V.C., R2U-Ready-to-Use Castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 87 (1), 22-25, 2008.
13. Peng, H., Luo, M., Myhre, M., New Additive Packages for Self-flowing High-alumina and MgO Based Refractory Castables, *Refractories Worldforum*, 99-104, 2013.
14. Alpdoğan B., Yelten A., Tocan F., Yılmaz S., Influence of Tabular Alumina Addition on the Properties of Self-Flowing Magnesia Based Castable Refractories, 4. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18), Eskişehir, 355-358, 10-12 Ekim 2018.
15. Yılmaz, S., Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag, *Ironmaking & steelmaking* 33 (2), 151-156, 2006.
16. Kalpaklı Y.K., Yılmaz, S., Effect of Magnesia Addition on Physical Properties and Slag Attack Resistance of Ultra-Low Cement Castables (ULC), *Canadian Metall. Quar.*, 48 (2), 177-185, 2009.
17. Sako, E.Y., Braulio, M.A.L., Zingrebe, E., van der Laan, S.R., Pandolfelli, V.C., Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO refractory castables, *Ceramics International*, 38 (3), 2243-2251, 2012.
18. Yılmaz, E., Yılmaz, S., Investigation of properties of boehmitic sol coated graphite added alumina-low cement castables, *Journal of Ceramic Processing Research*, 11 (1), 56-60, 2010.
19. Banerjee, A., Das, S., Misra, S., Mukhopadhyay, S., Structural analysis on spinel ( $MgAl_2O_4$ ) for application in spinel-bonded castables, *Ceramics International*, 35 (1), 381-390, 2009.
20. Mukhopadhyay, S., Sen, S., Maiti, T., Mukherjee, M., Nandy, R.N., Sinhamahapatra, B.K., In situ spinel bonded refractory castable in relation to co-precipitation and sol–gel derived spinel forming agents, *Ceramics International*, 29 (8), 857-868, 2003.
21. Ramal, J.R., Pileggi, R.G., Gallo, J., Pandolfelli, V.C., The particle size distribution effect on the rheology of refractory castables, *Cerâmica*, 48, 308, 2002.
22. Kurban, C.E., Erzi, E., Yılmaz, S., A Novel approach for quantitative measurement of the slag penetration area in refractories by using computer aided image analysis, *Material Prüfung (Materials & Testing)*, 53, 629-633, 2011.
23. Arcasoy, A., Başkıran, H., *Seramik Teknolojisi, Literatür Yay.*, ISBN: 9789750408304, 2020