添加剂对铜渣还原尾渣微晶玻璃析晶行为及性能的影响

罗彦恒[1,2],马国军[1,2],李 志[1,2],郑顶立[1,2],张 翔[1,2],朱俊霖[1,2]

(1. 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室,武汉 430081;
2. 武汉科技大学钢铁冶金新工艺湖北省重点实验室,武汉 430081)

摘要:铜渣还原尾渣与 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃的化学组成相似,采用熔融法以铜渣还原尾渣为主要原料制备微晶玻璃可为铜渣的高效利用提供一种有效途径。通过 DSC、XRD 和 SEM-EDS 等技术研究了不同添加剂(B_2O_3、CaF_2、TiO_2 和 Cr_2O_3)对微晶玻璃物相组成、抗折强度、体密度、吸水率和显气孔率等性能的影响。结果表明:无论添加哪种添加剂,微晶玻璃均能析出力学性能较好的钙长石和钙铝黄长石,且能使晶体析晶方式转化为整体析晶;添加 B_2O_3 可使微晶玻璃性能最优,其次是 TiO_2 与 CaF_2。

关键词:微晶玻璃; 添加剂; 铜渣还原尾渣; 析晶行为; 抗折强度; 体密度; 吸水率; 显气孔率

中图分类号:TF09 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3852-09

Effects of Additives on Crystallization Behavior and Properties of Glass-Ceramics from Copper Slag Reduction Tailings

LUO Yanheng[1,2], *MA Guojun*[1,2], *LI Zhi*[1,2], *ZHENG Dingli*[1,2], *ZHANG Xiang*[1,2], *ZHU Junlin*[1,2]

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Provincial Key Laboratory for New Processes of Ironmaking and Steelmaking, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The chemical composition of copper slag reduction tailings is similar to that of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics. The preparation of glass-ceramics with copper slag reduction tailings as the main raw material by melting method provides an effective way for the efficient utilization of copper slag. The effects of different additives (B_2O_3, CaF_2, TiO_2 and Cr_2O_3) on the phase composition, flexural strength, bulk density, water absorption and apparent porosity of glass-ceramics were studied by DSC, XRD and SEM-EDS. The experimental results show that no matter which additive is added, the glass-ceramics precipitate anorthite and gehlenite with good mechanical properties, and the crystal crystallization mode transforms into overall crystallization. Adding B_2O_3 makes the best performance of glass-ceramics, followed by TiO_2 and CaF_2.

Key words: glass-ceramics; additive; copper slag reduction tailing; crystallization behavior; flexural strength; bulk density; water absorption; apparent porosity

0 引 言

微晶玻璃又称为陶瓷玻璃,是一种新型的通过特殊热制度制成的含有大量微晶相的玻璃固体材料[1-3],其具有稳定的机械强度、硬度和抗折强度等力学性能,同时具有良好的抗热冲击性能与化学稳定性[4]。按化学组成,微晶玻璃大致可分为硅酸盐微晶玻璃、铝硅酸盐微晶玻璃、氟硅酸微晶玻璃、磷酸盐微晶玻璃和硼酸盐微晶玻璃等[5],在建筑装饰行业、能源、电子行业、航天航空、光学领域和日常生活中均有广泛应用[6-9]。

收稿日期:2022-07-26;**修订日期**:2022-08-29

基金项目:国家自然科学基金和中国宝武钢铁集团公司钢铁联合研究基金(U1960108)

作者简介:罗彦恒(1997—),男,硕士研究生。主要从事冶金资源利用方面的研究。E-mail:202102704170@wust.edu.cn

通信作者:马国军,博士,教授。E-mail:gma@wust.edu.cn

“十四五”期间,我国为实现双碳政策的目标要求,规定大宗固废综合利用率要达到60%[10],工业废渣的综合利用愈发占据了重要地位。在 2021 年,中国的精铜产量高达 1 048.70 万 t,铜渣产量超过 2 800 万 t[11]。而铜渣中重金属含量较高,随意排放不仅造成资源浪费,还会污染土地和水源。铜渣中含有丰富的 SiO_2,SiO_2 是玻璃的主要组成成分,由于铜渣中铁品位较高,直接利用铜渣制备的微晶玻璃颜色过深,且无法充分利用铜渣中的铁资源。因此先对铜渣进行碳热还原提铁,然后利用熔融还原尾渣制备微晶玻璃,不仅可以有效解决矿渣堆积与污染等问题,还能充分利用铜渣中的金属资源,对资源综合利用和保护环境都具有重要意义。

添加剂对调整微晶玻璃的结构与性能有显著的影响,在适当条件下能够有效促进析晶,改善玻璃的各项性能。Luo 等[12]研究表明,适量的 B_2O_3 可显著缩短 $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$(MAS)系微晶玻璃的晶化路径,降低其生成温度,促进玻璃中 α-堇青石晶体直接析出。在 $CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2$(CMS)系微晶玻璃中采用 B_2O_3 作为添加剂会出现玻璃分相,从而促进玻璃析晶[13]。CaF_2 是良好的添加剂之一,能有效促进玻璃析晶。刘永红[14]研究发现,适量的 CaF_2 能够促进 $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$(CAS)系微晶玻璃晶体析晶,当添加量为 8%(质量分数)时,析晶度可高达 91%。张雪峰等[15]研究发现:当 CaF_2 添加量超过 6.4%(质量分数)时,CAS 系微晶玻璃力学性能由残余玻璃相决定;当 CaF_2 添加量低于 6.4%(质量分数)时,其性能则由结晶相决定。随着 TiO_2 含量的增加,$CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$(CMAS)系微晶玻璃的析晶效果越好,在不添加或只添加 5%(质量分数)TiO_2 的情况下,析晶仅发生在玻璃表面,而当添加量达到 10%(质量分数)时,玻璃在晶化后发生整体析晶[16]。孙睿杰等[17]研究发现,适量的 TiO_2 可以通过降低基础玻璃的析晶温度来促进 CMAS 系微晶玻璃的析晶,并且能够提升微晶玻璃的力学性能,在添加量为 5.29%(质量分数)时达到最优值。陈华等[18]研究发现仅添加 0.25%(质量分数)的 Cr_2O_3 就能使 CMS 系微晶玻璃的抗折强度达到 218.81 MPa。添加 0.6%(质量分数)的 Cr_2O_3 就能使 MAS 系微晶玻璃的析晶活化能降低约 100 kJ/mol[19],Cr_2O_3 是十分优良的添加剂。本文探究了 B_2O_3、CaF_2、TiO_2 和 Cr_2O_3 等添加剂对铜渣还原尾渣微晶玻璃析晶行为和性能的影响,为改善微晶玻璃析晶行为和性能提供理论基础。

1　实　验

1.1　样品制备

原始铜渣样品中主要含有质量分数为 36.88% 的全铁(total iron, TFe)、31.46% 的 SiO_2、5.68% 的 Al_2O_3 和 2.64% 的 CaO 等物质。除铁氧化物以外,铜渣的主要成分为 CaO、Al_2O_3 和 SiO_2,此时还原尾渣熔点约为 1 500 ℃,不利于还原提铁工艺中渣铁分离及微晶玻璃制备。因此,根据 FactSage 8.1 计算出 $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 三元相图,通过添加适量的 CaO 和 Al_2O_3,调整铜渣还原尾渣成分至三元相图的低熔点共晶点位置附近(质量分数约为 41.50% 的 SiO_2、32.95% 的 CaO 和 25.55% 的 Al_2O_3),该成分不仅能够有效降低尾渣熔点(1 265 ℃),由于二元碱度较高,还有利于铜渣碳热还原过程中还原铁中脱硫反应的进行。在还原后,仍有少量的铁氧化物残留在铜渣中(质量分数约 2%)。确定铜渣还原尾渣的成分后,调整加入添加剂的比例,采用熔融法制备微晶玻璃。基础玻璃化学组成(质量分数)为 2% Fe_2O_3-40.34% SiO_2-32.48% CaO-25.18% Al_2O_3-4% Y_i(i 为 1~4),如表 1 所示,其中 Y 为不同的添加剂,Y_1、Y_2、Y_3 和 Y_4 分别代表添加了 B_2O_3、CaF_2、TiO_2 和 Cr_2O_3 的样品。

表 1　基础玻璃化学成分

Table 1　Chemical composition of basic glass

Sample No.	Mass fraction/%							
	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	B_2O_3	CaF_2	TiO_2	Cr_2O_3
Y_1	1.92	38.73	31.18	24.17	4	0	0	0
Y_2	1.92	38.73	31.18	24.17	0	4	0	0
Y_3	1.92	38.73	31.18	24.17	0	0	4	0
Y_4	1.92	38.73	31.18	24.17	0	0	0	4

根据表1中基础玻璃化学成分,将称取好的原料充分混匀过筛后,放入刚玉坩埚中并置于高温电阻炉中加热至1 500 ℃熔融1 h。待玻璃熔融均匀后,快速将坩埚中的玻璃液浇铸在600 ℃高温电阻炉中预热的钢制模具上,再迅速将模具放回600 ℃的马弗炉中退火保温2 h,而后随炉冷至室温取出,制得添加不同添加剂的基础玻璃。将脱模后的基础玻璃切割打磨成(3 ±0.2) mm×(4 ±0.2) mm×(40 ±0.2) mm的长方体样品[20]。

1.2 试验方法

利用差示扫描量热仪(NETZSCH-STA449C,Germany)在空气气氛下对4组添加不同添加剂的基础玻璃粉末进行分析,以γ-Al_2O_3作参照试样,以不同升温速率(5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min和20 ℃/min)将基础玻璃粉末由室温加热至1 200 ℃,从而得到其不同升温速率下的DSC曲线。根据20 ℃/min升温速率得到的DSC曲线,确定微晶玻璃形核温度和析晶温度,玻璃形核温度比玻璃转变温度高20~50 ℃[21],析晶温度由DSC曲线中析晶峰的峰值温度所确定。

利用X射线衍射仪(X'Pert PRO MPD,PANalytical Netherlands,America)对基础玻璃的晶相组成进行分析,参数为:Cu靶,工作电压40 kV,工作电流200 mA,扫描角速度2 (°)/min,扫描角度15°~70°。

对制备好的微晶玻璃块进行打磨抛光,利用体积分数为5%的HF溶液腐蚀微晶玻璃表面约60 s,腐蚀完成后用超声波洗净表面并烘干,而后对其进行喷金处理,利用场发射扫描电子显微镜(SEM,Nova NanoSEM400,FEI,America)观察其微观结构[22]。

将打磨抛光后的(3 ±0.2) mm×(4 ±0.2) mm×(40 ±0.2) mm微晶玻璃长条放入抗折抗压试验机(DYN-10kN,时代金丰仪器有限公司,武汉),利用三点弯曲法测定微晶玻璃试样的抗折强度指标[23],每组试样测量5次取平均值,跨距为30 mm,加荷速度为0.1 mm/min。抗折强度计算公式如式(1)所示。

$$\sigma = \frac{3PL}{2dh^2} \tag{1}$$

式中:σ为抗折强度,MPa;P为载荷,N;L为跨距,mm;d为断口处宽度,mm;h为断口处高度,mm。

根据阿基米德排水法原理[24]测定微晶玻璃试样的体密度和吸水率,每组试样测量5次取平均值。

利用Augis-Bennett方程[25]计算得到基础玻璃的晶体生长指数(n)。当$1<n<3$时,晶体为表面析晶;当$n\geqslant 3$时,晶体为整体析晶。

$$n = (2.5/\Delta T_{FWHM}) \times (RT_p^2/E_a) \tag{2}$$

式中:ΔT_{FWHM}为DSC曲线上析晶峰的半峰全宽;R为摩尔气体常数,J/(mol·K);T_p为DSC曲线析晶峰温度,K;E_a为析晶活化能,kJ/mol。

2 结果与讨论

2.1 析晶动力学分析

图1为添加不同添加剂的基础玻璃在不同升温速率下的DSC曲线,其中添加CaF_2时基础玻璃的放热峰最为尖锐,添加B_2O_3与TiO_2时次之,添加Cr_2O_3时的放热峰最为平缓。由图1可以发现,添加B_2O_3和CaF_2试样的析晶温度更低,为985 ℃。这是由于适量添加B_2O_3可以使玻璃在熔融状态下的黏度减小,流动性提高,促进了玻璃的熔化过程,从而降低了微晶玻璃的析晶温度[26]。适量添加CaF_2可以使制备微晶玻璃时的析晶温度下降,这是因为玻璃在熔融状态下的离子半径$r(F^-)$(0.136 nm)与$r(O^{2-})$(0.140 nm)相似,在玻璃中F^-可占据O^{2-}的位置,却不会对其他离子的排列顺序产生过多的影响,且为了保证原子的电中性,必然有两个F^-去取代O^{2-},这就使原本稳定的玻璃网络结构发生变化,让离子的迁移更容易发生,从而导致玻璃的黏度下降,玻璃晶相容易发生转变,造成了制备微晶玻璃时析晶温度的降低[15,27]。

加入TiO_2与Cr_2O_3时的析晶温度略高,为995 ℃,但一定程度上也促进了基础玻璃析晶温度的降低。TiO_2在试样中一般以四配位[TiO_4]和六配位[TiO_6]两种方式存在[16]。[TiO_4]四配位方式一般只存在于高温熔融状态,而[TiO_6]六配位方式只在较低温度状态下存在。由于热传递效应,能量会由高温区向低温区传递,这就促使Ti^{4+}在[TiO_4]四配位方式下容易从玻璃网络结构中分离出来,形成更稳定的六配位方式,推动了试样从高温熔融状态向较低温度状态的转化,从而降低了玻璃的析晶温度。Cr_2O_3能够在高温熔融状

态下与玻璃相互溶,处于低温状态下可以快速分相,降低黏度,从而促进析晶[28],但 Cr_2O_3 对降低玻璃形核析晶温度的作用并不明显[29]。

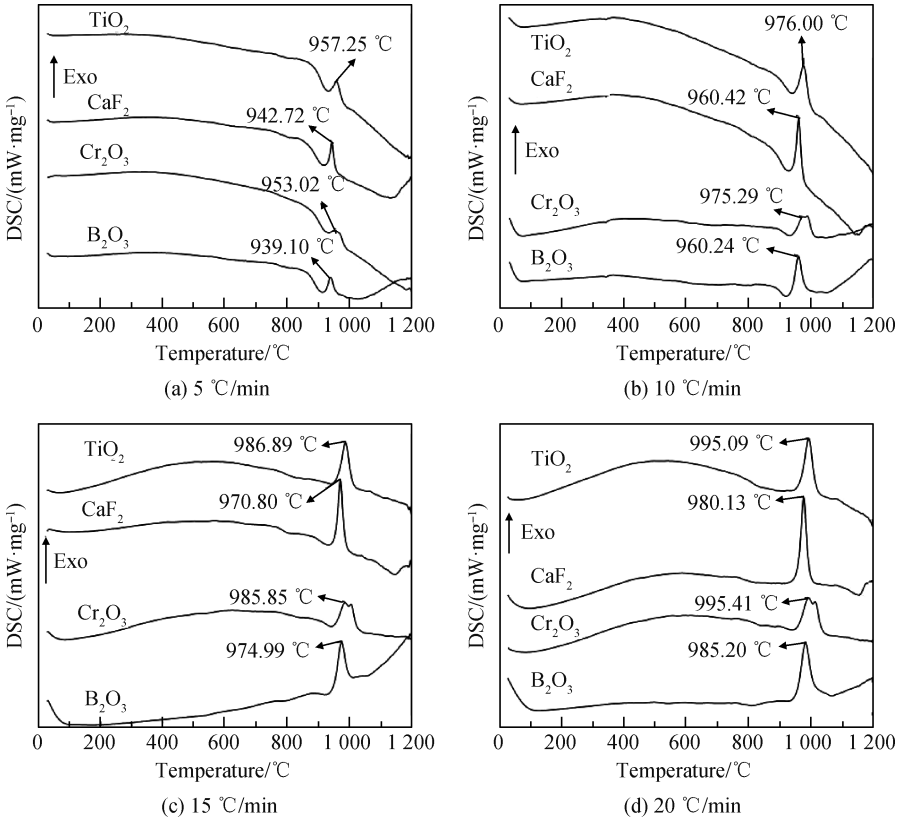


图 1　添加不同添加剂的基础玻璃在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1　DSC curves of basic glass with different additives at different heating rates

根据 DSC 曲线中不同升温速率时的析晶峰温度,由 Kissinger 方程(见式(3))[30]可以作出 $\ln(T_p^2/\beta)$-$1/T_p$ 拟合曲线,如图 2 所示。再根据图中拟合曲线的斜率,可以计算得出添加不同添加剂的基础玻璃的析晶活化能,如表 2 所示。

$$\ln(T_p^2/\beta) = E_a/RT_p + \ln(E_a/R) - \ln v \qquad (3)$$

式中:T_p 是 DSC 曲线析晶峰温度,K;β 为升温速率,K/min;R 是摩尔气体常数;v 为频率因子。

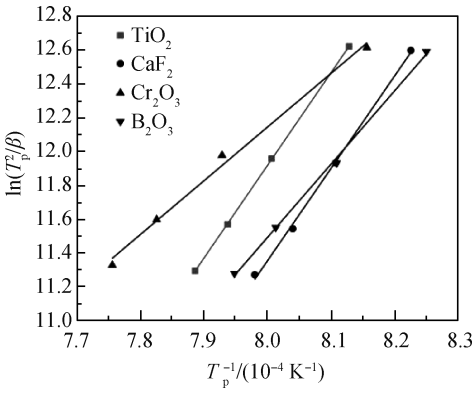


图 2　添加不同添加剂基础玻璃的 $\ln(T_p^2/\beta)$-$1/T_p$ 拟合曲线

Fig. 2　$\ln(T_p^2/\beta)$-$1/T_p$ fitting curves of basic glass with different addtives

表 2 为添加不同添加剂的基础玻璃的析晶活化能与晶体生长指数。前期实验表明,当不添加添加剂时,Fe_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3 系基础玻璃析晶活化能为 386.05 kJ/mol,晶体生长指数为 1.60[31]。从表 2 中可以看出,加入添加剂不一定可以降低微晶玻璃的析晶活化能,但可以影响析晶活化能的波动范围,是控制玻璃晶化的重要步骤[1]。Cr_2O_3 对基础玻璃析晶活化能的降低趋势最明显,这与董继鹏等[19]的结果相符,B_2O_3 次之,但 TiO_2 和 CaF_2 却使基础玻璃的析晶活化能升高。这可能是由于 B_2O_3 作为添加剂,可以造成玻璃分相,从而促进玻璃析晶[13];而 TiO_2 在基础玻璃中可作为成核剂促进相分离,从而降低界面能和析晶活化能,而当含量较高时可成为玻璃网络形成剂促进玻璃形成并增加析晶活化能[32]。此外,当少量 CaF_2 加入基础玻璃中时,可使晶化能力增强,析晶活化能降低,但随着

CaF_2 含量的增大,会抑制结晶生长,降低整体的析晶能力[33]。

根据 Augis-Bennett 方程可计算出各基础玻璃的晶体生长指数,发现无论添加哪种添加剂,晶体生长指数均≥3,通过比较晶体生长指数,表明在添加添加剂后,基础玻璃的析晶机制从表面析晶转变为整体析晶。

表 2　添加不同添加剂的基础玻璃的析晶活化能与晶体生长指数

Table 2　Crystallization activation energy and crystal growth index of basic glass with different additives

Additive	Crystallization activation energy/(kJ · mol^{-1})	Crystal growth index
TiO_2	455.35	3.00
CaF_2	453.63	4.61
Cr_2O_3	263.80	3.52
B_2O_3	359.83	3.47

2.2　物相分析

根据图 1(d),选定热处理制度制备添加不同添加剂的微晶玻璃,具体热处理制度如表 3 所示。

表 3　添加不同添加剂的基础玻璃的热处理制度

Table 3　Heat treatment regimes of basic glass with different additives

Additive	Nucleation stage	Crystallization stage
TiO_2	850 ℃ +4 h	995 ℃ +4 h
CaF_2	830 ℃ +4 h	980 ℃ +4 h
Cr_2O_3	815 ℃ +4 h	1 016 ℃ +4 h
B_2O_3	825 ℃ +4 h	985 ℃ +4 h

图 3 为不同添加剂的微晶玻璃 XRD 谱。从图中可见,添加剂种类不会改变微晶玻璃中主要晶相种类,主要为钙长石($CaAl_2Si_2O_8$, CAS_2)和钙铝黄长石($Ca_2A1_2SiO_7$,C_2AS)。其中添加 TiO_2 时微晶玻璃的衍射峰强而尖锐,表明在添加适量的 TiO_2 试样中,玻璃晶化程度较高,晶体能够稳定的生长,对促进玻璃的析晶有明显的影响。而添加 CaF_2 与 B_2O_3 的微晶玻璃的衍射峰强度相似,但弱于添加 TiO_2 时的微晶玻璃衍射峰强度,说明添加 CaF_2 或 B_2O_3 的微晶玻璃析晶效果与添加 TiO_2 的微晶玻璃相比较弱。添加 Cr_2O_3 的微晶玻璃的衍射峰强度最弱,从 XRD 谱能看到物相中还有少量 Cr_2O_3 存在,所以在添加 Cr_2O_3 的微晶玻璃整体的物相组成中,晶相可能只有少量析出,其他物相大多应是玻璃相,晶体生长程度较弱,析晶效果较差。

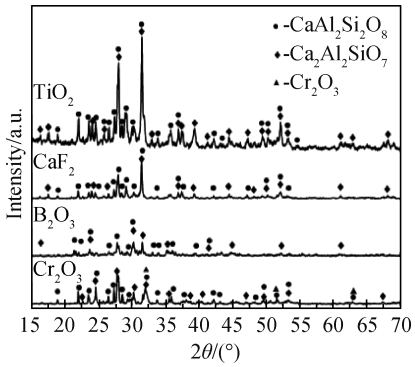


图 3　添加不同添加剂的微晶玻璃 XRD 谱

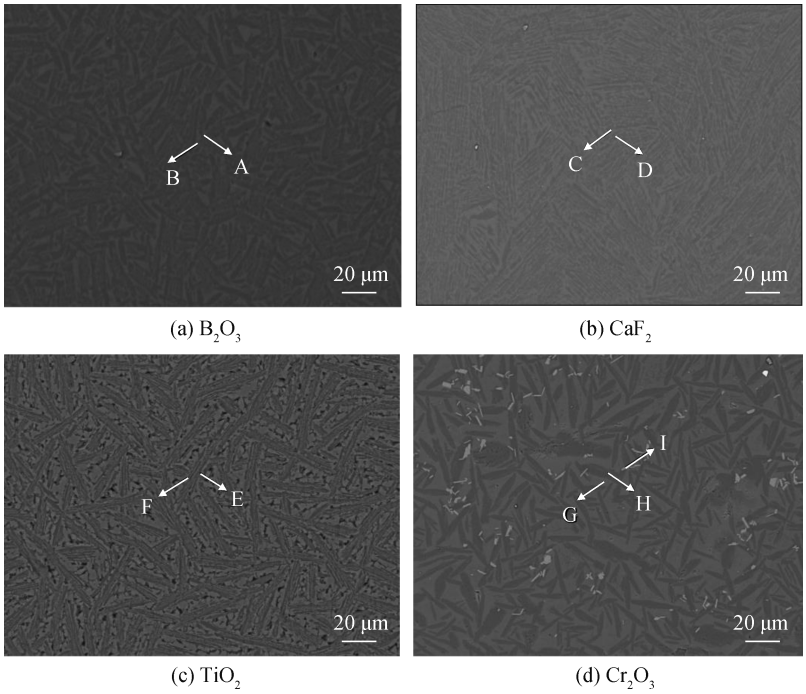
Fig. 3　XRD patterns of glass-ceramics with different additives

2.3　显微形态分析

图 4 为添加不同添加剂的微晶玻璃的显微结构图,表 4 为添加不同添加剂的微晶玻璃中晶相的原子比。从图 4 与表 4 中可以看出,每组试样的晶相组成大致相同,只有在添加 Cr_2O_3 的晶相中,能够明显发现 Cr_2O_3 的残留。

当 B_2O_3 作为添加剂时,在微晶玻璃的微观结构中,晶相生长程度较好,晶粒结构较为致密,晶相大多为短粗的没有规则形状的钙长石,且呈散乱分布。结合 XRD 谱与 SEM 照片能够大致判定添加 TiO_2 的微晶玻璃的微观结构中晶体生长情况较好,晶粒结构致密,晶相中钙长石和钙铝黄长石均为针状,在微晶玻璃中杂乱分布。Ti 原子在两种晶相中均有存在,而 Fe 原子主要存在于钙长石相中。CaF_2 作为添加剂时,晶体尺寸比 TiO_2 作为添加剂时更小,晶体未能充分生长,晶相呈细条状,零散地分布在微晶玻璃中。F 原子主要存在于钙铝黄长石相中,少量存在于钙长石相中。向微晶玻璃中加入 4% Cr_2O_3 后,主要晶相过度生长,尺寸较其他种类添加剂的晶相更为粗大,而且在玻璃中能够很明显地发现存在 Cr_2O_3,这可能是由于 Cr_2O_3 加入量

过高。



(a) B_2O_3　(b) CaF_2　(c) TiO_2　(d) Cr_2O_3

图 4　添加不同添加剂的微晶玻璃的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of glass-ceramics with different additives

表 4　添加不同添加剂的微晶玻璃中晶相的原子比

Table 4　Atomic ratio of crystalline phase in glass-ceramics with different additives

Area	Atomic fraction/%							
	O	Si	Al	Ca	Fe	F	Ti	Cr
A	51.1	13.0	10.9	22.3	0.7	—	—	—
B	52.1	17.6	18.5	9.8	0.4	—	—	—
C	41.3	18.0	12.9	21.0	0.7	3.8	—	—
D	48.2	18.1	17.4	13.3	1.0	0.1	—	—
E	41.1	18.7	11.5	25.5	—	—	1.3	—
F	49.1	19.0	17.4	11.4	0.5	—	0.7	—
G	53.1	17.9	17.8	9.8	—	—	—	—
H	44.5	15.5	13.8	23.1	1.6	—	—	—
I	47.4	—	10.1	0.9	1.5	—	—	38.2

2.4　性能分析

图 5 为添加不同添加剂的微晶玻璃性能变化情况。可以发现添加 TiO_2 的微晶玻璃的抗折强度最高,其他性能也较为优异。添加 B_2O_3 的微晶玻璃的体密度最大,抗折强度略低于添加 TiO_2 的微晶玻璃,吸水率与显气孔率最低,这可能是因为 B_2O_3 能够降低微晶玻璃的黏度。何峰等[26]发现微晶玻璃内部的气泡会随着 B_2O_3 添加量的增加而越来越少,说明 B_2O_3 能够增加微晶玻璃的致密性。添加 CaF_2 和 Cr_2O_3 对微晶玻璃性能提升较小,各项性能与添加 TiO_2 和 B_2O_3 时相比均有较大差距。添加 CaF_2 的微晶玻璃性能较差的原因可能是晶体生长不充分,晶体间还存在着空隙,且 CaF_2 自身存在升华现象,会使晶体内部孔隙增加,为外界物质向晶体内部渗透提供了通道[34]。过量的 Cr_2O_3 会使微晶玻璃的黏度提高[35],让微晶玻璃中的残留气孔增多,内部结构变得疏松。因此,添加 CaF_2 与 Cr_2O_3 的微晶玻璃抗折强度下降,吸水率与显气孔率升高。

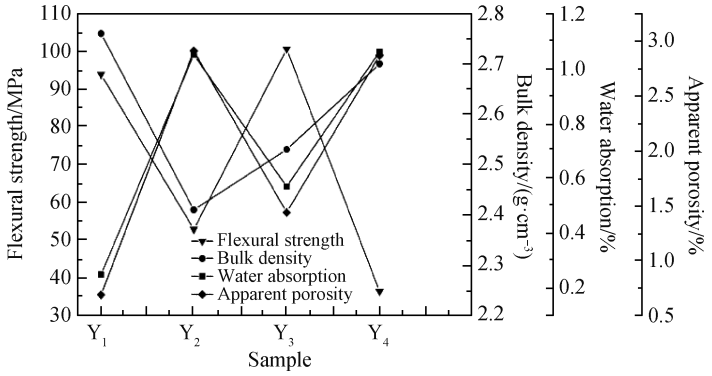


图5　添加不同添加剂的的微晶玻璃性能分析

Fig. 5　Performance analysis of glass-ceramics with different additives

3　结　论

(1)采用熔融法以铜渣还原尾渣为原料制备微晶玻璃,无论添加哪种添加剂,微晶玻璃的主晶相均为钙长石和钙铝黄长石。

(2)对于添加4%添加剂的微晶玻璃,加入 CaF_2 与 B_2O_3 添加剂时形核析晶温度较低,加入 Cr_2O_3 与 TiO_2 添加剂时形核析晶温度较高。

(3)加入添加剂不一定能够降低微晶玻璃的析晶活化能,但均能使晶体从表面析晶转为整体析晶。

(4)在添加剂对微晶玻璃性能影响的研究中,发现添加 B_2O_3 可以让微晶玻璃获得更优异的性能,其次是 TiO_2,CaF_2 与 Cr_2O_3 的添加对微晶玻璃性能的影响较小。

参　考　文　献

[1]　程金树,李　宏,汤李缨,等.微晶玻璃[M].北京:化学工业出版社,2006.
CHENG J S, LI H, TANG L Y, et al. Glass-ceramics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).

[2]　WU J F, LI Z, HUANG Y Q, et al. Crystallization behavior and properties of K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2013, 39(7): 7743-7750.

[3]　VITALE-BROVARONE C, BAINO F, VERNÉ E. High strength bioactive glass-ceramic scaffolds for bone regeneration[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2009, 20(2): 643-653.

[4]　骞少阳,智广林,程金树,等.国内微晶玻璃研究进展[J].硅酸盐通报,2015,34(s1):147-151.
QIAN S Y, ZHI G L, CHENG J S, et al. Research progress of domestic glass-ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(s1): 147-151 (in Chinese).

[5]　吕长征,彭　康,杨华明.尾矿制备微晶玻璃的研究进展[J].硅酸盐通报,2014,33(9):2236-2242.
LV C Z, PENG K, YANG H M. Research progress on preparation of tailings glass-ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(9): 2236-2242 (in Chinese).

[6]　何　峰,谢峻林,马千军.我国建筑装饰用微晶玻璃的发展与展望[J].玻璃,2021,48(10):53-60.
HE F, XIE J L, MA Q J. Development and prospect of architectural decoration glass-ceramics in China[J]. Glass, 2021, 48(10): 53-60 (in Chinese).

[7]　NURYEV R K, TROFIMOV A O, BIBIK A Y, et al. Crystallization process in oxytluoride nano-glass-ceramics doped with neodymium ions[J]. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2013, 4(2): 214-217.

[8]　ZHANG T, ZOU Q. Tuning the thermal properties of borosilicate glass ceramic seals for solid oxide fuel cells[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(16): 4009-4013.

[9]　乔冠军,金志诰.微晶玻璃的发展——组成、性能及应用[J].硅酸盐通报,1994,13(4):52-56.
QIAO G J, JIN Z G. Development in glass-ceramic materials: composition properties and application[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1994, 13(4): 52-56 (in Chinese).

[10]　中华人民共和国国家发展和改革委员会.关于"十四五"大宗固体废弃物综合利用的指导意见.发改环资[EB/OL].[2021-381号].
www.ndrc.gov.cn.
The National Development and Reform Commission of the People's Republic of China. Guidance on the comprehensive utilization of solid waste in

"the 14th Five-Year". Development and reform of environmental capital[EB/OL]. [2021-381]. www. ndrc. gov. cn (in Chinese).

[11] 中华人民共和国统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2021.
Statistics Bureau of the People's Republic of China. China statistical yearbook[M]. Beijing: China Statistical Press, 2021 (in Chinese).

[12] LUO W, BAO Z H, JIANG W H, et al. Effect of B_2O_3 on the crystallization, structure and properties of $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2019, 45(18): 24750-24756.

[13] 田培静,全　健,陈珍霞,等. B_2O_3 对 Sm^{3+} 透辉石微晶玻璃析晶及发光的影响[J]. 武汉理工大学学报,2009,31(22):36-39.
TIAN P J, QUAN J, CHEN Z X, et al. Influence of boron on the crystallization and luminescence properties of Sm^{3+} doped diopside glass-ceramics[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(22): 36-39 (in Chinese).

[14] 刘永红. 氟化钙对 CAS 系微晶玻璃晶化行为及性能的影响规律研究[D]. 包头:内蒙古科技大学,2012.
LIU Y H. The study of effect of calcium fluoride on the crystallization and properties of CAS system glass-ceramic[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2012 (in Chinese).

[15] 张雪峰,刘雪波,贾晓林,等. CaF_2 对复合矿渣微晶玻璃结构与力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2014,33(10):2578-2582.
ZHANG X F, LIU X B, JIA X L, et al. Effects of CaF_2 on structure and properties of composite slag glass-ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(10): 2578-2582 (in Chinese).

[16] 程金树,康俊峰,唐方宇,等. TiO_2 对 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 微晶玻璃析晶的影响[J]. 硅酸盐通报,2014,33(8):2143-2147.
CHENG J S, KANG J F, TANG F Y, et al. Influence of TiO_2 on crystallization of the $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glass ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(8): 2143-2147 (in Chinese).

[17] 孙睿杰,何　峰,王立格,等. TiO_2 含量对高炉渣微晶玻璃结构和性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2019,38(8):2542-2548.
SUN R J, HE F, WANG L G, et al. Influence of TiO_2 content on structure and properties of blast furnace slag glass-ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(8): 2542-2548 (in Chinese).

[18] 陈　华,李保卫,赵　鸣,等. Cr_2O_3 对含铁辉石微晶玻璃显微结构及强度的影响[J]. 硅酸盐学报,2015,43(9):1240-1246.
CHEN H, LI B W, ZHAO M, et al. Effect of Cr_2O_3 on microstructure and strength of iron-rich pyroxene glass ceramic[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(9): 1240-1246 (in Chinese).

[19] 董继鹏,陈　玮,罗　澜. Cr_2O_3 的添加对 $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ 系统微晶玻璃析晶行为的影响[J]. 无机材料学报,2006,21(5):1060-1066.
DONG J P, CHEN W, LUO L. Effects of Cr_2O_3 additive on crystallization behavior of $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ glass-ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(5): 1060-1066 (in Chinese).

[20] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 精细陶瓷弯曲强度试验方法:GB/T 6569—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration Committee of China. Fine ceramic bending strength test method: GB/T 6569—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).

[21] ZHAO Y, CHEN D F, BI Y Y, et al. Preparation of low cost glass-ceramics from molten blast furnace slag[J]. Ceramics International, 2012, 38(3): 2495-2500.

[22] 朱春江. 高炉矿渣微晶玻璃的研制[J]. 宝钢技术,2010(3):15-18.
ZHU C J. Development of blast furnace slag glass-ceramic[J]. Baosteel Technology, 2010(3): 15-18 (in Chinese).

[23] 罗果萍,于文武,王艺慈,等. P_2O_5 对包钢高炉渣微晶玻璃析晶行为的影响[J]. 硅酸盐通报,2013,32(2):283-288.
LUO G P, YU W W, WANG Y C, et al. Effect of P_2O_5 on crystallization behavior of glass-ceramics prepared from blast furnace slag of Baotou steel[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(2): 283-288 (in Chinese).

[24] 李　楠,顾华志,赵惠忠. 耐火材料学[M]. 北京:冶金工业出版社,2010:15-16.
LI N, GU H Z, ZHAO H Z. Refractory materials science[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 15-16 (in Chinese).

[25] 燕春培. 电炉熔炼贫铁矿及熔渣制备微晶玻璃实验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2014.
YAN C P. Experimental study on preparation of glass ceramics by smelting lean iron ore and slag in electric furnace[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014 (in Chinese).

[26] 何　峰,杜　勇,王　平,等. B_2O_3 对锂铝硅系统微晶玻璃结构性能的影响[J]. 武汉理工大学学报,2007,29(6):1-4.
HE F, DU Y, WANG P, et al. Research of B_2O_3 effect on the structure and properties of $Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ system glass-ceramics[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(6): 1-4 (in Chinese).

[27] 邓磊波,张雪峰,李保卫,等. CaF_2 对 CAMS 系矿渣微晶玻璃析晶特性及抗腐蚀性能的影响[J]. 材料导报,2016,30(18):128-133+142.
DENG L B, ZHANG X F, LI B W, et al. Influence of CaF_2 on the crystallization and corrosion resistance of $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ slag glass ceramics[J]. Materials Review, 2016, 30(18): 128-133+142 (in Chinese).

[28] 刘靖靖. 晶核剂对高炉渣微晶玻璃结构和性能的影响[D]. 长沙:湖南大学,2016.
LIU J J. Effect of nucleating agent on the structure and properties of blast furnace slag glass-ceramics[D]. Changsha: Hunan University, 2016

(in Chinese).

[29] 张大勇,金 丹,史培阳,等. Cr_2O_3 对微晶玻璃析晶行为的影响[J]. 工业加热,2008,37(6):29-31.
ZHANG D Y, JIN D, SHI P Y, et al. Effects of Cr_2O_3 content on crystallization behavior and flexural strength of glass ceramic[J]. Industrial Heating, 2008, 37(6): 29-31 (in Chinese).

[30] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.

[31] LI Z, MA G J, ZHENG D L, et al. Effect of Fe_2O_3 on the crystallization behavior, microstructure and properties of glass-ceramics prepared from the modified tailings after reduction of copper slag[J]. Materials Today Communications, 2022, 31: 103516.

[32] 刘 军,陈晓蔓,徐长伟. TiO_2 和 Cr_2O_3 复合晶核剂对微晶玻璃晶化行为的影响[J]. 沈阳建筑工程学院学报(自然科学版),2001,17(3):206-209.
LIU J, CHEN X M, XU C W. Effects of composite nucleation agents TiO_2 and Cr_2O_3 on crystallization behavior of glass-ceramics[J]. Journal of Shenyang Architectural and Civil Engineering Institute, 2001, 17(3): 206-209 (in Chinese).

[33] 黄小凤,李国标,刘红盼,等. CaF_2 对自然冷却黄磷炉渣微晶玻璃析晶行为影响[J]. 人工晶体学报,2015,44(7):1968-1974.
HUANG X F, LI G B, LIU H P, et al. Effect of CaF_2 on crystallization behavior of glass-ceramics prepared using natural cooling yellow phosphorus furnace slag[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(7): 1968-1974 (in Chinese).

[34] 曾华瑞,阮玉忠,于 岩,等. 氟化钙晶核剂对废啤酒瓶微晶玻璃的影响[J]. 硅酸盐通报,2008,27(2):345-348+354.
ZENG H R, RUAN Y Z, YU Y, et al. Effects of CaF_2 nucleating agents on glass-ceramics made from waste beer bottle[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2008, 27(2): 345-348+354 (in Chinese).

[35] 刘树新,朱雪松,杨振增. Cr_2O_3 对尾矿微晶玻璃析晶行为及性能影响[J]. 矿产综合利用,2013(6):63-65.
LIU S X, ZHU X S, YANG Z Z. Effect of Cr_2O_3 on crystallization behavior and properties of tailings glass-ceramics[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(6): 63-65 (in Chinese).