自“双碳”政策提出以来,降碳减污愈发受到各行各业的高度重视,而对于传统的钢铁工业,大量的工业废渣不仅会造成严重的环境污染,更会限制未来钢铁行业的发展[1-2]。实现工业固体废弃物的规模化、资源化与无害化利用已成为污染治理的关键,也是近些年的研究热点[3]。目前,以高炉渣、粉煤灰、铬铁渣等工业固废为主要原料制备的矿渣微晶玻璃,因低成本、高性能而被广泛用作建筑装饰材料、机械加工材料及化工材料。

铬铁合金渣(简称铬铁渣)是铬铁合金冶炼过程中产生的固体废渣,我国每年产生铬铁渣超500万吨,而利用率只有30%左右,大量的铬铁渣露天堆积,难以实现规模化的利用[4-5]。在堆积过程中,铬铁渣中的Cr(Ⅲ)被氧化为Cr(Ⅵ),经雨水冲刷后渗入地下水,造成严重的环境危害[6-7]。但在微晶玻璃制备领域,Cr_2O_3却是一种被广泛应用且极具成效的晶核剂[8-9]。萤石尾矿是萤石矿经过选矿处理后产生的固体废弃物,同样存在着产量巨大、循环利用率低、环境危害性高等问题。其主要成分为SiO_2,还具有一定含量的CaF_2,前者有助于玻璃结构的形成,后者则可以降低玻璃体系的黏度,进而促进微晶玻璃析晶[10]。

微晶玻璃是通过一定的热处理手段将特定组成的基础玻璃晶化而得到的多晶固体复合材料[11-13]。常用制备方法有熔融法、烧结法、溶胶-凝胶法。BERNARDO等[14]以CRT面板废玻璃、长石矿渣和玻璃工业排放的石灰为原料,通过低温烧结法制备了性能优异的微晶玻璃产品,其强度达100 MPa。KARAMANOV等[15]以冶金渣和工业砂为原料,利用烧结法制备微晶玻璃样品并系统研究了CaF_2含量对微晶玻璃烧结的影响。由于烧结过程难以调控,因此原料中常添加不同的助熔剂,如萤石、硼砂等。绍辉等[16]利用纯试剂烧结制备了主晶相为硅灰石的微晶玻璃样品,发现当B_2O_3含量达到20%时,可以降低烧结温度约200 ℃。以往的研究结果表明,硼在玻璃体系中存在形式为$[BO_3]$与$[BO_4]$。低温条件下,硼离子会夺取游离氧形成$[BO_4]$,增强玻璃网络结构;在高温条件下,硼以$[BO_3]$的平面结构游离于玻璃网络体系中,降低体系黏度,进而实现助熔效果[16-18]。目前,尚未有系统研究硼砂对基于烧结法制备微晶玻璃的软熔、晶化及性能的影响。因此本文提出一种利用铬铁渣协同萤石尾矿基于烧结法制备矿渣微晶玻璃的新方法,旨在绿色高效利用这两种废渣。结合实际的熔炼、烧结和析晶情况,分析硼砂添加量对微晶玻璃软熔、烧结晶化及性能的影响,拓宽铬铁渣与萤石尾矿的资源化回收利用途径,减少工业化应用的阻碍,解决铬铁渣协同萤石尾矿制备微晶玻璃的难点问题。

1 试验

1.1 原料及制备工艺

本文所用铬铁渣和萤石尾矿成分见表1,二者主要组成均为SiO_2、CaO、MgO和Al_2O_3,铬铁渣中CaO的占比较高,而萤石尾矿中SiO_2占比较高,二者协同能够有效制备以辉石为主晶相的微晶玻璃。采用的助熔剂为五水硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$)。

表1 铬铁渣和萤石尾矿的组成

Table 1 Main chemical composition of ferrochromium slag and fluorite tailings /%

名称	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	F
铬铁渣	30.69	46.60	8.60	9.66	0.67	—	—	3.78	—
萤石尾矿	83.98	2.94	0.11	6.66	1.15	0.41	2.88	—	1.87

采用烧结法制备微晶玻璃:首先将两种渣料破碎,过60目筛。将获得的铬铁渣、萤石尾矿与硼砂以一定比例(质量比)配合混匀,以10 ℃/min的升温速率升温至目标温度点,分别在300 ℃保温30 min脱除水分,在1 450 ℃保温120 min产生均质玻璃液。随后水淬玻璃液得到玻璃颗粒,将玻璃颗粒破碎筛分至过60~80目筛。筛分后的玻璃颗粒转入马弗炉中经预热、烧结,结束后随炉冷却至室温,得到微晶玻璃样品。

1.2 试验方案设计

根据以往的文献[19-21],利用烧结法制备硅酸盐微晶玻璃,二氧化硅含量应在50%~65%,综合考虑之下,本研究将比例确定为铬铁渣35%,萤石尾矿65%。考虑到此前研究存在熔制温度较高、析晶不足等问题,本研究拟采用硼砂作为助熔剂以解决此类问题,但该添加剂的作用效果尚不甚明了,故本研究的重点在于:1)硼砂作为助熔剂对原料熔融行为的影响;2)硼砂对玻璃网络结构的影响;3)硼砂对

玻璃颗粒烧结析晶的影响。

为探究以上问题,本研究采用热力学计算确定硼砂对整个原料体系熔融温度的影响,通过分析不同添加比例硼砂的玻璃颗粒的软融行为和析晶行为,结合拉曼光谱、XRD 和 SEM 等分析技术综合分析硼砂对整个铬铁渣/萤石尾矿微晶玻璃烧结析晶行为的作用机理。具体的试验成分配比见表 2。

表 2　不同比例添加剂的成分配比

Table 2　Experimental mixes of additional additives in different proportions　/%

样品	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	F	B_2O_3
B1	62.19	17.35	2.93	7.34	0.93	1.74	1.78	1.26	1.16	3.31
B2	60.76	16.95	2.87	7.17	0.91	2.42	1.74	1.23	1.13	4.83
B3	59.45	16.58	2.80	7.02	0.89	3.03	1.70	1.20	1.11	6.21
B4	58.14	16.22	2.74	6.86	0.87	3.65	1.67	1.18	1.08	7.59

1.3　性能测试与表征

将试样研磨成 0.074 mm 粉末,利用 Ultimal Ⅳ X 射线衍射仪对其进行 XRD 检测;使用 Jade 6.0 分析软件对衍射数据分析整理得到微晶玻璃的物相组成;利用 SU5000 场发射扫描电镜观察产品的微观形貌;利用 invia reflex,LabRam HR Evolution 拉曼光谱仪对试样进行分析;利用 RDS-05 型熔点熔速仪分析试样的软熔行为。样品的密度采用 Archimedes 法测定,吸水率采用几何测量法测定,样品浸没时间为 24 h。硬度由 MH-500 维氏硬度计通过维氏压痕法测定,试验力 4.9 N/500 g,保荷时间为 10 s。

2　结果与讨论

2.1　硼砂添加量对铬铁渣/萤石尾矿微晶玻璃软熔行为的影响

利用热力学计算软件 Factsage7.3 对铬铁渣-萤石尾矿-硼砂三元混合物体系进行热力学计算,确定其液相分布并绘制如图 1 所示的三元液相分布图。从图 1 可以观察到,随着温度的升高,三元混合物体系液相量水平明显提高。此外铬铁渣含量较高的部分,其液相量水平较低,这意味着铬铁渣含量过高会增加熔融的温度。因此本研究选择的铬铁渣和萤石尾矿的成分范围具有一定合理性。

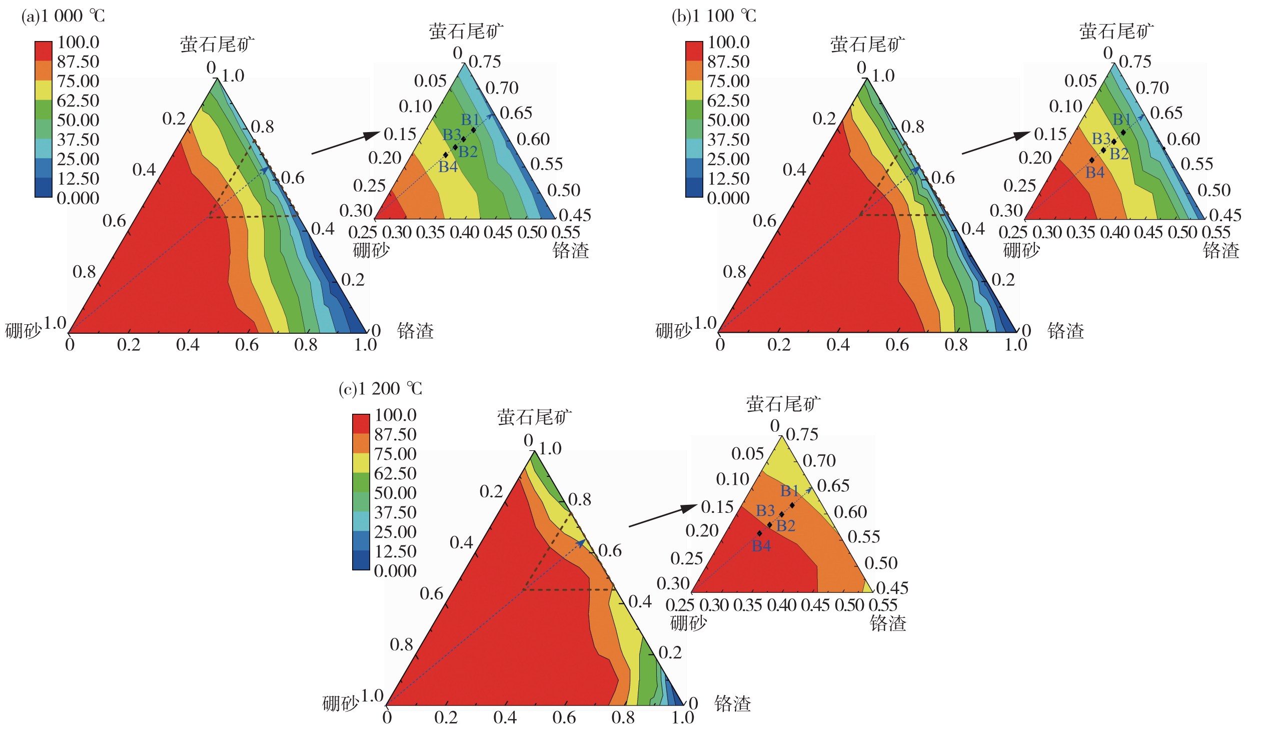
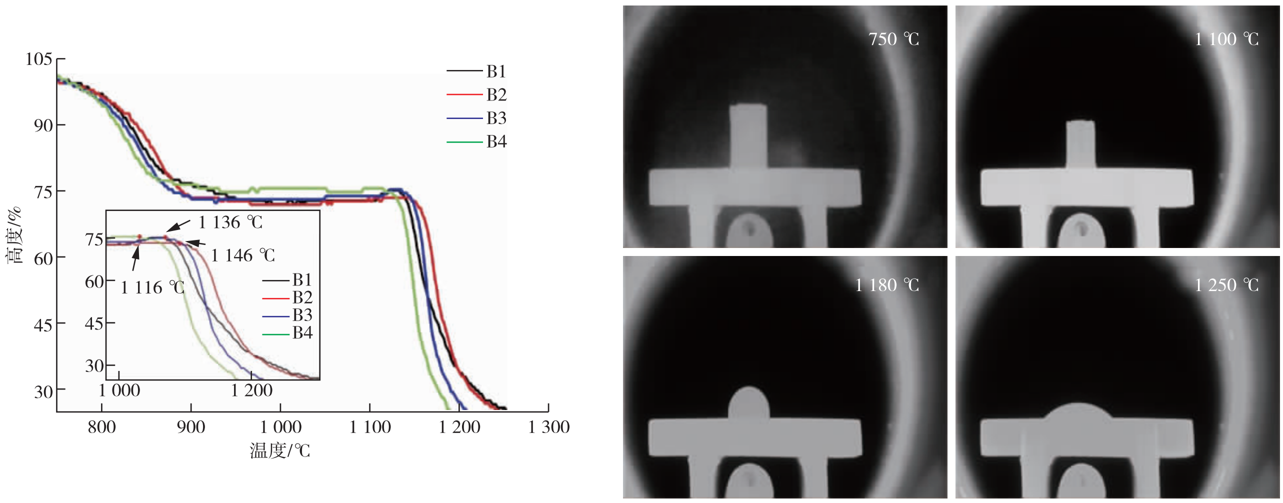


图 1　不同温度下铬铁渣-萤石尾矿-硼砂液相分布热力学计算结果

Fig. 1　Thermodynamic calculation results of liquid phase distribution of ferrochromium slag-fluorite tailings-borax at different temperatures

图 1 中蓝色虚线为铬铁渣 35%成分点、萤石尾矿 65%成分点和硼砂 100%成分点连线，可以明显发现，沿硼砂比例提升方向，三个温度点下的液相量水平均有所提高。以 1 100 ℃下三元混合物体系的液相分布图为例，添加不同比例硼砂的四组样品 B1-B4，液相量在 37.5%至 80%区间内变化，且随硼砂比例提高，液相量也随之提高。从热力学平衡角度来说，硼砂能够很好降低体系的软融温度。以往的研究认为，硼砂在高温下会分解成 Na_2O 和 B_2O_3，这两者都能和大多数氧化物结合，生成低熔点物质[22-23]。

添加不同比例硼砂的四组玻璃样品 B1-B4 的软融行为试验结果如图 2 所示。四个样品的软融行为基本类似，根据温度和高度变化可以划分为三个区间：1)750～900 ℃，高度会缓慢降低；2)900～1 100 ℃，保持高度不变；3)当温度超过 1 100 ℃后高度骤降。结合图 2b，对比 750 ℃和 1 100 ℃处样品照片，可以发现样品形状基本上没有发生较大改变，但高度和面积却缩小了不少。结合前人的研究[24-25]，750～900 ℃间的高度变化可能和玻璃向高弹态转变有关，在此过程中，玻璃颗粒球化，颗粒与颗粒之间的空隙会减少，但并不会发生界面的合并。随着温度继续升高，样品的高度基本保持一定，但温度达到 1 100 ℃后，样品高度开始变化，结合图 2a 可以发现，高度下降出现的温度点和硼砂添加量有一定关系。B4 样品在 1 116 ℃处最先出现高度下降，并且随后最先到达流动性温度(高度 25%)；B1-B3样品出现高度下降的温度点较为接近，在 1 136～1 146 ℃处，值得注意的是，B1 样品虽然出现软融的温度早于 B2 样品，但到达流动性温度却晚于 B2 样品，这可能与硼砂中硼元素的作用有关。玻璃的软融速度会随着硼砂添加量的提高而增加，这意味着硼砂的加入可以有效改善微晶玻璃的烧结状况。



(a)B1-B4样品高度随温度变化曲线　　(b)B3样品不同温度的照片

图 2　添加不同比例硼砂的铬铁渣/萤石尾矿微晶玻璃的熔点融速试验结果

Fig. 2　Experimental results of melting point and melting rate of ferrochromium slag fluorite tailings glass-ceramics with different proportions of borax

2.2　硼砂添加量对铬铁渣/萤石尾矿微晶玻璃网络结构的影响

通过拉曼光谱分析探究硼砂添加量对微晶玻璃中玻璃网络结构的影响，如图 3 为添加不同比例硼砂的铬铁渣/萤石尾矿玻璃的拉曼光谱分峰图，分峰拟合方式为高斯拟合。现有的研究表明，硅酸盐玻璃的拉曼光谱中，500～800 cm^{-1}的区间内为 Si—O—Si 键的对称弯曲和不对称弯曲，800～1 200 cm^{-1}区间则代表硅氧键的对称伸缩，该区间对应着硅氧四面体的特征光谱。在 800～1 200 cm^{-1}的区间内进行分峰拟合，通过分析桥氧键的占比及变化情况可以明晰微晶玻璃样品中硅氧网络结构的连接方式。

图 3 表明，四组样品 B1-B4 中的主要硅氧网络结构均为 Q^2 和 Q^3，二者数量之和占硅氧键的伸缩振动特征峰 Q^n 的 90%。随着硼砂添加量的改变，Q^2 和 Q^3 的总量变化较小，但相对含量发生了显著变化。根据现有研究结果表明，不同硅氧结构单元特征峰的面积与其含量存在线性相关，故可通过公式(1)来计算不同结构单元 Q^n 的相对含量：

$$C_{Q_{Si}^n}(\%)=\frac{A_{Q_{Si}^n}}{(A_{Q_{Si}^0}+A_{Q_{Si}^1}+A_{Q_{Si}^2}+A_{Q_{Si}^3}+A_{Q_{Si}^4})}\times 100\% \tag{1}$$

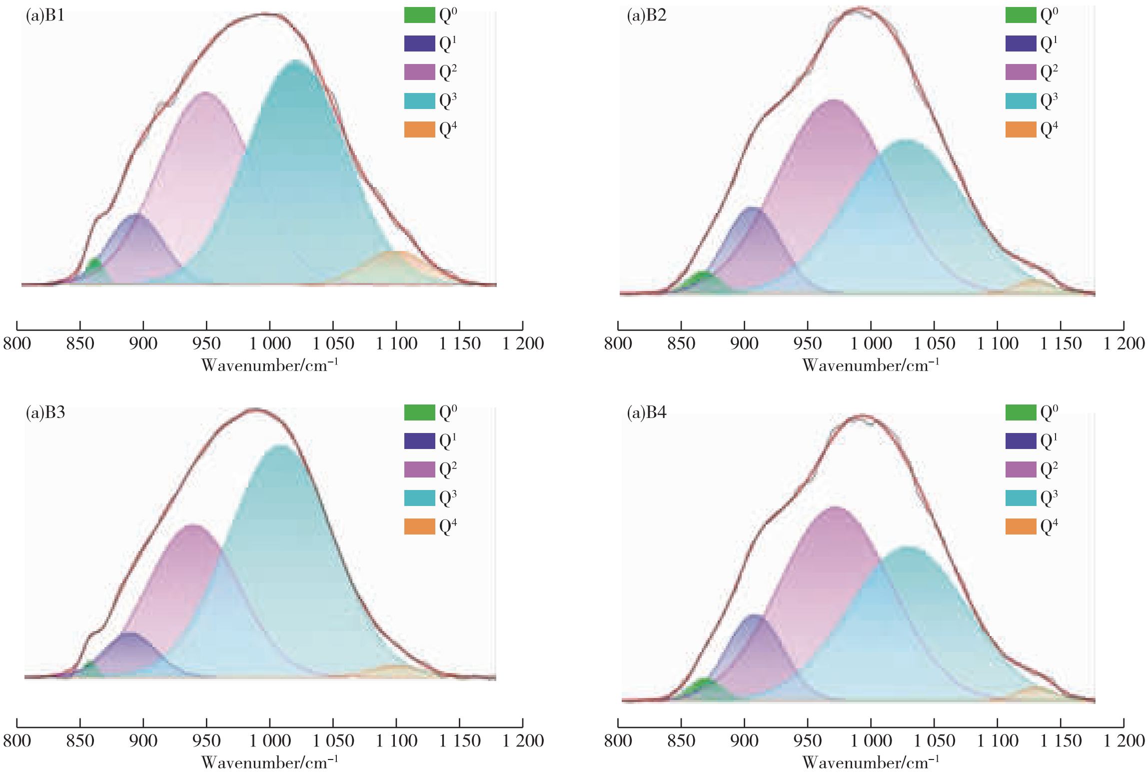


图 3　添加不同比例硼砂的铬铁渣/萤石尾矿微晶玻璃的拉曼光谱分峰图

Fig. 3　Raman spectra of chromite slag fluorite tailings glass-ceramics with different proportions of borax addition

计算结果如表 3 所示。当硼砂添加量不超过 10%时,随着硼砂添加量的增加,Q^2、Q^1 的含量逐渐减少,而 Q^3 的含量则逐渐增加。当硼砂的添加量超过 10%时,Q^2 和 Q^1 的相对含量大幅上升,而 Q^3 的占比则大幅下降。这表明在一定范围内,硼砂的加入会对破碎的硅氧网络结构进行修补,提高其聚合度。当硼砂的添加量超过一定范围时,则会起解聚作用。但 B1-B4 样品中的硅氧网络主体结构均为 Q^2 与 Q^3,且二者的总含量变化很小,故在烧结过程中所有样品的玻璃网络聚合程度基本一致。因此,硼砂添加量的改变对玻璃样品晶体数量的影响并不显著。

表 3　不同样品的硅氧结构单元相对含量

Table 3　Relative content of silicon-oxygen structural units in different samples　　/%

Si—O 结构单元占比	B1	B2	B3	B4
Q^0	0.93	1.12	0.48	1.58
Q^1	8.15	7.63	5.48	10.57
Q^2	39.03	35.33	33.76	47.18
Q^3	47.38	51.54	58.81	39.61
Q^4	4.50	4.39	1.46	1.06

2.3　硼砂添加量对铬铁渣/萤石尾矿玻璃烧结析晶的影响

结合 2.1 节关于硼砂对铬铁渣/萤石尾矿微晶玻璃的软熔行为分析,初步确定了 1 100 ℃为该体系微晶玻璃合适的烧结温度。在 1 100 ℃附近微晶玻璃样品会由高弹态向熔融态转变,液相大量出现,原本玻璃颗粒不能支撑自身形态,出现界面的融并现象,使得烧结容易发生。

图 4、图 5 分别是 B1-B4 样品在 1 100 ℃下烧结的样品的形貌图和 XRD 谱。可以发现,随着硼砂添加量增加,烧结样品表面由粗糙逐步变得光滑,这也佐证了硼砂可以通过提高体系液相量来改善微晶玻璃的烧结状况。同时对烧结样品的微观结构进行观察,B1-B4 样品的晶体都较少,并且出现的位置都比较集中,结合 XRD 图谱,可以发现衍射峰强度也较弱,主要还是以代表玻璃态的包络峰为主,同时

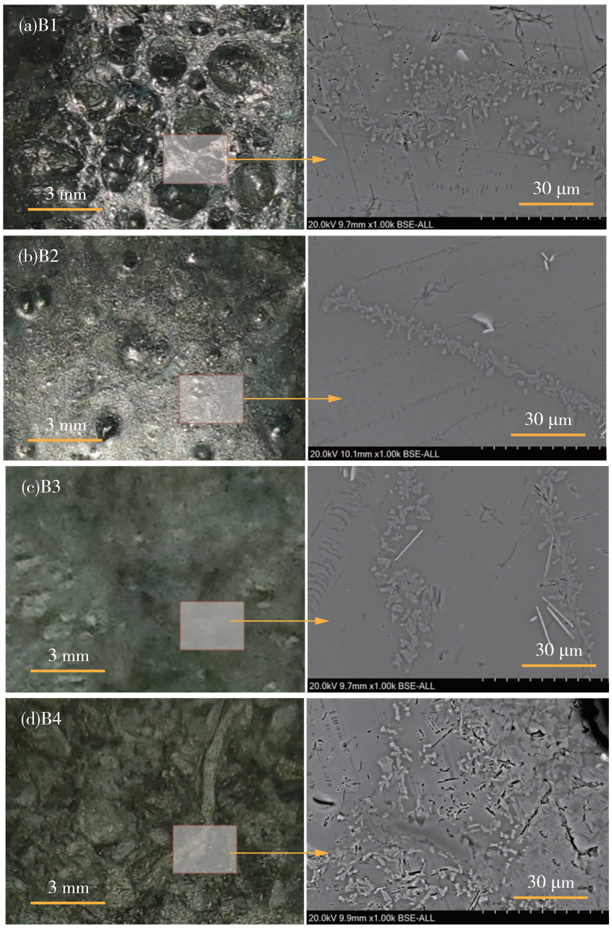


图 4　B1-B4 玻璃在 1 100 ℃烧结样品表面及微观结构形貌图

Fig. 4　The surface and microstructure of B1-B4 glass samples sintered at 1 100 ℃

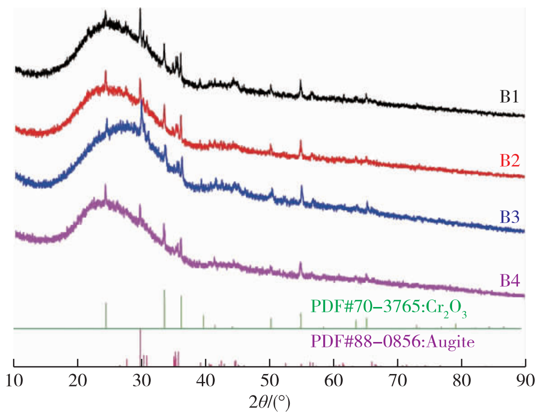


图 5　B1-B4 烧结样品 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of B1-B4 sintered samples

XRD 图结果表明所有样品中存在主要的晶相是辉石相和 Cr_2O_3，其中 Cr_2O_3 是由基础玻璃带入的，熔制玻璃过程中，铬铁渣中 Cr 难以完全熔解于玻璃液中，水淬后以 Cr_2O_3 的形式存在于基础玻璃中，辉石相则是烧结过程中产生的晶相。辉石相对应的衍射峰强度对硼砂添加量并不敏感，因此硼砂添加量的多少并不会明显地影响玻璃的析晶行为。

为了进一步探究该体系的析晶过程，设计了如下一组试验：选择 B3 玻璃颗粒进行烧结，在升温过程中，分别在 900、1 000、1 100 和 1 200 ℃处取出一部分样品进行微观形貌观察。结果如图 6 所示。在升温过程中，随着温度提高，900 ℃时，晶体开始出现，在 1 100 ℃达到最多，最后在 1 200 ℃又消失。并且从图 6a、b 可以发现晶体出现的位置基本是玻璃颗粒的边界处，同烧结一起发生，此外 900 ℃时，颗粒的晶体数量明显没能填满合并的界面，这说明该体系下，升温过程中烧结先于析晶出现。但温度进一步升高，1 000 ℃时，晶体数量显著增多，而烧结进程却尚未结束，此时出现的晶体一定程度上阻碍了烧结的进程。到 1 100 ℃时，烧结基本完成，玻璃颗粒的界面也基本上由细小的晶体构成，但晶体并未向颗粒内部生长。当温度达到 1 200 ℃时，玻璃颗粒已经接近熔融，原本界面处的晶体也熔融消失。总的来说，该成分的玻璃在烧结过程中能够发生表面析晶，但晶体却没能进一步长大。

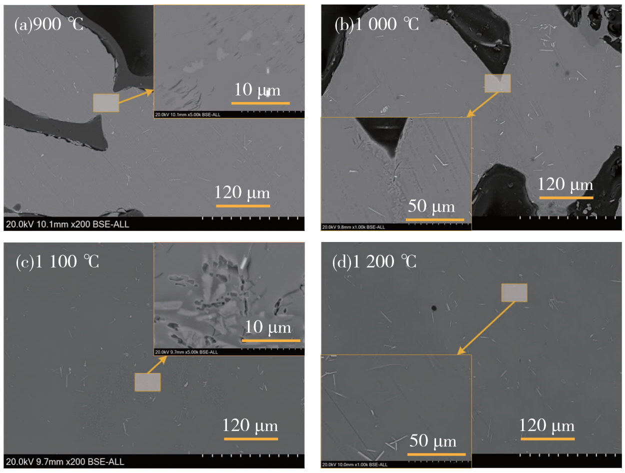


图 6　不同温度下 B3 样品的形貌图

Fig. 6　Morphology of B3 samples at different temperatures

众所周知，晶体析出过程必定伴随着局部的物质传输，结合上面的分析，析出晶相为辉石相，从组成上，辉石相晶体含有较高的镁元素，因此要析出大量的辉石相晶体，必然需要局部较高的镁含量，而该体系成分 MgO 含量较低，不利于辉石相晶体的析出，只有满足一定的传质条件时才能持续形成辉石相晶体，结果便是在 900 ℃时烧结先于析晶。提高温度可以有效提高体系传质效率，但温度过高，又不

利于辉石相晶体析出。借助硼砂降低体系的熔制温度范围的特性,可以实现在较低温度下体系传质效率的提高,进而提升微晶玻璃的晶相占比与性能。从图 4 可以看出,样品 B1 和 B2 仍有部分水淬玻璃颗粒未实现完全熔融,而样品 B3 和 B4 已实现水淬玻璃颗粒的完全熔融。这说明,当硼砂添加量达到 10%时,体系将具有良好的流动性,这会有效促进体系的传质过程,进而改善微晶玻璃中的晶体数量与分布。而试验所制备的铬铁渣/萤石尾矿微晶玻璃体系中镁元素的含量较少,限制了辉石相晶体的形成,因而硼砂添加量的改变对该类微晶玻璃中晶体数量影响并不明显。

对样品 B1-B4 分别进行维氏硬度、密度与吸水率的测量,测量结果如表 4 所示。对比后发现,四组样品的硬度与密度都相差不大,这是由于在 1 100 ℃的烧结温度下,所有样品的玻璃体系都具有一定的流动性,内部闭气孔消失,而体系内部晶体数量及分布受硼砂添加量影响不大,最终得到的样品都具有良好的致密性。随着硼砂添加量的增加,样品的吸水率逐渐变大,这是由于体系中的氧化硼达到一定量后,硼会从四配位转变为三配位,玻璃网络的联接程度降低,吸水率不断提高。

表 4　样品 B1-B4 的维氏硬度、密度与吸水率

Table 4　The Vickers hardness, density and water absorption of B1-B4 samples

样品	维氏硬度/HV	密度/(g·m^{-3})	吸水率/%
B1	563.9	2.607 1	0.159 9
B2	536.6	2.604 8	0.178 0
B3	565.8	2.607 4	0.211 0
B4	542.1	2.603 1	0.238 9

3　结论

1)通过热力学计算和烧结试验,发现合理添加硼砂可以有效降低铬铁渣/萤石尾矿微晶玻璃的熔制温度,改善微晶玻璃的烧结。

2)分析玻璃样品的拉曼光谱,发现硼砂添加量的改变会显著影响 Q^2 和 Q^3 的相对含量,但对二者的总含量无显著影响。

3)分析玻璃样品的物相组成及微观形貌,发现硼砂添加量的改变对玻璃体系中晶体数量无明显影响。当硼砂添加量为 10%、烧结温度为 1 100 ℃时,所得样品性能较好,维氏硬度、密度和吸水率分别为 565.8 HV、2.61 g/cm^3 和 0.211%。

参考文献

[1]　王浩,王晓佳,桂峰,等.高炉矿渣资源化利用现状及展望[J].化工矿物与加工,2021,50(11):48-53.
WANG H, WANG X J, GUI F, et al. The status and prospect of blast furnace slag resource utilization[J]. Industrial Minerals & processing, 2021, 50(11): 48-53.

[2]　申丽,赵红波,邱冠周.低碳生物冶金技术进展[J].中国矿业大学学报,2022,51(3):419-433.
SHEN L, ZHAO H B, QIU G Z. Review of low-carbon bio-hydrometallurgical technology[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(3): 419-433.

[3]　SAHU N, BISWAS A, KAPURE G U. A short review on utilization of ferrochromium slag[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2016, 37(4): 211-219.

[4]　郝旭涛.铬铁渣活化制备低温陶瓷胶凝材料[D].昆明:昆明理工大学,2016.
HAO X T. Preparation of low temperature ceramic cementitious materials by activation of ferrochrome slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.

[5]　中华人民共和国国家发展和改革委员会.中国资源综合利用年度报告(2014)[J].再生资源与循环经济,2014,7(10):3-8.
National Development and Reform Commission. Annual report on comprehensive utilization of resources in China(2014)[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2014, 7(10): 3-8.

[6]　COETZEE J J, BANSAL N, CHIRWA E M N. Chromium in environment, its toxic effect from chromite-mining and ferrochrome industries, and its possible bioremediation[J]. Exposure and Health, 2020, 12(1): 51-62.

[7]　田仪娟,晏超群,程治良,等.柑桔皮与铬渣共热解毒六价铬[J].无机盐工业,2021,53(12):129-134.
TIAN Y J, YAN C Q, CHENG Z L, et al. Detoxification of Cr(Ⅵ) from chromite ore processing residue by pyrolysis with citrus peel[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(12): 129-134.

[8]　BACK G S, YOON M J, JUNG W G. Effect of the Cr_2O_3 and TiO_2 as nucleating agents in SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO glass-ceramic system[J]. Metals and

Materials International,2017,23(4):798-804.

[9] ZHANG S,ZHANG Y L,WU T. Effect of Cr_2O_3 on the crystallization behavior of synthetic diopside and characterization of Cr-doped diopside glass ceramics[J]. Ceramics International,2018,44(9):10119-10129.

[10] CHEN J X,YAN B J,LI H W,et al. Vitrification of blast furnace slag and fluorite tailings for giving diopside-fluorapatite glass-ceramics [J]. Materials Letters,2018,218:309-312.

[11] DEUBENER J,ALLIX M,DAVIS M J,et al. Updated definition of glass-ceramics [J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2018,501:3-10.

[12] SHANG W X, PENG Z W, HUANG Y W, et al. Production of glass-ceramics from metallurgical slags[J]. Journal of Cleaner Production,2021,317:128220. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128220.

[13] ZANOTTO E D. Glass crystallization research: a 36-year retrospective. Part Ⅱ, methods of study and glass-ceramics[J]. International Journal of Applied Glass Science,2013,4(2):117-124.

[14] BERNARDO E, CASTELLAN R, HREGLICH S. Sintered glass-ceramics from mixtures of wastes[J]. Ceramics International,2007,33(1):27-33.

[15] KARAMANOV A, HAMZAWY E M A, KARAMANOVA E,et al. Sintered glass-ceramics and foams by metallurgical slag with addition of CaF_2[J]. Ceramics International,2020,46(5):6507-6516.

[16] 邵辉,周洪庆,朱海奎,等. 不同Ca/Si比对钙硼硅三元微晶玻璃的性能影响[J]. 功能材料,2011,42(12):2153-2156.
SHAO H, ZHOU H Q, ZHU H K, et al. Effect of Ca/Si ratio on the microstructures and properties of $CaO-B_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics[J]. Journal of Functional Materials,2011,42(12):2153-2156.

[17] 戴长禄,杨勇,杨明. 硼在釉料及微晶玻璃中的作用与影响[J]. 佛山陶瓷,2011,21(1):40-43.
DAI C L,YANG Y,YANG M. Effect and influence of boron on glazes and glass-ceramics [J]. Foshan Ceramics,2011,21(1):40-43.

[18] 高水静,张文丽,侯桂芹,等. $Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$体系分相过程中两相组成的变化[J]. 无机盐工业,2011,43(7):51-53.
GAO S J,ZHANG W L,HOU G Q,et al. Changes of two-phase composition in phase separation process of $Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$ system[J]. Inorganic Chemicals Industry,2011,43(7):51-53.

[19] BERNARDO E,CASTELLAN R,HREGLICH S,et al. Sintered sanidine glass-ceramics from industrial wastes[J]. Journal of the European Ceramic Society,2006,26(15):3335-3341.

[20] TULYAGANOV D U, AGATHOPOULOS S, VENTURA J M,et al. Synthesis of glass - ceramics in the $CaO-MgO-SiO_2$ system with B_2O_3, P_2O_5, Na_2O and CaF_2 additives [J]. Journal of the European Ceramic Society,2006,26(8):1463-1471.

[21] 冯晋阳,龙民,陶海征,等. 透辉石微晶玻璃的低温烧结制备及性能表征[J]. 人工晶体学报,2019,48(5):968-973.
FENG J Y,LONG M,TAO H Z,et al. Preparation and property characterization of diopside glass-ceramics by low-temperature sintering [J]. Journal of Synthetic Crystals,2019,48(5):968-973.

[22] 管嵘清,杜梅芳,李洁,等. 高熔点煤灰添加硼砂助熔的理论和实验研究[J]. 上海理工大学学报,2009,31(4):362-365+371.
GUAN R Q, DU M F, LI J, et al. Theoretical and experimental research on high fusion temperature coal ash doped with borax fluxing agent[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology,2009,31(4):362-365,371.

[23] 李嘉昊,梁宗宇,杨合,等. 以硼砂为助熔剂使用含钛高炉渣制备发泡陶瓷[J]. 硅酸盐通报,2021,40(12):4077-4083,4101.
LI J H,LIANG Z Y,YANG H,et al. Foamed ceramics prepared by titanium-bearing blast furnace slag with borax as flux agent[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2021,40(12):4077-4083,4101.

[24] REIS R M C V,BARBOSA A J,GHUSSN L,et al. Sintering and rounding kinetics of irregular glass particles[J]. Journal of the American Ceramic Society,2018,102(2):845-854.

[25] PEI F J, GUO H W, LI P, et al. Influence of low magnesia content on the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics: its crystallization behaviour, microstructure and physical properties [J]. Ceramics International,2018,44(16):20132-20139.