

文章编号:0253-9950(2010)06-0336-06

掺铈铁硼磷酸盐玻璃的结构和化学稳定性

廖其龙¹, 王 辅¹, 潘社奇², 廖 华¹

1. 先进建筑材料四川省重点实验室 西南科技大学, 四川 绵阳 621010;
2. 表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907

摘要:用溶解速率法(DR)和产品一致性试验(PCT)对摩尔组成为 $x\text{CeO}_2-(100-x)(36\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-54\text{P}_2\text{O}_5)$ (其中 $x=5, 10, 15$) 系列玻璃(玻璃陶瓷)的化学稳定性进行了测试,并用 X 射线衍射(XRD)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试了所制备试样的结构。XRD 分析表明,当 $x=15$ 时,试样中部分铈元素以独居石型磷酸铈晶体的形式存在,试样的化学稳定性也得到一定的提高;FTIR 分析表明,玻璃(玻璃陶瓷)中磷元素主要以 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 和 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团的形式存在,且硼元素主要以硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 的形式存在,仅含有极少的容易被水化的 $(\text{PO}_3)^-$ 长链单元,因此具有优良的化学稳定性;随氧化铈含量的增加试样中易被水化的 $(\text{PO}_3)^-$ 长链单元有向 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 和 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团转化的趋势,试样的化学稳定性变好。

关键词:铁硼磷酸盐玻璃;化学稳定性;玻璃结构;玻璃固化

中图分类号:TL941.113 **文献标志码:**A

Structure and Chemical Durability of Ce-Doped Iron Borophosphate Glasses

LIAO Qi-long¹, WANG Fu¹, PAN She-qi², LIAO Hua¹

1. Key Laboratory for Advanced Building Materials of Sichuan Province, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, China

Abstract: The chemical durability of iron borophosphate (IBP) glasses with molar composition of $36\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-54\text{P}_2\text{O}_5$ containing different contents of cerium oxide were measured by dissolution rate (DR) and product consistency test (PCT) method, the structure units and glass transition temperature (T_g) of prepared glasses were also characterized by the XRD, FTIR spectra and DTA. Monazite-typed cerium phosphate crystal was detected by XRD apparatus in the glass with molar composition of $15\text{CeO}_2-30.6\text{Fe}_2\text{O}_3-8.5\text{B}_2\text{O}_3-45.9\text{P}_2\text{O}_5$, and the glass chemical durability was also improved for the crystallization. The results analyzed by FTIR spectra show that the main glass structure units are $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$ groups and boronoxxygen tetrahedron $[\text{BO}_4]$, almost without easily hydrolytic $(\text{PO}_3)^-$ groups. The structure units are changed from $(\text{PO}_3)^-$ groups to $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ or

收稿日期:2009-09-30;修订日期:2010-01-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 10476024);先进建筑材料四川省重点实验室开放基金资助项目(09zxk10)

作者简介:廖其龙(1965—),男,四川三台人,博士,教授,从事核废料固化材料研究

(PO_4)³⁻ groups as the increase in cerium loading which also enhance the glass chemical durability.

Key words: iron borophosphate glass; chemical durability; glass structure; vitrification

铁磷酸盐系统玻璃因具有很好的化学稳定性、低熔融温度和高的废物包容量,促使人们在最近一二十年对该系统玻璃做了大量的研究,试图将它作为固化有毒废物和放射性核废物的基础材料^[1-3]。很多研究者已经对玻璃系统 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ^[4]、 $\text{R}_x\text{O}_y\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ^[5] (R 为 Pb、Na 和 K、Zn、Ba 或其它元素等) 的各种性能及结构做了大量的研究。有文献报道,在 $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ ^[6]、 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ^[7]、 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[8] 系列玻璃中加入 B_2O_3 可以提高其热稳定性,并降低玻璃的析晶性,并且在某些玻璃系列中加入 B_2O_3 也会改善其化学稳定性^[9]。但人们对 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系列玻璃的研究较少,Bingham 等^[10] 先在 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 中分别掺入 Al_2O_3 、 B_2O_3 和 SiO_2 ,后来又探讨了不同配比的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的性能,研究结果表明,40 Fe_2O_3 -60 P_2O_5 系列玻璃中掺入一定量的 B_2O_3 具有低熔融温度和非常好的化学稳定性,玻璃热稳定性也得到改善。另外, B_2O_3 的热中子吸收系数和质量吸收系数比 P_2O_5 高 2 个数量级^[11],这可能使该玻璃更适用于固化放射性核废物。

铈元素及其氧化物在实验室模拟高放废物玻璃固化的研究中广泛用来模拟三价和四价的锕系元素及化合物^[12]。另外,铈(Ce)和钚(Pu)具有相似的化学性质,在高放废物玻璃固化中被广泛用于模拟锕系元素 Pu ^[13]。因此,本工作对含铈 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的结构和化学稳定性的研究具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 玻璃的熔制

用传统熔融-冷却的方法制备 $x\text{CeO}_2\text{-(100-x)(36Fe}_2\text{O}_3\text{-10B}_2\text{O}_3\text{-54P}_2\text{O}_5)$ (其中 $x=5、10、15\cdots$,以摩尔分数计,下同) 系列玻璃,分别标记为 Ce5、Ce10、Ce15 $\cdots$ 。以 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Fe_2O_3 、 H_3BO_3 、 CeO_2 为原料(所用试剂均为分析纯),按上述化学计量比准确称量,将可熔融 60 g 玻璃熔体的配合料放入粘土坩埚中,于马弗炉在熔融温度下空气中熔融 2.5~3 h 后,浇铸到已预热到 800 °C 左右的钢模具中,然后转移到已升温至

450 °C 退火炉中保温 1 h,再以 1 °C/min 的速率降到常温。

1.2 化学稳定性测试

试样的溶解速率法(DR)化学稳定性测试方法^[1,14]为:将样品(约 1 cm×1 cm×1 cm)以蒸馏水为冷却剂用 400 目 SiC 砂纸打磨所有表面。将打磨后的试样分别在去离子水和丙酮溶液中超声清洗 3~5 min 后,放入 110 °C 烘箱中干燥 2 h,然后在干燥器内冷却至室温,称其质量(精确至 ±0.1 mg),样品在每个浸泡周期称量前都要重复以上处理过程,所有试样做 2 组取平均值。

将试样用细塑料线拴住悬挂于盛有 100 mL 去离子水的聚乙烯塑料瓶中,置于 (90±2) °C 的烘箱中,分别在 1、3、7、14、28、56 d 将样品取出称量,在取出样品称量期间用新鲜去离子水更换浸泡液。由下式计算试样质量损失速率:

$$DR = \Delta m / (S \times t)$$

式中,DR 为块体试样的质量损失速率, g/(cm²·min); Δm 为每个浸泡周期试样的失重, g; S 为试样表面积, cm²; t 为浸泡时间, min。

产品一致性试验(PCT)化学稳定性测试按美国材料协会推出的测试标准 (ASTM C-1285-2002)^[15] 进行。将试样粉碎成粉末状,取粒径为 75~150 μm (-100~+200 目) 之间的颗粒,按标准经乙醇和去离子水超声洗涤数次并烘干后,准确称量 (1.5±0.01) g、其表面积之和为 A_s 的试样,置于聚乙烯塑料小瓶内,同时将体积 $V=(15\pm0.01)$ mL 的去离子水放入小瓶内,一同置于 (90±2) °C 的烘箱中。7 d 后,采用美国 PE 公司生产的 PE LS55 型荧光光谱仪用外标法检测浸出液中 Ce 元素的质量浓度,工作曲线相关度为 0.999 5。倘若 Ce 元素的质量浓度为 ρ_i (mg/L 或 g/m³),由下式可计算出 Ce 元素归一化质量浸出量 r_j (g/m²)。

$$r_j = \rho_i / [w_j \times (A_s/V)]$$

式中 w_j 为 Ce 元素在试样中的质量分数,该值由玻璃配料摩尔百分数得到, %; A_s/V 是固体颗粒表面积之和 A_s 与浸出液体积 V 之比,按该标准该值取 2 000 m⁻¹。

1.3 其他性能测试与表征

试样的密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 用 Archimedes 原理在室温为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时测定,所用天平测量精度为 0.1 mg ,液体介质为蒸馏水;退火后的玻璃粉末用日本理学电机公司生产的 D/max-rb 型 X 射线衍射仪检测可能存在的晶相;试样的差热分析实验在 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/SDTA 851 $^\circ$ 型综合热分析仪上进行,测试样品约 20 mg ,粒径小于 $75\text{ }\mu\text{m}$,测试温度为 $100\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;试样粉末样品的红外光谱用美国热电尼高力公司生产的 Nicolet 380 型智能傅立叶变换红外光谱仪测试,采用 KBr 压片法对玻璃粉末试样在 $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间作 FTIR 测试,FTIR 分析的谱线用纯 KBr 的谱线来进行校正。

2 结果与讨论

2.1 玻璃形成条件、密度及摩尔体积

试样的熔融温度列于表 1,试样的 XRD 测试结果示于图 1。组成为 Ce5 和 Ce10 的配合料在熔融温度下保温 $2.5\sim 3\text{ h}$ 冷却退火处理后 XRD 测试结果显示没有晶相的存在,而在 Ce15 的试样中,XRD 结果显示有部分独居石型的磷酸盐晶相存在(PDF 卡片号为 46-1295),它们的熔体都具有较好的流动性,从纯 CeO_2 的 XRD 图谱对比来看,试样中不存在未熔融的 CeO_2 晶体。当 CeO_2 的加入量为 20% ,在 $1\,573\text{ K}$ 下还不能完全熔融,部分熔化的熔体流动性非常差,因此认为该组成的配合料在 $1\,573\text{ K}$ 的温度下不能形成玻璃。

表 1 试样熔融温度、密度、摩尔体积、氧磷原子比
Table 1 Melting temperature, density, molar volume, $n(\text{O})/n(\text{B}+\text{P})$ for samples

样品(Samples)	熔融温度(Melting temperature)/K	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_{\text{m}}/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$n(\text{O})/n(\text{B}+\text{P})$
Ce5	1 423	3.12	45.72	3.27
Ce10	1 473	3.20	45.06	3.36
Ce15	1 523	3.39	43.00	3.46

注(Note):氧磷原子比 $n(\text{O})/n(\text{B}+\text{P})$ 由配料摩尔比计算得到($n(\text{O})/n(\text{B}+\text{P})$ are calculated from batch molar ratio)

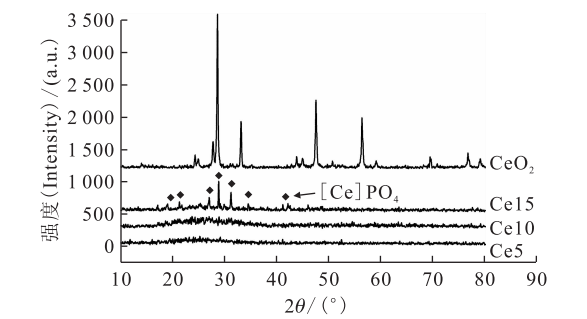


图 1 退火后试样及氧化铈的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of annealed samples and CeO_2

如表 1 所示,所熔融玻璃(玻璃陶瓷)的密度在 $3.12\sim 3.39\text{ g}/\text{cm}^3$ 之间,且随 CeO_2 加入量的增加几乎成直线增大。这是由于一方面铈元素在玻璃中起着网络中间体的作用,部分铈元素在网络中连接磷酸盐或硼酸盐基团,增强网络结构,另一部分填充于网络空隙,使玻璃结构更加致密;另一方面,重金属元素含量的增多,玻璃密度也会增加。尤其在有磷酸铈晶体析出时,玻璃结构致密度更好,密度增大幅度更大。而摩尔体积则成相

反的变化趋势,在磷酸铈晶体析出的试样中,摩尔体积下降得更剧烈。

2.2 差热分析

氧化铈含量的增加对该系列玻璃的各种特征温度几乎无影响。图 2 为各试样的 DTA 曲线图,在 $(515\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的吸热峰对应于各试样的

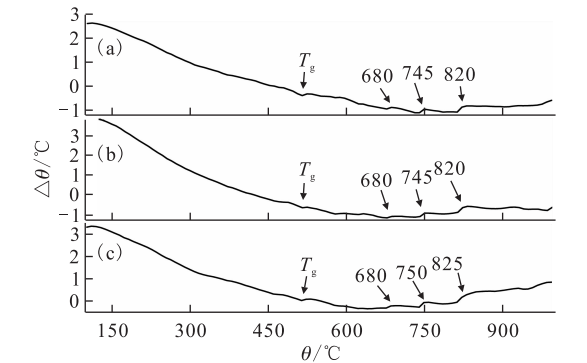


图 2 试样的 DTA 图
Fig. 2 Differential thermal analysis(DTA) curve of the samples
(a)——Ce15,(b)——Ce10,(c)——Ce5

玻璃转变温度 T_g , 在 680 °C、750 °C 和 825 °C 附近的放热峰分别对应于各试样的 3 个与析晶有关的特征温度。

2.3 化学稳定性测试结果与分析

2.3.1 DR 测试法 试样(约 1 cm × 1 cm × 1 cm)在 90 °C 去离子水中 14 d 的质量损失速率(DR)示于图 3。化学稳定性越好的试样,其 DR 值也就越小。总体来说,试样的 DR 值在 $6.61 \times 10^{-9} \sim 7.85 \times 10^{-9}$ g/(cm² · min)之间,均小于窗玻璃的质量损失速率($\geq 10^{-8}$ g/(cm² · min)),独居石型磷酸铈晶相的析出对玻璃的 DR 值几乎无影响。图 3 中黑色方形标记的实验点是普通钠钙硅窗玻璃在相同条件下的质量损失速率,其 90 °C 去离子水中 14 d 的 $DR = 4.51 \times 10^{-8}$ g/(cm² · min)。图 4 给出了所有试样在 90 °C 去离子水中不同浸泡周期的 DR 值,其值在 $3.47 \times 10^{-8} \sim 2.58 \times 10^{-9}$ g/(cm² · min)之间变化,随着浸泡周期的延长,试样的 DR 值递减,7 d 以后,所有试样的 DR 值均小于 10^{-8} g/(cm² · min)。且所有试样的 DR 值远小于普通钠钙硅窗玻璃在相同条件下的 DR 值。在 3 组玻璃试样中,随着 CeO₂ 含量的增加,玻璃的 DR 值减小,化学稳定性变好。

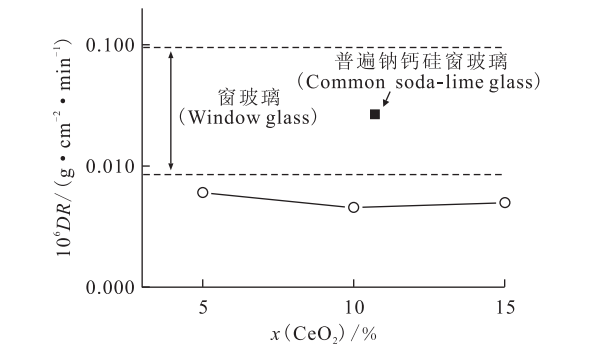


图 3 试样在 90 °C 去离子水中 14 d 的质量损失速率(DR)
Fig. 3 Dissolution rate (DR) of samples dipped in deionized water at 90 °C for 14 d

2.3.2 PCT 测试法 表 2 给出了颗粒试样在 90 °C 去离子水中侵蚀 7 d 后根据从玻璃体中浸出并溶解在浸泡液中铈元素的质量浓度计算出的元素归一化质量浸出量(r),其值在 10^{-4} 数量级。随着 CeO₂ 含量的增加,玻璃试样中 Ce 元素的归一化质量浸出量几乎成直线递减。由此可以看出铈元素可以牢固的“禁锢”在该系列玻璃中。玻璃中氧与玻璃形成体元素的原子比是衡量玻璃中网

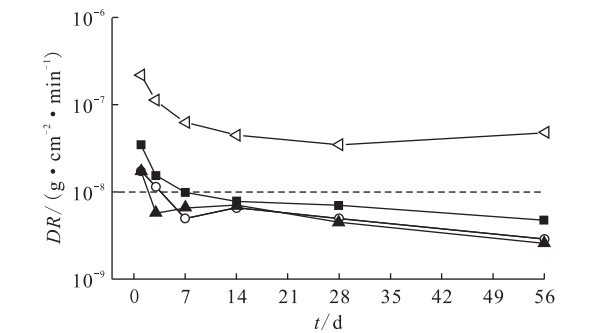


图 4 试样在 90 °C 去离子水中 1、3、7、14、28、56 d 的溶出速率
Fig. 4 Dissolution rate (DR) of samples dipped in deionized water at 90 °C for 1, 3, 7, 14, 28 and 56 days
■——Ce5, ○——Ce10, ▲——Ce15, △——普通钠钙硅窗玻璃(Common soda-lime glass)

络结构好坏的重要因素,在铁磷酸盐玻璃中,O/P 原子比为 3.5 时,P 元素主要以焦磷酸盐基团(P₂O₇)⁴⁻的形式存在于玻璃网络结构中,玻璃化学稳定性达到最佳^[1-2];而当玻璃含有 B 元素时,B 在玻璃中以硼氧四面体[BO₄]的形式存在于玻璃网络结构中时,玻璃网络结构较好,性能较佳^[6]。综上述观点,可推断该系列玻璃 O/(B+P) 原子比值在 3.5 以上的某个值时应该有最佳的化学稳定性。从 O/(B+P) 的原子比(表 1)来看,随着 CeO₂ 的加入,试样中 O/(B+P) 原子比递增,玻璃试样的化学稳定性也变好,当 CeO₂ 摩尔分数为 15% 时,O/(B+P) 原子比为 3.46,化学稳定性相对达到较佳。由此可见,该玻璃还有通过掺入其他金属氧化物来增加 O/(B+P) 原子比值来调节化学稳定性的潜能。

表 2 试样 90 °C 去离子水中浸泡 7 d 铈元素的归一化质量浸出量($r(\text{Ce})$)
Table 2 Normalized elemental mass release of Ce ($r(\text{Ce})$) after dipped in deionized water at 90 °C for 7 d

样品 (Samples)	$10^4 r(\text{Ce}) / (\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$
Ce5	2.559
Ce10	1.560
Ce15	1.068

2.4 FTIR 分析

所有试样红外谱示于图 5。图 5 中 1 640 cm⁻¹ 左右处的宽吸收带是由于在制样过程中样品受潮、水中 O—H 键的弯曲振动引起的;在 1 471 ~

1 329 cm^{-1} 处的宽吸收带可能由 $\text{P}=\text{O}$ 键引起,但根据文献[16]观点,即使是有玻璃中其他元素的影响,一般 $\text{P}=\text{O}$ 键的振动吸收峰位置小于 1 400 cm^{-1} ,但该基团与其他离子成键后形成的新基团的吸收峰可能大于 1 400 cm^{-1} ,XRD 结果(图 1)显示 Ce15 试样中有独居石磷酸铈晶体析出,且随氧化铈含量的增加,该吸收带增强,因此可以推测在 1 471~1 329 cm^{-1} 处的宽吸收带有可能是 $\text{P}=\text{O}$ 键和氧化铈的加入形成的键共同引起;在 1 268 cm^{-1} 左右处的弱吸收峰是由 $(\text{PO}_3)^-$ 基团引起,随着氧化铈的加入,该吸收峰逐渐变得更弱;在 1 074 cm^{-1} 处和 1 160 cm^{-1} 左右处的吸收峰分别由 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 和 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 基团引起^[17],由图 5 可以看出,随着氧化铈的加入,该吸收峰逐渐增强;800~1 070 cm^{-1} 范围内的吸收是由试样中氧化硼引起的,在 866 cm^{-1} 左右处的吸收峰是玻璃中硼元素以硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 的形式存在形成的,大于 860 cm^{-1} 而小于 1 150 cm^{-1} 的弱吸收峰是由四面体的 $[\text{BO}_4]$ 及四面体的 $[\text{BO}_3]$ 共同作用形成的^[18]。500~600 cm^{-1} 范围内的吸收带是由 $\text{Fe}-\text{O}$ 、 $\text{B}-\text{O}-\text{R}$ 和低 Q (桥氧数)值的磷酸盐基团共同作用的结果^[10]。

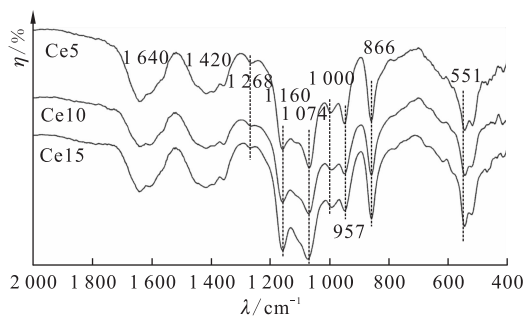


图 5 试样的红外图谱

Fig. 5 FTIR spectra of samples

由图 5 可以看出,随着氧化铈含量的增加,在 1 471~1 329 cm^{-1} 处的宽吸收带增强,当含量超过 10% 时,可能有部分独居石磷酸铈晶体存在于玻璃中,从化学稳定性测试结果知该晶体有助于试样化学稳定性的提高;另一方面,氧化铈含量的增加,在 1 074 cm^{-1} 和 1 160 cm^{-1} 左右处分别由 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 和 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 基团引起的吸收峰也增强,而在 1 268 cm^{-1} 左右处由 $(\text{PO}_3)^-$ 基团引起的弱吸收峰更弱,也就是说随着氧化铈含量增加,使得玻璃中 $(\text{PO}_3)^-$ 基团有向 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 和 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 基

团转变的趋势,这为固化体具备良好的化学稳定性提供了必要的结构准备。孤岛状的 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 阴离子磷酸盐基团也大量存在于玻璃主体网络结构中,这就使玻璃网络结构中形成了许多“孔洞”(或网络中未被占据的位置),这种玻璃网络结构的存在更适合被金属阳离子填充,使该玻璃能够容纳大量不同尺寸、不同电荷的金属阳离子。这些阳离子在玻璃中可形成 $\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{P}$ 键(Me 为金属阳离子),由于形成的 $\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{P}$ 键具有较好的稳定性^[19],容纳在磷酸盐玻璃网络结构中的金属离子有可能改善玻璃的化学稳定性。

3 结 论

掺铈的铁硼磷酸盐玻璃具有优异的化学稳定性。从结构上,试样中磷元素主要以 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 和 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团的形式存在于玻璃中,硼元素主要以硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 的形式存在,仅含有极少的容易被水化的 $(\text{PO}_3)^-$ 长链单元,且随氧化铈含量的增加玻璃中易被水化的 $(\text{PO}_3)^-$ 长链单元有向 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 和 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团转化的趋势,试样的化学稳定性变好。独居石型磷酸铈晶体的存在对该系列玻璃的化学稳定性有所提高,因此可以通过改变此系列玻璃配比,从而制得化学稳定性较高的高放废物玻璃陶瓷固化体。

参考文献:

- [1] Day D E, Wu Z, Ray C S. Chemically Durable Iron Phosphate Glass Wasteforms[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 241(1): 1-12.
- [2] Marasinghe G K, Karabulut M, Ray C S, et al. Properties and Structure of Vitrified Iron Phosphate Nuclear Wasteforms[J]. J Non-Cryst Solids, 2000, 263-264: 146-154.
- [3] Huang W H, Day D E, Ray C S, et al. High Temperature Properties of an Iron Phosphate Melt Containing High Chrome Nuclear Waste[J]. J Nucl Mater, 2005, 346(2-3): 298-305.
- [4] Pivac B, Mogus-Milankovic A, Day D E. Iron Valence and Coordination in Phosphate Glasses as Studied by Optical Spectroscopy[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 226: 41-46.
- [5] Fang X Y, Ray C S, Marasinghe G K, et al. Properties of Mixed Na_2O and K_2O Iron Phosphate Glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2000, 263&264: 293-298.
- [6] Harada T, Takebe H, Kuwabara M. Effect of

- B₂O₃ Addition on the Thermal Properties and Structure of Bulk and Powdered Barium Phosphate Glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 89(1): 247-250.
- [7] Donald I W, Metcalfe B L, Fong S K, et al. The Influence of Fe₂O₃ and B₂O₃ Additions on the Thermal Properties, Crystallization Kinetics and Durability of a Sodium Aluminum Phosphate Glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352(28-29): 2 993-3 001.
- [8] Donald I W, Metcalfe B L. Thermal Properties and Crystallization Kinetics of a Sodium Aluminophosphate Based Glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 348: 118-122.
- [9] Youssef N H, Belkhiria M S, Videau J J, et al. Investigation of the Physico-Chemical Properties of Calcium Borophosphate Glasses. Effect of the Substitution of Sodium for Calcium[J]. *Mater Lett*, 2000, 44(5): 269-274.
- [10] Bingham P A, Hand R J, Forder S D, et al. Structure and Properties of Iron Borophosphate Glasses[J]. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 2006, 47(4): 313-317.
- [11] Bingham P A, Yang G, Hand R J, et al. Boron Environments and Irradiation Stability of Iron Borophosphate Glasses Analysed by EELS[J]. *Solid State Sciences*, 2008, 10(9): 1 194-1 199.
- [12] Lopez C, Deschanel X, Barta J M, et al. Solubility of Actinide Surrogates in Nuclear Glasses[J]. *J Nucl Mater*, 2003, 312(1): 76-80.
- [13] 陈 柯,柯昌凤,白书欣,等.模拟高放玻璃固化体 P19-5 的浸出行为[J]. *核化学与放射性化学*, 2008, 30(1): 52-55.
- [14] Reis S T, Karabulut M, Day D E. Chemical Durability and Structure of Zinc-Iron Phosphate Glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2001, 292(1-3): 151.
- [15] Jantzen C M, Bibler N E, Beam D C, et al. C1285-02. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT)[S]. Conshohocken, USA: ASTM, 2002.
- [16] Plotnichenko V G, Sokolov V O, Koltashev V V, et al. On the Structure of Phosphosilicate Glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 306(3): 209-226.
- [17] Kim C W, Day D E. Immobilization of Hanford LAW in Iron Phosphate Glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 331(1-3): 20-31.
- [18] Anantha P S, Hariharan K. Structure and Ionic Transport Studies of Sodium Borophosphate Glassy System[J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 89 (2-3): 428-437.
- [19] Fanjat N, Lucazeau G, Dianoux A J. Study of Na₃Fe₂(PO₄)₃ and Na₃Cr₂(PO₄)₃ in Their Paramagnetic Phases by Neutron Scattering[J]. *J Phys Chem of Solids*, 1992, 53(3): 395-403.