



Research Article

Synthesis and Characterization of Sintered Glass-Ceramics from Industrial Wastes for Thermal Energy Storage Systems of Concentrated Solar Power Plants

Majid Bagheri*

Department of Metals, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

* Corresponding author, Email: m.bagheri@kgut.ac.ir

(Received: 14 March 2026; Revised: 15 May 2026; Accepted: 20 June 2026; Available online: 1 July 2026)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: This study investigated the feasibility of using industrial wastes to produce glass-ceramics suitable for thermal energy storage in concentrated solar power plants. The objective was to produce glass-ceramics from three types of industrial wastes and evaluate their corrosion resistance against molten carbonate salts as the heat transfer medium at high temperatures.

Materials and Methods: For this purpose, three raw materials including blast furnace slag, ladle furnace slag, and artificial stone waste were used. The samples were sintered using a single-step method. Phase identification was performed by X-ray diffraction, and microstructure examination was conducted using scanning electron microscopy. Physical properties including density, water absorption, and Vickers hardness were measured, and specific heat capacity was determined by differential scanning calorimetry. Additionally, the samples were exposed to molten carbonate salt at 800°C for one week to evaluate their corrosion resistance.

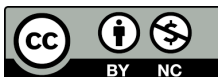
Results: The sample derived from ladle furnace slag, with its dense structure, exhibited the highest hardness (7.9 GPa) and the lowest water absorption (0.028%). The sample derived from blast furnace slag showed the highest specific heat capacity (~ 0.8 J/g·°C). The corrosion test also indicated excellent resistance of the ladle furnace slag-derived sample, with the lowest penetration depth and surface degradation against the molten salt.

Conclusion: The glass-ceramic produced from ladle furnace slag, possessing a favourable combination of mechanical properties, physical characteristics, and corrosion resistance, is considered as a suitable and economical option in thermal energy storage systems in contact with molten carbonates.

Keywords: Glass-ceramic, Concentrated solar power, Thermal energy storage, Sintering, Corrosion.

How to Cite: Bagheri M. Synthesis and characterization of sintered glass-ceramics from industrial wastes for thermal energy storage systems of concentrated solar power plants. J Adv Mater Eng. 2026;45(4):117–131 (In Persian). <https://doi.org/10.47176/jame.45.4.1191>


Copyright © 2026 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



ستز و مشخصه یابی شیشه-سرامیک های تف جوشی شده از ضایعات صنعتی برای کاربرد در سیستم ذخیره سازی انرژی حرارتی نیروگاه های خورشیدی متمرکز

مجید باقری* 

پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران
* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: m.bagheri@kgut.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۴/۱۲/۲۳، بازنگری: ۱۴۰۵/۲/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۵/۳/۳۰، انتشار: ۱۴۰۵/۴/۱۰)

چکیده

مقدمه و اهداف: در این پژوهش، امکان سنجی استفاده از ضایعات صنعتی برای تولید شیشه-سرامیک های مناسب جهت ذخیره سازی انرژی حرارتی در نیروگاه های خورشیدی متمرکز بررسی شده است. هدف این مطالعه تولید شیشه-سرامیک از سه نوع ضایعات صنعتی و ارزیابی مقاومت آنها در برابر خوردگی با نمک های کربنات مذاب به عنوان محیط انتقال حرارت در دماهای بالا تعریف شد.

مواد و روش ها: برای این منظور، از سه ماده اولیه شامل سرباره کوره بلند، سرباره کوره پاتیلی و ضایعات سنگ مصنوعی استفاده شد. نمونه ها با روش تک مرحله ای تف جوشی شدند. شناسایی فازها با پراش پرتو ایکس و بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. خواص فیزیکی شامل دانسیته، جذب آب و سختی و یکرز اندازه گیری و ظرفیت گرمایی ویژه با آنالیز حرارتی تفاضلی روبشی تعیین شد. همچنین نمونه ها به مدت یک هفته در معرض نمک مذاب کربنات در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند تا مقاومت به خوردگی آنها ارزیابی شود.

یافته ها: نمونه حاصل از سرباره کوره پاتیلی با ساختار متراکم، بالاترین سختی (۷/۹ گیگاپاسکال) و کمترین جذب آب (۰/۲۸ درصد) را داشت. نمونه حاصل از سرباره کوره بلند، بیشترین ظرفیت گرمایی ویژه (حدود ۰/۸ ژول بر گرم درجه سانتی گراد) را نشان داد. آزمون خوردگی نیز بیانگر مقاومت عالی نمونه حاصل از سرباره کوره پاتیلی با کمترین عمق نفوذ و تخریب سطحی در برابر نمک مذاب بود.

نتیجه گیری: شیشه-سرامیک تولید شده از سرباره کوره پاتیلی با داشتن ترکیب مطلوبی از خواص مکانیکی، فیزیکی و مقاومت به خوردگی، گزینه ای مناسب و اقتصادی برای کاربرد در سیستم های ذخیره سازی انرژی حرارتی در مجاورت کربنات های مذاب محسوب می شود.

واژه های کلیدی: شیشه-سرامیک، نیروگاه خورشیدی متمرکز، سیستم ذخیره سازی انرژی، تف جوشی، خوردگی.



۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، استفاده از فناوری تولید برق با استفاده از نیروگاه‌های انرژی خورشیدی متمرکز^۱ به‌عنوان یک راهکار مهم در جهت توسعه پایدار و کاهش وابستگی به منابع فسیلی، مورد توجه بسیاری از کشورها قرار گرفته است. در میان اجزای مختلف نیروگاه‌های CSP، سیستم‌های ذخیره انرژی^۲، نقش کلیدی در افزایش بازدهی و بهبود پایداری عملکرد این نیروگاه‌ها دارند. این سامانه‌ها با فراهم‌آوردن امکان ذخیره‌سازی انرژی حرارتی در طول ساعات تابش و بهره‌برداری از آن در زمان‌های عدم تابش، می‌توانند چالش تناوبی بودن منبع خورشیدی را برطرف کنند و موجب یکنواختی در تولید انرژی در نیروگاه‌های CSP شوند (۱).

با وجود پتانسیل بالای سیستم‌های TES در افزایش بهره‌وری نیروگاه‌های CSP، هزینه بالای ساخت و بهره‌برداری از این سامانه‌ها، یکی از موانع اصلی در توسعه گسترده آن‌ها محسوب می‌شود. برای کاهش هزینه‌های نهایی لازم است از مواد اولیه‌ای برای ساخت TES استفاده شود که علاوه بر داشتن خواص فنی مناسب، از لحاظ اقتصادی نیز مقرون‌به‌صرفه باشند. استفاده از مواد سنتی و تجاری نظیر نمک‌های مذاب، فلزات و مواد معدنی خاص، هرچند کارآمد است اما هزینه بالای تولید و نگهداری آن‌ها باعث شده است که محققان به دنبال جایگزین‌هایی ارزان‌تر و در دسترس‌تر باشند. در همین راستا، تحقیقات فراوانی با هدف یافتن موادی با هزینه کمتر، پایداری بیشتر و در عین حال سازگاری بیشتر با شرایط عملکردی TES صورت گرفته است (۱).

تا کنون در طراحی سامانه‌های TES، از مواد مختلفی استفاده شده که عمدتاً شامل ذخیره‌سازهای جامد هستند. در این میان موادی نظیر بتن مقاوم در دمای بالا، ماسه، سنگ‌های طبیعی مانند گرانیت و فلزاتی نظیر چدن، بیشترین استفاده را داشته‌اند. این مواد به دلیل دسترسی بالا، استحکام مکانیکی مناسب و قیمت پایین، گزینه‌های اقتصادی برای ذخیره‌سازی حرارت در دماهای متوسط تا بالا به‌شمار می‌آیند (۲-۵). در کنار این مواد، توجه

روزافزونی به استفاده از مواد زائد صنعتی به‌عنوان گزینه‌های جایگزین برای سیستم TES شده است. سرباره‌های متالورژیکی، خاکسترهای صنعتی، ضایعات شهری و شیشه‌های بازیافتی از جمله موادی هستند که در تحقیقات مختلف به‌عنوان ذخیره‌ساز حرارتی بررسی شده‌اند. مزیت اصلی این مواد در دسترس بودن فراوان، قیمت پایین و کمک به کاهش آلودگی زیست‌محیطی است. سرباره‌های حاصل از فرآیند فولادسازی، ذوب آلومینیوم و تصفیه مس از جمله پرکاربردترین مواد مورد بررسی در این حوزه بوده‌اند. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که این مواد دارای ظرفیت حرارتی ویژه مناسب، پایداری دمایی و خواص ترموفیزیکی مطلوب برای استفاده در TES هستند (۶-۹).

ضایعات صنعتی همچون سرباره کوره بلند^۳ و سرباره کوره پاتیلی^۴ و ضایعات فرایند تولید سنگ مصنوعی^۵ به دلیل دارا بودن اکسیدهای سیلیسیم، کلسیم و آلومینیوم یکی از گزینه‌های مناسب برای ساخت کامپوزیت‌های شیشه-سرامیک هستند (۱۰). چنین شیشه-سرامیکی با توجه به ترکیب شیمیایی و پایداری حرارتی، می‌تواند به‌طور مستقیم به‌عنوان مواد ذخیره‌ساز انرژی در TES مورد استفاده قرار گیرد (۶). فرآیند تولید شیشه-سرامیک به دو روش کلی انجام می‌شود: (۱) روش دومرحله‌ای که شامل ذوب اولیه و تولید شیشه در مرحله اول و سپس عملیات حرارتی جهت جوانه‌زنی و رشد فاز بلوری در زمینه شیشه‌ای و (۲) روش تک‌مرحله‌ای که در آن مرحله ذوب و رسوب فاز بلوری در یک مرحله انجام می‌شود. روش تک‌مرحله‌ای به دلیل کاهش مصرف انرژی، ساده‌تربودن تجهیزات و زمان کمتر، در سال‌های اخیر بیشتر مورد توجه محققین بوده است (۱۱-۱۳). از سوی دیگر، محققین جهت بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی از جوانه‌زاهای مختلف در فرآیند تولید شیشه-سرامیک استفاده کرده‌اند که عمدتاً شامل اکسید زیرکونیوم (۱۴ و ۱۵)، اکسید تیتانیوم (۱۶ و ۱۷)، اکسید کروم (۱۸ و ۱۹)، اکسید آهن (۲۰ و ۲۱) و کلسیم فلوراید (۲۲ و ۲۳) هستند.

مطالعات اخیر نشان داده‌اند که شیشه-سرامیک‌های حاصل از ضایعات صنعتی می‌توانند پایداری حرارتی، ظرفیت گرمایی و

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مواد اولیه (درصد وزنی)

LOI	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	ترکیب
۲/۵	۳۴/۹	۳۸/۱	۹/۱	۱۱/۵۳	۱/۵۲	۱/۰۳	۰/۶	۰/۶۴	BFS
۱/۱۲	۲۸	۵۰/۹	۸/۱	۸	-	۲	۱/۴	۰/۳	LFS
۱/۱۸	۶۵	۱۷/۵	۱/۵	۷/۵	۵	۲/۱۲	-	-	CGS

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد و آماده‌سازی نمونه

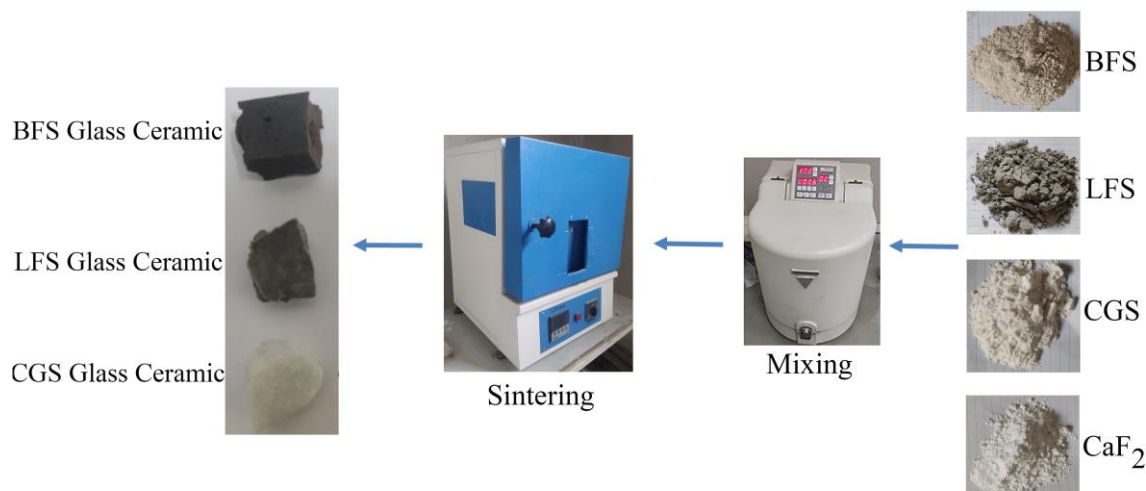
BFS دانه‌بندی شده (محصول سردشدن سریع سرباره مذاب توسط آب بوده که به دلیل نرخ سرمایش بالا، ساختاری عمدتاً آمورف و شیشه‌ای پیدا می‌کند) از شرکت فولاد زرند ایرانیان، LFS از شرکت فولاد بوتیای ایرانیان و CGS از شرکت آلباژ کاوشگران پویا تهیه شدند. ترکیب شیمیایی هر سه مورد که توسط تست فلورسانس اشعه ایکس^۷ اندازه‌گیری شده است، در جدول (۱) آورده شده است. لازم به ذکر است که مقادیر Fe₂O₃ و MnO گزارش شده در نتایج XRF، معادل‌های اکسیدی استاندارد حاصل از پردازش نرم‌افزار دستگاه هستند و لزوماً بیانگر حالت دقیق ظرفیت شیمیایی عناصر موجود در نمونه نمی‌باشند.

مرحله اول فرآوری مواد اولیه، با آسیاب کردن ضایعات صنعتی (BFS، LFS و CGS) در آسیاب گلوله‌ای آغاز شد تا ذراتی با اندازه کوچک‌تر از ۷۴ میکرومتر به دست آید. در مرحله بعد، پودر آسیاب شده با ۲۰ درصد وزنی کلسیم فلوراید با خلوص ۹۹ درصد مخلوط شد. کلسیم فلوراید به‌عنوان کمک‌سینتر با هدف تسهیل تبلور و بهبود تراکم ساختار، به ترکیب افزوده شد و مقدار ۲۰ درصد وزنی بر اساس نتایج تجربیات مقدماتی آزمایشگاهی و کیفیت ساختاری نمونه‌های حاصل انتخاب گردید. سپس مخلوط‌سازی نهایی به مدت ۱۵ دقیقه در همان آسیاب گلوله‌ای انجام شد تا یکنواختی مطلوب حاصل گردد. سپس مخلوط همگن شده در بوت‌های مولایتی قرار داده شد. عملیات حرارتی در یک کوره الکتریکی انجام گرفت. نمونه‌ها با نرخ حرارت‌دهی پنج درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای نهایی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند و در این دما

مقاومت خوردگی مناسبی برای کاربرد در سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی حرارتی در نیروگاه‌های خورشیدی متمرکز داشته باشند. در این خصوص سرباره‌های متالورژیکی و ضایعات معدنی به دلیل هزینه پایین، دسترسی بالا و کاهش اثرات زیست‌محیطی مورد توجه گسترده قرار گرفته‌اند (۲۴ و ۲۵).

مواد TES مبتنی بر نمک‌های مذاب بر اساس محدوده دمایی کاربرد به سه دسته دمایی پایین (زیر ۱۲۷ درجه سانتی‌گراد)، متوسط (۱۲۷ تا ۲۲۷ درجه سانتی‌گراد) و بالا (بیش از ۲۲۷ درجه سانتی‌گراد) تقسیم می‌شوند. مخلوط نمک‌های نیترات پتاسیم و سدیم تا دمای حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قابلیت استفاده دارد. با این حال برای دستیابی به فناوری‌های نسل جدید CSP با بازده بیشتر و دمای عملکردی بالاتر، استفاده از کربنات‌های مذاب، به دلیل پایداری حرارتی، ظرفیت گرمایی بالا، قیمت پایین و هدایت حرارتی مطلوب، به‌عنوان جایگزین مناسب برای نیترات‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند (۲۶).

با توجه به مزایای عملکردی کربنات‌های مذاب، یکی از چالش‌های مهم در استفاده از آن‌ها در TES، واکنش‌پذیری شیمیایی بالا و احتمال خوردگی داغ در مجاورت مواد سازنده مخازن ذخیره‌سازی است. این واکنش‌ها ممکن است منجر به تخریب ساختار شیشه-سرامیک، کاهش طول عمر سامانه و افت عملکرد آن شود. در این پژوهش سعی شده تا با استفاده از روش تک‌مرحله‌ای شیشه-سرامیک تف‌جوشی شده^۶ و با بهره‌گیری از ضایعات صنعتی (سرباره کوره بلند، کوره پاتیلی و همچنین ضایعات فرایند تولید سنگ مصنوعی) به‌عنوان ماده اولیه، نمونه‌های شیشه-سرامیکی تولید شود و امکان استفاده از آن‌ها در سیستم‌های TES و در مجاورت کربنات‌های مذاب بررسی شود.



شکل ۱- طرح‌واره فرآیند آماده‌سازی نمونه‌های شیشه-سرامیک.

استفاده گردید. در راستای آماده‌سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری SEM، سطح آن‌ها ابتدا پولیش مکانیکی شد و سپس به‌منظور آشکارسازی بهتر میکروساختار، عمل اچ‌کردن با استفاده از محلول اسید هیدروفلوئوریک ۲۰ درصد حجمی به مدت پنج ثانیه انجام شد.

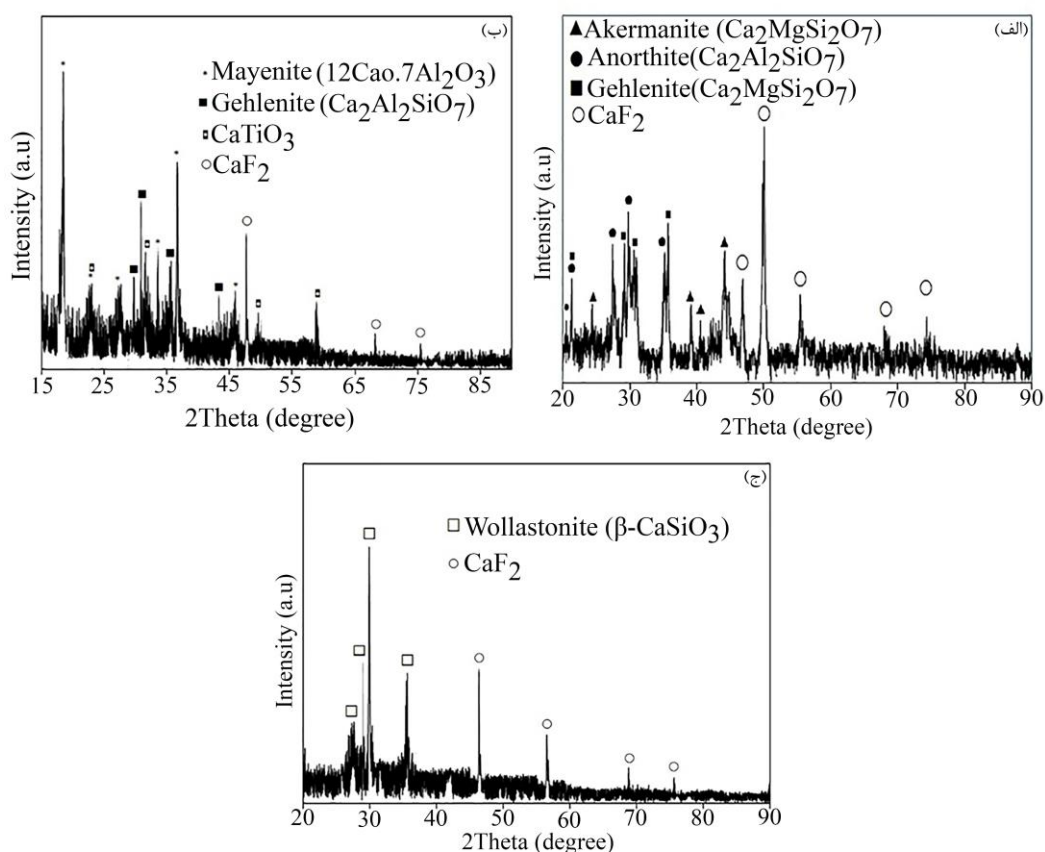
چگالی ظاهری و درصد جذب آب نمونه‌ها، بر اساس رابطه ارشمیدس و با روش غوطه‌وری در آب تعیین گردید. سختی ویکرز نمونه‌ها تحت بار استاندارد ۹/۸۰۷ نیوتن و با زمان اعمال بار ۲۰ ثانیه انجام پذیرفت. به‌منظور مطالعه ظرفیت گرمایی ویژه و بررسی هرگونه گذار فازی در محدوده حرارتی مورد نظر، آزمون آنالیز حرارتی تفاضلی روبشی^۱ از دمای محیط تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایش ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به‌کار گرفته شد. تمامی آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی روی سه نمونه مستقل انجام شد و مقادیر گزارش شده به‌صورت میانگین همراه با انحراف معیار ارائه شدند.

برای شبیه‌سازی شرایط محیط‌های خورنده در دماهای بالا، نمک یوتکتیک کربنات از طریق مخلوط‌کردن با نسبت وزنی یک به یک پودرهای کربنات سدیم و کربنات پتاسیم تهیه گردید. نمونه‌های شیشه-سرامیک به مدت هفت شبانه‌روز در این نمک مذاب و در دمای ثابت ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. پس از پایان دوره آزمایش، نمونه‌ها از محیط خورنده خارج و

برای اطمینان از کامل شدن فرآیند تف‌جوشی، به مدت یک ساعت نگه‌داری شدند. در پایان، نمونه‌ها به‌طور طبیعی و در محیط کوره تا دمای اتاق سرد شدند تا تنش‌های حرارتی احتمالی به حداقل برسد. در این پژوهش، نمونه‌ها به‌صورت شیشه-سرامیک تف‌جوشی شده تولید شدند؛ به‌گونه‌ای که در طی عملیات حرارتی، نرم‌شوندگی بخشی از فاز شیشه‌ای موجب ایجاد اتصال بین ذرات و افزایش تراکم ساختار شده و همزمان فرآیند تبلور فازهای بلوری نیز رخ داده است. طرح‌واره کامل فرآیند تولید نمونه‌های شیشه-سرامیک در شکل (۱) آورده شده است. لازم به ذکر است که در این پژوهش، هدف اصلی تعیین یک فاز بلوری خاص از پیش طراحی شده نبوده، بلکه بررسی فازهای تشکیل شده در طی عملیات حرارتی و ارزیابی تأثیر آن‌ها بر خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی شیشه-سرامیک‌های تولید شده بوده است.

۲-۲- تکنیک‌های شناسایی

تعیین فازهای بلوری موجود در شیشه-سرامیک تولید شده، با بهره‌گیری از آنالیز پراش پرتو ایکس^۸ انجام پذیرفت. این آنالیز در محدوده زاویه‌ای ۱۰ تا ۹۰ درجه با گام‌های ۰/۰۲ درجه صورت گرفت. جهت مشاهده عینی ریخت‌شناسی (مورفولوژی) و توزیع فازهای مختلف، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۹



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به (الف) نمونه BFS، (ب) نمونه LFS و (ج) نمونه CGS.

شیشه-سرامیک‌های مبتنی بر BFS، پیک ۳۱ درجه برای گهلنیت غالب است و با افزایش دمای بلوری‌شدن، شدت آن افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تحول فازی از اکرامنیت به گهلنیت است (۲۷). افزایش سهم Al_2O_3 در ترکیب می‌تواند پایداری فاز گهلنیت را نسبت به اکرامنیت افزایش دهد. تشکیل گهلنیت در این پژوهش، به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب‌تر، مطلوب ارزیابی شد. لازم به ذکر است که هم‌پوشانی پیک‌ها در این محدوده به دلیل ساختار تراگونال مشابه گهلنیت و اکرامنیت رخ می‌دهد. علاوه‌براین، آنورتیت اغلب به‌عنوان فاز ثانویه در BFS با Al_2O_3 بالا ظاهر می‌شود و پیک‌های آن در ۲۸-۳۰ درجه با الگوهای شیشه-سرامیک‌های تف‌جوشی‌شده از BFS و ضایعات دیگر مطابقت دارد، جایی‌که این فاز مقاومت مکانیکی را بهبود می‌بخشد (۲۸). فاز آنورتیت به دلیل ماهیت آلومینوسیلیکاتی و ساختار بلوری نسبتاً پایدار و متراکم، معمولاً

شست‌شوی سطح آن‌ها انجام شد. جهت تحلیل‌های میکروساختاری لایه‌های خورده‌شده، مقاطع عرضی نمونه‌های خورده‌شده پس از مانت و برش، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفتند. برای ارزیابی کمی رفتار خوردگی، جرم نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون خوردگی توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد و درصد کاهش وزن محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی

شکل (۲)، الگوی پراش اشعه ایکس را برای سه نمونه BFS، LFS و CGS نشان می‌دهد. الگوی مربوط به نمونه BFS نشان‌دهنده فازهای بلوری آنورتیت^{۱۱} ($CaAl_2Si_2O_7$)، گهلنیت^{۱۲} ($Ca_2Al_2SiO_7$)، اکرامنیت^{۱۳} ($Ca_2MgSi_2O_7$) و CaF_2 است. در

است (۳۱). مطالعات SEM نشان می‌دهند که در BFS تف‌جوشی شده، دانه‌های اکرامنیت تشکیل می‌شوند که استحکام مکانیکی را افزایش می‌دهد (۲۷). تصاویر SEM نمونه LFS در شکل (۳-ب)، ساختار بلوری متراکم با دانه‌های فشرده را نشان می‌دهد، همراه با فازهای گه‌لنیت و CaTiO_3 که در ریزساختار توزیع شده‌اند. وجود ماینیت در LFS تف‌جوشی شده رایج است و به دلیل CaO بالا، بلوری شدن سریع در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد (۳۱). به نظر می‌رسد حضور ذرات زیرمیکرونی CaTiO_3 با توزیع نسبتاً یکنواخت در ریزساختار، از طریق محدود کردن رشد موضعی دانه‌ها و بهبود یکنواختی ساختار، در بهبود نسبی خواص مکانیکی مؤثر باشد (۳۲). تصاویر SEM نمونه CGS در شکل (۳-ج)، ساختار ولاستنیت با توزیعی یکنواخت را نشان می‌دهد. مورفولوژی فیبری ولاستنیت در شیشه-سرامیک‌های حاصل از ضایعات سیلیسی رایج است و به دلیل SiO_2 بالا، رشد طولی در تف‌جوشی رخ می‌دهد (۱۲). با توجه به ترکیب شیمیایی سیستم و حضور همزمان اکسیدهای تشکیل‌دهنده و اصلاح‌کننده شبکه، احتمال وقوع جدایش فازی موضعی پیش از تبلور وجود دارد؛ با این حال، بررسی دقیق مکانیزم جدایش فازی و سینتیک تبلور نیازمند مطالعات تکمیلی نظیر DSC و بررسی‌های زمان-دما-تبلور است که خارج از محدوده پژوهش حاضر بوده است.

۳-۳- خواص فیزیکی و شیمیایی

جدول (۲)، خواص فیزیکی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. سختی ویکرز در محدوده ۷/۲۴ تا ۷/۹ گیگاپاسکال قرار دارد که نشان‌دهنده مقاومت مکانیکی مناسب این مواد است که برای کاربرد در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی حرارتی ضروری است. دانسیته نمونه‌ها بین ۲۴۵۵ تا ۲۵۲۰ کیلوگرم بر مترمکعب است که تعادل خوبی بین وزن سبک و تراکم ساختاری برقرار می‌کند، درحالی‌که میزان جذب آب بسیار پایین (۰/۲۸ تا ۰/۴۵ درصد) بیانگر ساختار متراکم و مقاومت در برابر نفوذ سیالات و مذاب مانند کربنات‌ها می‌باشد.

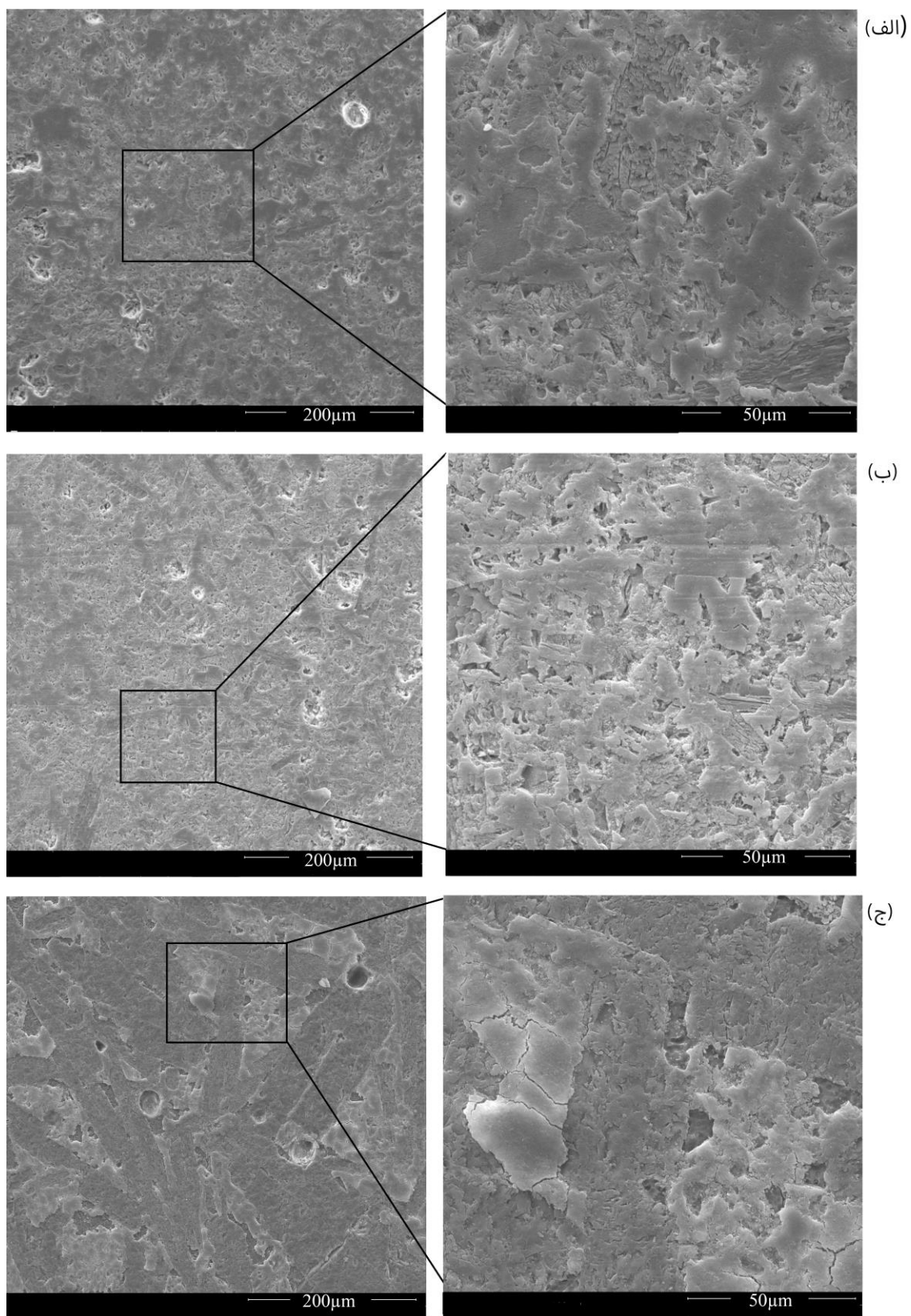
می‌تواند موجب بهبود خواص مکانیکی در شیشه-سرامیک‌ها شود. حضور یون‌های Al^{3+} در شبکه بلوری، باعث افزایش استحکام پیوندهای شبکه‌ای و کاهش تحرک ساختار در برابر تنش‌های مکانیکی می‌شود.

در الگوی پراش نمونه LFS، فازهای ماینیت^۴، گه‌لنیت، CaTiO_3 و CaF_2 شناسایی شدند. الگوهای پراش سرباره کوره پاتیلی اغلب ماینیت را به‌عنوان فاز اصلی برجسته می‌کنند که در مطالعات روی شیشه-سرامیک‌های حاصل از LFS، پیک‌های ۱۸ و ۳۳ درجه برای این فاز تأیید شده است. در پژوهش‌های مرتبط، گه‌لنیت به‌عنوان فاز ثانویه در LFS غنی از SiO_2 ظاهر می‌شود. تحلیل‌های XRD در مطالعات مشابه نشان می‌دهد که CaTiO_3 اغلب در LFS با TiO_2 کم تشکیل می‌شود (۲۹). با توجه به مقدار نسبتاً بالای CaF_2 افزوده‌شده به ترکیب اولیه، حضور پیک‌های مشخص CaF_2 در الگوی XRD قابل انتظار است و نشان می‌دهد که بخشی از این ترکیب پس از عملیات حرارتی، به‌صورت فاز بلوری مستقل در ساختار باقی مانده است.

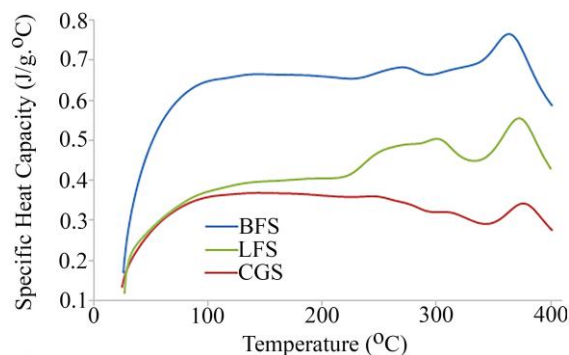
الگوی پراش نمونه CGS عمدتاً فازهای ولاستنیت^{۱۵} ($\beta\text{-CaSiO}_3$) و CaF_2 را نشان می‌دهد. پیک قوی در ۳۰ درجه به ولاستنیت تعلق دارد که با SiO_2 بالا (۶۵ درصد) در CGS هم‌خوانی دارد. الگوهای XRD ضایعات سنگ مصنوعی اغلب ولاستنیت را به‌عنوان فاز اصلی نشان می‌دهند که در مطالعات روی شیشه-سرامیک‌های حاصل از ضایعات گرانیت یا شیشه با افزودنی‌هایی مانند کائولن، پیک ۳۰ درجه برای ولاستنیت غالب است (۳۰). فاز ولاستنیت در هنگام ساخت سنگ مصنوعی در داخل فاز شیشه‌ای تشکیل شده است.

۳-۲- بررسی ریزساختار

شکل (۳)، تصاویر SEM از ریزساختار نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۳-الف)، نمونه BFS ساختار متراکم دارد که عمدتاً گه‌لنیت و اکرامنیت را تشکیل می‌دهند. دانه‌ها با توزیعی یکنواخت و تخلخل کم در ریزساختار قابل مشاهده هستند. مورفولوژی سوزنی گه‌لنیت در شیشه-سرامیک‌های BFS رایج



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های متفاوت (الف) نمونه BFS، (ب) نمونه LFS و (ج) نمونه CGS.



شکل ۴- نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه بر حسب دما.

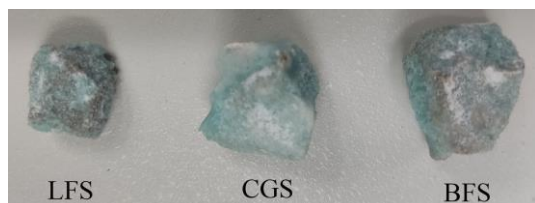
میزان جذب آب بسیار پایین در همه نمونه‌ها (کمتر از ۰/۰۵ درصد)، بیانگر ساختار بسته و متراکم است که با دانسیته و سختی همبستگی مثبت دارد. پایین‌ترین جذب آب در LFS، نشان‌دهنده مقاومت عالی در برابر نفوذ سیالات مذاب است که می‌تواند چالش واکنش‌پذیری شیمیایی در TES را (مانند خوردگی داغ با کربنات‌ها) کاهش دهد. در نمونه‌های BFS و CGS، جذب آب کمی بالاتر است اما همچنان در محدوده استاندارد برای مواد سرامیکی قرار دارد که با مطالعات روی شیشه-سرامیک‌ها هم‌خوانی دارد و نشان‌دهنده تف‌جوشی خوب و کاهش تخلخل باز است (۶). جدول (۲) تأیید می‌کند که افزودنی CaF_2 ، سختی و دانسیته را بهبود بخشیده و جذب آب را به حداقل می‌رساند. به نظر می‌رسد که کلسیم فلوراید با کاهش ویسکوزیته فاز شیشه‌ای و افزایش تحرک یونی در حین تف‌جوشی، شرایط مناسبی برای جوانه‌زنی ناهمگن و رشد فازهای بلوری را فراهم می‌کند. حضور یون‌های فلورئور موجب تسهیل نفوذ یونی و تسریع فرآیند تبلور شده و در نتیجه ساختاری متراکم‌تر با تخلخل کمتر ایجاد می‌شود. این موضوع در نهایت منجر به افزایش دانسیته، بهبود سختی و کاهش میزان جذب آب در نمونه‌های شیشه-سرامیک شده است.

شکل (۴)، تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه (C_p) نمونه‌های شیشه-سرامیک در محدوده دمای اتاق تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. نمونه BFS بالاترین C_p را دارد (تا حدود ۰/۸ $\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$ در ۴۰۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) که با فازهای گه‌لنیت، اکرامانیت و آنورتیت متراکم هم‌خوانی دارد؛ همچنین وجود MgO

جدول ۲- خواص فیزیکی نمونه‌های شیشه-سرامیک

نمونه	سختی ویکرز (GPa)	دانسیته (kg/m^3)	میزان جذب آب (%)
BFS	7.76 ± 0.04	2520 ± 7	0.38 ± 0.004
LFS	7.9 ± 0.05	2480 ± 10	0.28 ± 0.005
CGS	7.24 ± 0.1	2455 ± 8	0.45 ± 0.005

نمونه LFS بالاترین سختی را نشان می‌دهد که می‌توان آن را به تشکیل فازهای بلوری ماینیت و گه‌لنیت نسبت داد. مقدار بالای CaO در LFS، به دلیل کاهش ویسکوزیته فاز شیشه‌ای و تسهیل فرآیند تف‌جوشی سبب ساختار شبکه‌ای متراکم‌تری می‌شود که همراه با CaF_2 ، بلوری‌شدن را افزایش داده و سختی را بهبود می‌بخشد (۳۳). این مقدار سختی با مطالعات مشابه روی شیشه-سرامیک‌های حاصل از سرباره کوره پاتیلی هم‌خوانی دارد، جایی که سختی ویکرز حدود ۷-۸ گیگاپاسکال گزارش شده است (۱۱). در نمونه BFS، فازهای گه‌لنیت، اکرامانیت و آنورتیت نقش اصلی را ایفا می‌کنند به گونه‌ای که MgO (۹/۱ درصد) و Al_2O_3 (۱۱/۵۳ درصد) در BFS ساختار سیلیکات کلسیم-منیزیم-آلمینیوم سخت‌تری تشکیل می‌دهند که سختی را نزدیک به LFS نگه می‌دارد (۳۴). در نمونه CGS با سختی پایین‌تر (7.24 GPa) عمدتاً غلبه با فاز ولاستینیت است که ساختار فیبری آن سختی مناسبی فراهم می‌کند اما نسبت به ماینیت نرم‌تر است (۳۵). دانسیته نمونه BFS بالاترین مقدار را دارد که با تشکیل فازهای متراکم گه‌لنیت و اکرامانیت هم‌خوانی دارد. افزودن کلسیم فلوراید به‌عنوان کمک‌سینتر با کاهش ویسکوزیته فاز شیشه‌ای در حین عملیات حرارتی، فرآیند چگالش و حذف تخلخل‌ها را تسهیل کرده و در نتیجه دستیابی به ساختاری متراکم‌تر را ممکن ساخته است. در LFS با دانسیته 2480 kg/m^3 ، مقدار بالای CaO ساختار نسبتاً سبک‌تری ایجاد می‌کند، اما همچنان دانسیته کافی برای کاربرد در سیستم‌های حرارتی دمای بالا (بیش از ۲۲۷ درجه سانتی‌گراد) را حفظ می‌کند (۸). نمونه CGS با دانسیته 2455 kg/m^3 پایین‌ترین مقدار را نشان می‌دهد که به دلیل ساختار فیبری فاز ولاستینیت است.



شکل ۵- تصویر نمونه‌های مختلف بعد از خوردگی در نمک مذاب به مدت یک هفته.

می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مواد متداولی نظیر سرباره کوره قوس فولاد و سرباره فولاد ضدزنگ دارای دانسیته نسبتاً بالا و ظرفیت گرمایی ویژه در محدوده $0/8-0/99 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ هستند. این مقادیر اگرچه نشان‌دهنده قابلیت مناسب ذخیره انرژی حجمی است، اما وزن زیاد این مواد می‌تواند در طراحی مخازن TES محدودیت‌هایی ایجاد کند. در مقابل، بتن با دانسیته حدود 2200 kg/m^3 ظرفیت گرمایی قابل قبولی دارد ولی از نظر پایداری شیمیایی در محیط‌های خورنده دما بالا معمولاً ضعیف‌تر گزارش شده است. ضایعات آجر نسوز نیز اگرچه از نظر پایداری حرارتی مناسب هستند، اما C_p پایین‌تر کارایی ذخیره انرژی را کاهش می‌دهد. با مقایسه نتایج این پژوهش با جدول (۳)، می‌توان نتیجه گرفت که نمونه BFS با C_p حدود $0/8 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ در محدوده مواد صنعتی متداول قرار می‌گیرد، درحالی‌که دانسیته آن به‌طور محسوسی کمتر از سرباره‌های فولادی است که یک مزیت طراحی محسوب می‌شود.

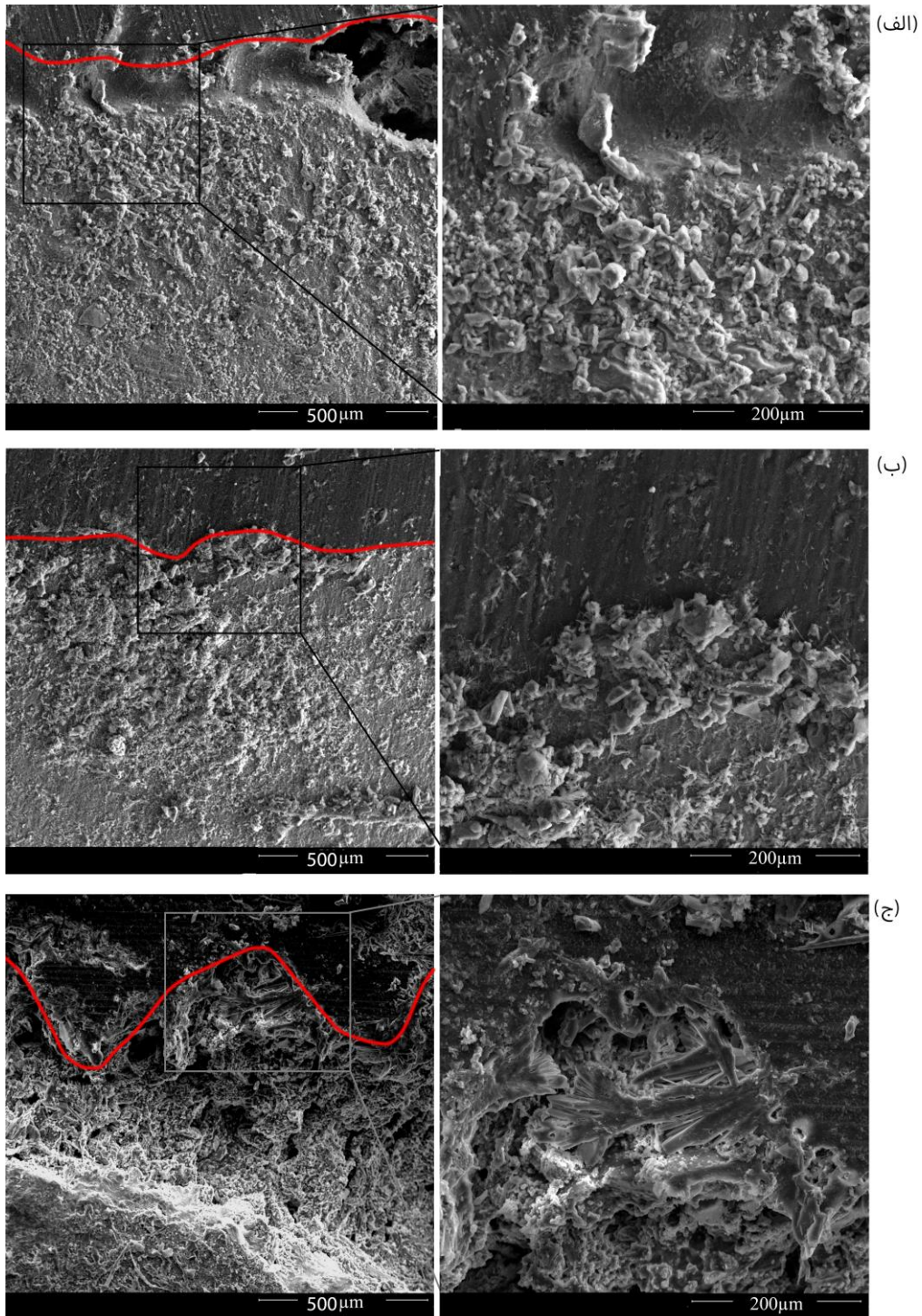
تست خوردگی در مجاورت نمک مذاب، جهت بررسی امکان استفاده از این نمونه‌ها به‌عنوان دیواره مخازن در تماس با نمک‌های مذاب در سیستم TES انجام شد. شکل (۵)، تصاویر نمونه‌های شیشه-سرامیک پس از قرارگیری به مدت یک هفته در نمک مذاب را نشان می‌دهد. هر سه نمونه تغییر رنگ به سمت آبی-سبز و تشکیل لایه‌های سطحی سفید/خاکستری را نشان می‌دهند، اما شدت خوردگی متفاوت دارند. تغییر رنگ نمونه‌ها به سمت طیف آبی-سبز پس از آزمون خوردگی می‌تواند ناشی از تشکیل ترکیبات سطحی حاوی اکسیدها یا کربنات‌های فلزات واسطه، به‌ویژه ترکیبات غنی از آهن و منگنز باشد.

جدول ۳- خواص مواد مورد استفاده در سیستم‌های TES

ماده	C_p (J/g. $^\circ\text{C}$)	دانسیته (kg/m^3)
سرباره کوره قوس فولاد (۳۷)	0/99	۳۳۵۰
سرباره فولاد ضد زنگ (۳۸)	0/۸	۳۳۶۰
ضایعات آجر نسوز (۳۹)	0/۷	۲۹۷۰
بتن (۴۰)	0/۸۵	۲۲۰۰

Al_2O_3 ارتعاشات شبکه‌ای را فعال می‌کند و C_p را افزایش می‌دهد (۳۶). نمونه LFS، C_p متوسطی را نشان می‌دهد. CaO بالا، بلوری شدن را تسهیل می‌کند اما C_p را نسبت به BFS پایین می‌آورد (۷). نمونه CGS پایین‌ترین C_p را دارد که به دلیل غلبه ولاستیت فیبری در ریزساختار است؛ به‌طوری‌که مقدار SiO_2 بالا ساختار ساده‌تری ایجاد می‌کند (۹). به عبارت دیگر ظرفیت گرمایی ویژه بالاتر در نمونه BFS را می‌توان به حضور فازهای آلومینوسیلیکاتی پیچیده نظیر گهلنیت و آکرامنیت نسبت داد. این فازها به دلیل ساختار شبکه‌ای پیچیده‌تر، مودهای ارتعاشی بیشتری در شبکه بلوری ایجاد کرده و در نتیجه ظرفیت گرمایی ویژه را افزایش می‌دهند. در مقابل، غلبه فاز ولاستونیت در نمونه CGS با ساختار ساده‌تر سیلیکاتی، موجب کاهش چگالی و در نتیجه کاهش ظرفیت ذخیره‌سازی حرارتی شده است. به‌طورکلی، شکل (۴) نشان می‌دهد C_p با دما افزایش می‌یابد و نمونه BFS بهترین عملکرد ذخیره‌سازی انرژی حرارتی را دارد. این رفتار با دانسیته و سختی بالاتر BFS (جدول ۲) هم‌خوانی دارد و پتانسیل استفاده از این ماده را برای TES تأیید می‌کند. به دلیل محدودیت‌های دستگاه DSC مورد استفاده، اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی ویژه تا دمای 400°C درجه سانتی‌گراد انجام شد. با وجود این محدودیت، نتایج حاصل امکان مقایسه نسبی رفتار حرارتی نمونه‌ها را فراهم می‌کند. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده، آزمون ظرفیت گرمایی در دماهای بالاتر و نزدیک به شرایط واقعی عملکرد سامانه‌های TES انجام شود.

جدول (۳)، مقایسه‌ای از خواص ترموفیزیکی مواد مختلف مورد استفاده در سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی حرارتی را ارائه



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های خورده‌شده در نمک مذاب در بزرگنمایی‌های متفاوت (الف) نمونه BFS، (ب) نمونه LFS و (ج) نمونه CGS.

نمک مذاب را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. خط قرمز، مرز بین لایه خورده‌شده و مانده را مشخص کرده و امکان

شکل (۶)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های شیشه-سرامیک پس از قرارگیری به مدت یک هفته در

می‌تواند ناشی از نفوذ بیشتر نمک مذاب و پایداری شیمیایی پایین‌تر فازهای سیلیکاتی غالب در این نمونه باشد. لازم به ذکر است که ارزیابی خوردگی در این پژوهش عمدتاً بر پایه مشاهدات ریزساختاری و تحلیل کیفی انجام شده است؛ بنابراین، انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی نظیر پلاریزاسیون تافل و همچنین آنالیزهای عنصری در مطالعات آینده می‌تواند به درک دقیق‌تر مکانیزم‌های خوردگی کمک کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، شیشه-سرامیک‌های تف‌جوشی شده از ضایعات صنعتی سرباره کوره بلند (BFS)، سرباره کوره پاتیلی (LFS) و ضایعات تولید سنگ مصنوعی (CGS) با افزودنی ۲۰ درصد وزنی کلسیم فلوراید به‌عنوان تسهیل‌کننده تبلور، برای کاربرد در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی حرارتی (TES) در نیروگاه‌های خورشیدی متمرکز (CSP) تولید شدند. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که میان ریزساختار، فازهای تشکیل‌شده و خواص عملکردی نمونه‌ها ارتباط مستقیمی وجود دارد. مهم‌ترین نتایج این پژوهش عبارتند از:

- نمونه LFS به دلیل ساختار متراکم ناشی از وجود بلورهای ماینیت دارای کمترین عمق خوردگی، سختی ۷/۹ GPa و جذب آب ۰/۰۲۸ درصد بوده و گزینه برتر برای محیط‌های خورنده کربنات‌های مذاب است.
- نمونه BFS با داشتن بالاترین ظرفیت حرارتی، دانسیته ۲۵۲۰ kg/m³ و سختی ۷/۷۶ GPa، رابطه خوبی بین ظرفیت گرمایی و مقاومت مکانیکی برای استفاده در سیستم‌های TES از خود نشان می‌دهد.
- هر دو نمونه LFS و BFS عملکرد بهتری نسبت به CGS (با خوردگی بیشتر و Cp پایین‌تر) نشان دادند و پتانسیل بالایی برای کاربرد صنعتی دارند.
- نمونه CGS با سختی ۷/۲۴ GPa، دانسیته ۲۴۵۵ kg/m³ و جذب آب ۰/۰۴۵ درصد، خوردگی بیشتری نشان داد و عملکرد ضعیف‌تری داشت.

ارزیابی عمق و شدت خوردگی را فراهم می‌کند. نمونه BFS (شکل ۶-الف)، لایه خوردگی نازک و نسبتاً یکنواخت را نشان می‌دهد که عمق خوردگی کم و ساختار زیرین بدون تخریب شدید حفظ شده است. این عملکرد متناسب با دانسیته و سختی بالاتر این نمونه (جدول ۲) است و می‌توان آن را به فازهای متراکم گهلنیت، اکرمینیت و آنورتیت نسبت داد که مقاومت خوبی در برابر نفوذ نمک مذاب ایجاد کرده‌اند. نمونه LFS (شکل ۶-ب)، کمترین آسیب را نشان می‌دهد؛ سطح تقریباً صاف با لایه خوردگی بسیار نازک و متراکم باقی‌مانده است. عمق خوردگی حداقل بوده و ساختار اصلی ماده حفظ شده است. این مقاومت شیمیایی عالی با بالاترین سختی و یکرز (۷/۹ GPa)، پایین‌ترین میزان جذب آب (۰/۰۲۸ درصد) و دانسیته مناسب (۲۴۸۰ kg/m³) در جدول (۲) کاملاً هم‌خوانی دارد و می‌توان آن را به ساختار بلوری ماینیت و گهلنیت مقاوم در برابر نفوذ و واکنش با کربنات‌های مذاب نسبت داد. نمونه CGS (شکل ۶-ج) بیشترین آسیب را نشان می‌دهد. لایه خوردگی ضخیم‌تر و ناهموار با عمق نفوذ بیشتر است. این خوردگی قابل توجه با دانسیته پایین‌تر (۲۴۵۵ kg/m³) و جذب آب بالاتر (۰/۰۴۵ درصد) این نمونه در جدول (۲) هم‌خوانی دارد و به ساختار فیبری و لاستنتیت نسبت داده می‌شود که حساسیت بیشتری به واکنش شیمیایی و نفوذ نمک مذاب دارد (۲۴). در نتیجه، شکل (۶) تأیید می‌کند که نمونه LFS بهترین مقاومت به خوردگی را در نمک مذاب دارد (لایه خوردگی بسیار نازک و سطح تقریباً دست‌نخورده)، BFS عملکرد مناسبی ارائه می‌دهد (لایه نازک با حفظ ساختار اصلی) و CGS بیشترین آسیب را نشان می‌دهد (لایه ضخیم و ناهموار). این مشاهدات ریزساختاری با خواص مکانیکی (سختی و دانسیته) و رفتار حرارتی هم‌خوانی کامل دارد و LFS را به‌عنوان گزینه برتر برای کاربردهای TES در محیط‌های خورنده کربنات‌های مذاب برجسته می‌کند. درصد کاهش وزن نمونه‌های LFS، BFS و CGS پس از آزمون خوردگی به ترتیب برابر با ۰/۳۱، ۰/۶۴ و ۱/۱۲ درصد به‌دست آمد. کمترین افت جرمی در نمونه LFS مشاهده شد که با ریزساختار متراکم‌تر و تخلخل کمتر آن مطابقت دارد. در مقابل، نمونه CGS بیشترین کاهش وزن را نشان داد که

تشکر و سپاسگزاری

این پژوهش در قالب طرح پژوهشی شماره ۴/۱۲۲۰/ص/۷ با استفاده از اعتبارات پژوهشی-پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران انجام شده است.

تضاد منافع

نویسنده مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

واژه‌نامه

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1. concentrated solar power (CSP) | 9. scanning electron microscope (SEM) |
| 2. thermal energy storage (TES) | 10. differential scanning calorimetry (DSC) |
| 3. blast furnace slag (BFS) | 11. anorthite |
| 4. ladle furnace slag (LFS) | 12. gehlenite |
| 5. crystallized glass stone (CGS) | 13. akermanite |
| 6. sintered glass ceramic (SGC) | 14. mayenite |
| 7. X-ray fluorescence (XRF) | 15. wollastonite |
| 8. X-ray diffraction (XRD) | |

مراجع

- Achkari O, El Fadar AJ. Latest developments on TES and CSP technologies—Energy and environmental issues, applications and research trends. *Appl Therm Eng.* 2020;167:114-806. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114806>
- Fakri H, El Fadar A. TES materials integrated in CSP plants: Research trends, challenges and 3E performance analysis. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2025;293:113861. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2025.113861>
- Mira-Hernández C, Flueckiger SM, Garimella SV. Comparative analysis of single-and dual-media thermocline tanks for thermal energy storage in concentrating solar power plants. *J Sol Energy Eng.* 2015;137(3):031012. <https://doi.org/10.1115/1.4029453>
- Hrifech S, Agalit H, Jarni A, Mouguina EM, Grosu Y, Faik A, et al. Characterization of natural rocks as filler materials for medium-temperature packed bed thermal energy storage system. *J Energy Storage* 2020;32:101822. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101822>
- Xu B, Han J, Kumar A, Li P, Yang Y. Thermal storage using sand saturated by thermal-conductive fluid and comparison with the use of concrete. *J Energy Storage* 2017;13:85-95. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.06.010>
- Caramitu AR, Lungu MV. An overview of thermal energy storage (TES) materials and systems for storage applications. *Electroteh Electron Autom.* 2024;72(4). <https://doi.org/10.46904/eea.24.72.4.1108003>
- Wang Y, Wang Y, Li H, Zhou J, Cen K. Thermal properties and friction behaviors of slag as energy storage material in concentrate solar power plants. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2018;182:21-9. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.03.020>
- Agalit H, Zari N, Maaroufi M. Thermophysical and chemical characterization of induction furnace slags for high temperature thermal energy storage in solar power plants. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2017;172:168-76. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.07.035>
- Enemuo M, Enemuo N, Taleghani AD, Ogunmodimu O. Slags as thermal energy storage media for concentrated solar power and renewable energy integration. *Energy Storage* 2025;7(8):e70274. <https://doi.org/10.1002/est2.70274>
- Zou J, Liu Z, Guo Q. Comprehensive utilisation of blast furnace slag. *Can Metall Q.* 2024;63(3):927-34. <https://doi.org/10.1080/00084433.2023.2235147>
- Zhao S, Liu B, Ding Y, Zhang J, Wen Q, Ekberg C, et al. Study on glass-ceramics made from MSWI fly ash, pickling sludge and waste glass by one-step process. *J Clean Prod.* 2020;271:122674. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122674>
- Rawlings RD, Wu JP, Boccaccini AR. Glass-ceramics: their production from wastes—a review. *J Mater Sci.* 2006;41(3):733-61. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6554-3>
- Wang C, Jia H, Wang A, Wang X, Guo Y, Zhang J. Effect of TiO₂ on the crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics prepared by an "one-step" method from laterite ore. *Ceram Int.*

- 2019;45(4):5133-8.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.051>
14. Shearer A, Montazerian M, Deng B, Sly JJ, Mauro JC. Zirconia-containing glass-ceramics: From nucleating agent to primary crystalline phase. *Int J Ceram Eng Sci.* 2024;6(2):e10200.
<https://doi.org/10.1002/ces2.10200>
 15. Gali S, Arjun A, Premkumar HB. Zirconia toughened fluorosilicate glass-ceramics for dental prosthetic restorations. *Mater Chem Phys.* 2024;324:129703.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129703>
 16. Luo Y, Wang F, Liao Q, Liu L, Wang Y, Zhou J, et al. Effect of TiO₂ on crystallization kinetics, microstructure and properties of building glass-ceramics based on granite tailings. *J Non Cryst Solids* 2021;572:121092.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.121092>
 17. Canikoğlu N, Özarslan C, Toplan HÖ. Investigation of Li₂O and TiO₂ effects on MAS glass-ceramic produced from waste material. *Sci Sinter.* 2023;55(2).
<https://doi.org/10.2298/SOS220617008C>
 18. Zhang S, Zhang Y, Qu Z. Effects of soluble Cr₂O₃ doping on the glass structure, microstructure, crystallization behavior, and properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ sapphirine glass ceramics. *Mater Chem Phys.* 2020;252:123115.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123115>
 19. Yu J, Peng Z, Shang W, Chen Q, Zhu G, Tang H, et al. Dual roles of Cr₂O₃ in preparation of glass-ceramics from ferronickel slag. *Ceram Int.* 2023;49(10):15947-58.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.191>
 20. Alzahrani JS, Echeweozo EO, Alrowaili ZA, Sriwunkum C, Kirkbınar M, Çaliskan F, et al. Influence of Fe₂O₃ on synthesis, structure, hardness, and radiation shielding properties of Apatite–Wollastonite (AW) glass ceramics for bone implantation and shielding applications. *Ceram Int.* 2024;50(18):32884-92.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.099>
 21. Zhang S, Zhang Y, Wu S. Effects of ZnO, FeO and Fe₂O₃ on the spinel formation, microstructure and physicochemical properties of augite-based glass ceramics. *Int J Miner Metall Mater.* 2023;30(6):1207-16. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2489-1>
 22. Muniz RF, Soares VO, Montagnini GH, Medina AN, Baesso ML. Thermal, optical and structural properties of relatively depolymerized sodium calcium silicate glass and glass-ceramic containing CaF₂. *Ceram Int.* 2021;47(17):24966-72.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.224>
 23. Karamanov A, Hamzawy EM, Karamanova E, Jordanov NB, Darwish H. Sintered glass-ceramics and foams by metallurgical slag with addition of CaF₂. *Ceram Int.* 2020;46(5):6507-16.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.132>
 24. Zhu C, Jiao LX, Xi XM, Li BR. Influences of the SiO₂-Al₂O₃ mixture on phase evolution and properties of steel slag-based glass ceramic used for thermal energy storage. *Ceram Int.* 2025;51(19):27578-91.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.431>
 25. Song J, Luo F, Chen G. A new photoelectric niobate glass ceramic material: Up-conversion optical thermometry and dielectric energy storage. *Ceram Int.* 2023;49(16):27266-76.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.281>
 26. Jiao LX, Zhu C, Zhang SG, Li WH, Yang L, Wu YY, et al. High temperature corrosion behavior and mechanism of steel slag-based glass ceramic in the eutectic carbonates. *Ceram Int.* 2024;50(20):39951-64. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.378>
 27. Liu H, Lu H, Chen D, Wang H, Xu H, Zhang R. Preparation and properties of glass-ceramics derived from blast-furnace slag by a ceramic-sintering process. *Ceram Int.* 2009;35(8):3181-4.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.001>
 28. Zhang W, He F, Xiao Y, Xie M, Li F, Xie J, et al. Structure, viscosity, and crystallization of glass melt from molten blast furnace slag. *Int J Appl Glass Sci.* 2020;11(4):676-84.
<https://doi.org/10.1111/ijag.15054>
 29. Shang W, Peng Z, Huang Y, Gu F, Zhang J, Tang H, et al. Production of glass-ceramics from metallurgical slags. *J Clean Prod.* 2021;317:128220.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128220>
 30. Han L, Du R, Dong L, Chen Y, Xi C, Mei N, et al. Recycling of waste granite and glass powder for the preparation of architectural glass-ceramic. *J Mater Res Technol.* 2025;39: 3556-3565.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.10.003>
 31. Xie CS, Gui YL, Song CY, Hu BS. Effect of CaO/SiO₂ and heat treatment on the microstructure of glass-ceramics from blast furnace slag. *Ceram - Silik.* 2016;60:146-51.
<https://doi.org/10.13168/cs.2016.0022>
 32. Chen CH, Feng KQ, Zhou Y, Zhou HL. Effect of sintering temperature on the microstructure and properties of foamed glass-ceramics prepared from high-titanium blast furnace slag and waste glass. *Int J Miner Metall Mater.* 2017;24(8):931-6.
<https://doi.org/10.1007/s12613-017-1480-8>
 33. Karamanov A, Pelino M. Induced crystallization porosity and properties of sintered diopside and wollastonite glass-ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2008;28(3):555-62.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.001>
 34. Zhang Z, Ma H, Wu C, Sun Y, Chen R, Guo X. Properties of glass-ceramics prepared from industrial multi-wastes. *Separations* 2023;10(9):498.
<https://doi.org/10.3390/separations10090498>
 35. Almasri KA, Matori KA, Zaid MH. Effect of sintering temperature on physical, structural and optical properties of wollastonite based glass-ceramic derived from waste soda lime silica glasses. *Results Phys.*

- 2017;7:2242-7.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.04.022>
36. Miró L, Navarro ME, Suresh P, Gil A, Fernández AI, Cabeza LF. Experimental characterization of a solid industrial by-product as material for high temperature sensible thermal energy storage (TES). *Appl Energy* 2014;113:1261-8.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.082>
37. Majó M, Calderón A, Salgado-Pizarro R, Svodobova-Sedlackova A, Barreneche C, Chimenos JM, et al. Assessment of solid wastes and by-products as solid particle materials for concentrated solar power plants. *Solar RRL* 2022;6(6):2100884.
<https://doi.org/10.1002/solr.202100884>
38. Sarkar S. Solid waste management in steel industry-challenges and opportunities. *Int J Econ Manag Eng*. 2015; 9(3): 987-981.
39. Muñoz I, Soto A, Maza D, Bayon F. Life cycle assessment of refractory waste management in a Spanish steel works. *Waste Manage*. 2020;111:1-9.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.023>
40. Gurtubay L, Gallastegui G, Elias A, Rojo N, Barona A. Accelerated ageing of an EAF black slag by carbonation and percolation for long-term behaviour assessment. *J Environ Manage*. 2014;140:45-50.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.011>