

温度对放射性含氟浓缩液 磷酸盐水合陶瓷固化体的性能影响

余博文^{1,2}, 钱正华², 周 顺², 李 霖², 乔延波², 严 雅¹, 全 葳^{3,*}

1. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800;

3. 生态环境部 核与辐射安全中心, 北京 100082

摘要:以 KH_2PO_4 、重烧 MgO 、硼砂、硅灰等为原料, $20\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备磷酸盐水合陶瓷并固化模拟放射性含氟浓缩液, 研究固化体的物相组成、微观形貌、力学性能、孔隙率和元素浸出等。结果表明: 随着温度升高, 固化体内部最初的结构发生坍塌, 抗压强度降低、孔隙率增大; 温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 磷酸盐水合陶瓷固化体生成新矿相 $\text{Mg}_7\text{F}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 等, 组成了光滑致密的网络框架, 抗压强度回升, 孔隙率降低; 生成的陶瓷矿相有助于增加元素滞留能力, 对 Cs 主要是物理阻碍作用, 对 F 主要是化学作用。

关键词:放射性含氟浓缩液; 磷酸盐水合陶瓷; 温度; 矿相; 元素浸出

中图分类号: TL941 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)05-0411-07

doi: 10. 7538/hhx. 2021. YX. 2020113

Effect of Temperature on Performance of Radioactive Fluorine-Containing Concentrated Liquid Phosphate Hydrate Ceramics Solidification

YU Bo-wen^{1,2}, QIAN Zheng-hua², ZHOU Shun², LI Lin²,
QIAO Yan-bo², YAN Ya¹, QUAN Wei^{3,*}

1. School of Materials Science and Engineering,

University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

3. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100082, China

Abstract: In this paper, phosphate hydrated ceramic waste form was prepared by simulating the radioactive fluorine-containing concentrated liquid with KH_2PO_4 , dead burned magnesium oxide, borax and silica fume at $20\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$. The phase composition, microstructure, mechanical properties, porosity and element leaching of the solidified body obtained at different temperatures were studied. The results show that with the increase of temperature, the initial structure of the solidified body collapses, the compressive strength decreases and the porosity increases. When the temperature reaches $800\text{ }^\circ\text{C}$, some new ore phases of $\text{Mg}_7\text{F}_2(\text{SiO}_4)_3$, Mg_2SiO_4 and $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ are generated. The smooth and dense network frame contribute to an

收稿日期: 2020-12-22; 修订日期: 2021-02-18

基金项目: 中国科学院上海应用物理研究所育新计划项目(Y955031031); 上海市扬帆计划资助项目(19YF1458100)

* 通信联系人: 全 葳

increasing of the compressive strength and a decreasing of the porosity. The generated ceramic mineralization contributes to the increase of element retention capacity, which is considered that it is a physical effect on Cs and a chemical effect on F.

Key words: radioactive fluorine-containing concentrated liquid; phosphate hydrated ceramics; temperature; ore phase; element leaching

核能被视为清洁新型能源而被广泛应用,在给人类带来巨大的经济效益和社会效益的同时,放射性废物的安全有效处置已成为核工业和核科学面临的一个重要问题^[1-2]。熔盐堆是一种典型的四代堆,由于采用熔融的氟盐作为冷却剂,将产生大量的放射性含氟废物^[3-4],放射性含氟浓缩液是这些放射性含氟废物处理过程中产生的一类低中放废液,需要将其转化成稳定的固化体进行处置。

磷酸盐水合陶瓷是由 MgO、磷酸盐和缓凝剂按比例在一定温度下制备的新型复合材料^[5],具有强度高、耐高温、抗浸出等优点^[6-7],目前已经有一些使用磷酸盐水合陶瓷固化放射性废物的研究^[8-10]。MgO 和 KH_2PO_4 常温反应形成 k 型鸟粪石(struvite-k, $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),放射性废物中主要的放射性核素之一¹³⁷Cs 可以固定在 k 型鸟粪石的晶体结构内,最终形成稳定的磷酸盐水合陶瓷固化体^[11-12]。但是磷酸盐水合陶瓷的结构和性能在不同温度时会发生较大改变^[13-14],所以需考虑制备温度对放射性含氟浓缩液磷酸盐水合陶瓷固化体性能的影响,但这类研究尚缺乏详细的报道^[15]。

在常温条件采用磷酸盐水合陶瓷固化放射性含氟浓缩液的研究基础上^[16-18],本工作拟通过改变温度使固化体生成不同陶瓷相,考虑温度对放射性含氟浓缩液磷酸盐水合陶瓷固化体性能的影响。采用 Cs 作为单一模拟放射性元素,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、同步热分析-质谱联用仪(TG-DSC)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等分析测试技术,研究不同温度制备的放射性含氟浓缩液磷酸盐水合陶瓷固化体的组分结构、机械性能和浸出性能,为放射性含氟废物的处置提供理论基础。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

CsNO_3 ,分析纯,成都格雷西亚化学技术有限公司; NaF (分析纯)、 KH_2PO_4 (分析纯)、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (分析纯),国药集团化学试剂有限公司;重烧 MgO(粒径约为 0.075 mm),盐城华耐镁业有限公司;高活性硅灰(SF),上海拓肯硅灰有限公司;模拟放射性废液,0.035 mol/L,自制。

1.2 主要设备及仪器

NJ-160 净浆搅拌机,无锡建仪仪器机械有限公司;成型模具, $\phi 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$,上虞探矿仪器厂;SXL-1700C 高温马弗炉,上海钜晶精密仪器制造有限公司;YAW-300 抗折抗压试验机,济南中路昌试验机制造有限公司;D8 Advance X 射线衍射仪(XRD),德国布鲁克 AXS 公司;Merlin compact 扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司;STA 449F3-QMS 同步热分析-质谱联用仪,德国耐驰;MDS-300 高精度电子密度计,日本 ALFA MIRAGE 公司;ASAP 2020 氮气吸附物理吸附仪,美国麦克公司;Thermo X Series 型电感耦合等离子体质谱仪,美国 Thermo 公司;DX219-F 氟离子电极,梅特勒-托利多国际股份有限公司。

1.3 实验方法

按表 1 的配比,常温下制备放射性含氟浓缩液磷酸盐水合陶瓷固化体。物料称量后在净浆搅拌机中搅拌 2 min,倒入模具中成型。24 h 后脱模,固化体常温养护 7 d 后,取 5 个平行样放入高温马弗炉中(尽量保证每个固化体受热环境相近),以 10 °C/min 分别升温至 200、400、600、800、1 000 °C,然后保温处理 4 h,得到不同温度处理后的磷酸盐水合陶瓷固化体(简称固化体)。

表 1 放射性含氟浓缩液磷酸盐水合陶瓷固化体组成

Table 1 Component of radioactive fluorine-containing concentrated liquid phosphate hydrate ceramics solidification

$m(\text{KH}_2\text{PO}_4)$	$m(\text{MgO})$	$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{SF})$	$m(\text{NaF})$
320 g	80 g	48 g	49.8 g	10 g

注: $V(\text{模拟放射性废液})=103.4\text{ mL}$

采用抗折抗压试验机测试磷酸盐水合陶瓷固化体的抗压强度;采用 X 射线衍射仪测试固化体的物相组成;采用扫描电子显微镜测试固化体的微观结构;采用同步热分析-质谱联用仪测试固化体的 TG-DSC 曲线;采用高精度电子密度计测试固化体的堆积密度和表观密度。

为了促进元素浸出,将不同温度烧结后的磷

酸盐水合陶瓷固化体切割成长方体小块,采用物理吸附仪测试样品比表面积,然后将样品放入水热反应釜后在 90 ℃ 进行元素浸出实验(如图 1)。浸出液为去离子水,浸出 1、3、7、14、21、28、35、42 d后分别更换浸出液并取样,采用电感耦合等离子体质谱仪和氟离子电极测定 Cs⁺ 与 F⁻ 在不同周期的浸出浓度。

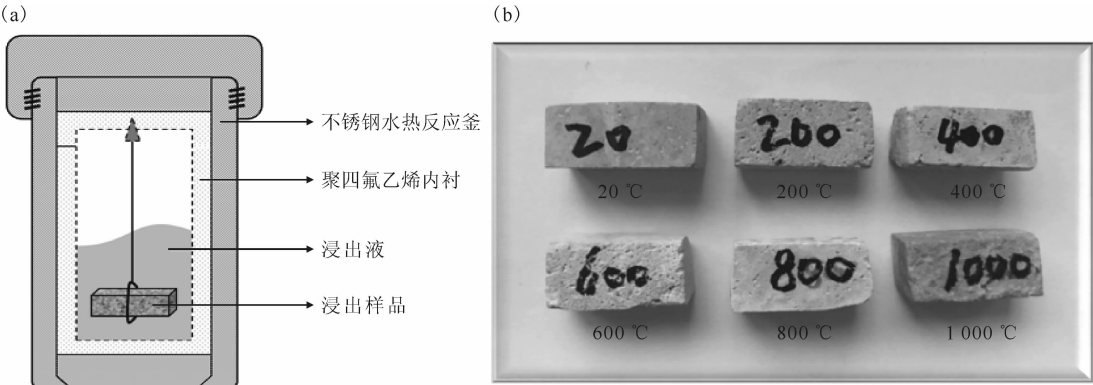


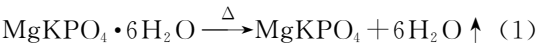
图 1 浸出实验装置示意图(a)和样品照片(b)
Fig. 1 Diagram of leaching experiment(a) and sample photos(b)

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

不同温度处理后磷酸盐水合陶瓷固化体的 XRD 图示于图 2。由图 2 可知:室温条件下,磷酸盐水合陶瓷固化体的组分以水化产物 MgKPO₄·

6H₂O 和未反应的 MgO 为主,同时存在少量 M-S-H。Cs⁺ 可取代 k 型鸟粪石 MgKPO₄·6H₂O 晶格中的 K⁺ 的位置形成 Mg(K,Cs)PO₄·6H₂O^[14]。Mg(K,Cs)PO₄·6H₂O 和 MgKPO₄·6H₂O 在 XRD 谱中的特征峰相互重合。200 ℃ 时,固化体中的水化产物 MgKPO₄·6H₂O 及 M-S-H 脱去结晶水,相应的衍射峰消失。磷酸盐水合陶瓷固化体中 MgO 的衍射峰随着温度增加到 600 ℃ 以后强度逐渐降低,推测多余的 MgO 参与反应生成了新产物。由 XRD 谱可知,600 ℃ 时磷酸盐水合陶瓷固化体内出现了一些中间产物,800~1 000 ℃ 高温烧结后固化体中有 Mg₇F₂(SiO₄)₃、Mg₂SiO₄、Mg₃B₂O₆ 等新的矿相。整个过程中 MgKPO₄·6H₂O 发生的反应^[14,19] 包括式(1)。



根据产生的新矿相推测磷酸盐水合陶瓷固化体中还发生反应(2)~(6)。

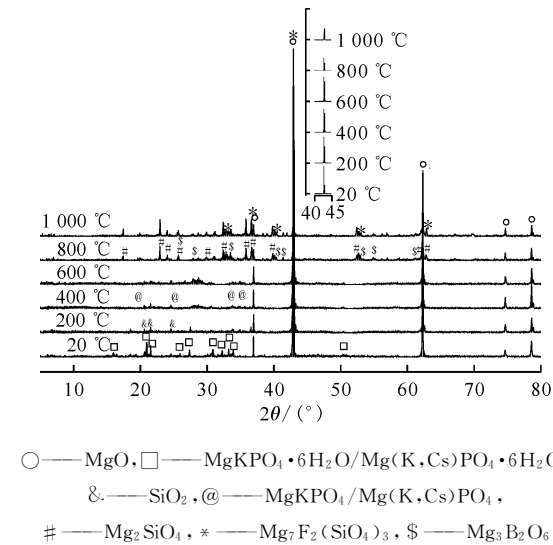
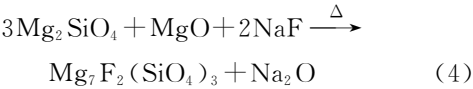
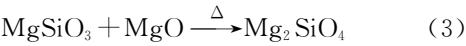
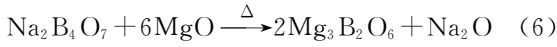
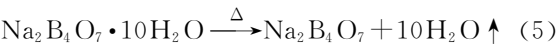


图 2 不同温度处理后磷酸盐水合陶瓷固化体的 XRD 谱
Fig. 2 XRD pattern of phosphate hydrate ceramics solidification treated at different temperatures



2.2 SEM 测试

对不同温度处理后磷酸盐水合陶瓷固化体在扫描电子显微镜下进行观察,测试的图像示于图 3。由图 3 可知:常温制得的固化体中可观察到 k 型鸟粪石 ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和水合硅酸镁 $\text{M-S-H}^{[18]}$, 这些硅酸盐相和磷酸盐相的水合产物之间存在明显界线并且互相穿插形成 MKPC 固

化体的网络结构,未反应的 MgO 颗粒包裹其中; 200、400 $^{\circ}\text{C}$ 制得的固化体的部分晶相结构坍塌, 变成 MgKPO_4 和 MgSiO_3 , 导致 MKPC 固化体的网络结构遭到破坏,暴露出大量 MgO ;图 3(d) 中显示 MgO 减少,部分产物发生熔融,推测此时固化体内 MgSiO_3 、 MgF_2 、硼砂等开始与 MgO 发生反应;800 $^{\circ}\text{C}$ 以后,由于高温烧结作用,固化体的各组分熔融在一起,表现出明显的陶瓷特征;图 3(f) 可以看出固化体形成了光滑致密的网络框架,框架周围伴随着一些孔洞。

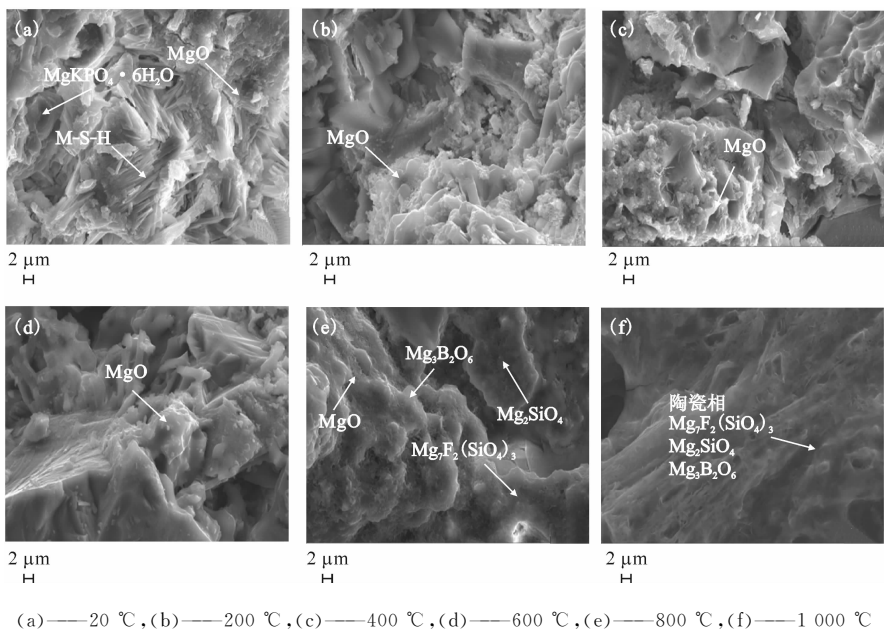


图 3 不同温度处理后磷酸盐水合陶瓷固化体 SEM 图

Fig. 3 SEM image of phosphate hydrate ceramics solidification treated at different temperatures

2.3 TG-DSC 曲线

磷酸盐水合陶瓷固化体试样的 TG-DSC 结果示于图 4。由图 4 可知:试样的质量损失 ($\frac{\Delta m}{m}$) 主要发生在 111~200 $^{\circ}\text{C}$, 这是由于固化体中水合产物的结晶水失去所导致;320~450 $^{\circ}\text{C}$, $(\text{PO}_4)^{2-}$ 变成性质不稳定的中间产物焦磷酸盐相 (P_2O_7)^{5- [14]}, 从而形成一个小的放热峰;温度继续升高,试样的质量变化很小,固化体中水合产物转变成 MgKPO_4 和 MgSiO_3 ;700~800 $^{\circ}\text{C}$ 和 850~950 $^{\circ}\text{C}$ 区间有两个放热峰,试样中出现了新的矿相。结合图 2 可知,新生成的矿相为 $\text{Mg}_7\text{F}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 等。

2.4 孔隙率测试

磷酸盐水合陶瓷固化体的堆积密度与表观密

度列入表 2。通过式(7)可以求得各固化体的孔隙率(图 5)。

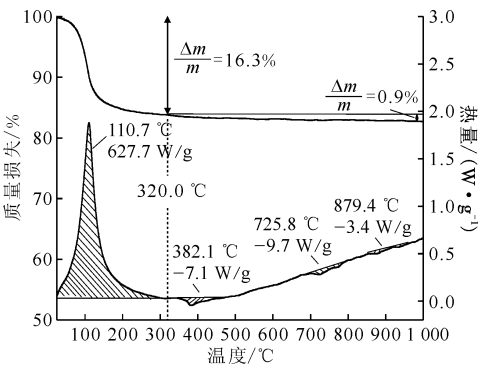


图 4 磷酸盐水合陶瓷固化体 TG-DSC 曲线
Fig. 4 TG-DSC curve of phosphate hydrate ceramics solidification

$$P = \frac{V_0 - V}{V_0} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \tag{7}$$

其中: P ,材料孔隙率,%; V_0 ,材料在自然状态下的体积,或称表观体积, cm^3 ; V ,材料的绝对密实体积, cm^3 ; ρ_0 ,材料堆积密度, g/cm^3 ; ρ ,材料表观密度, g/cm^3 。

表 2 磷酸盐水合陶瓷固化体的密度

Table 2 Density of phosphate hydrate ceramics solidification

处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\rho_0/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$		$\rho^{1)}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	
20	2.185 6	2.193 6	2.199 5	2.343 0
200	2.357 9	2.354 2	2.372 2	2.586 1
400	2.394 2	2.428 5	2.427 9	2.716 3
600	2.484 1	2.422 8	2.431 0	2.823 5
800	2.160 9	2.162 7	2.190 0	2.738 7
1 000	2.205 7	2.250 7	2.204 6	2.682 1

注:1) 平均值, $n=3$

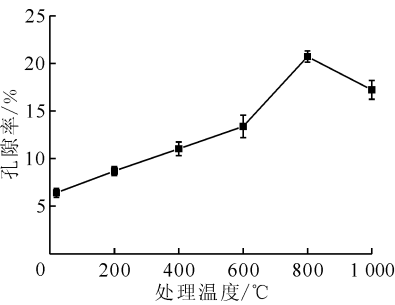


图 5 磷酸盐水合陶瓷固化体的孔隙率

Fig. 5 Porosity of phosphate hydrate ceramics solidification

由图 5 可知:磷酸盐水合陶瓷固化体的孔隙率随着处理温度升高整体呈上升趋势,800 $^{\circ}\text{C}$ 时,达到最大值 20.72%。高温处理的固化体内部水合产物脱水,结晶水转变成水汽挥发,而且温度越高,挥发越剧烈,产生大量细微孔道,导致固化体的网络结构坍塌,孔隙率增大。1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时,生成的新矿相填堵了一部分孔道,使得固化体孔隙率降低。

2.5 抗压强度测试

磷酸盐水合陶瓷固化体的抗压强度变化示于图 6。由图 6 可知:试样经 200 $^{\circ}\text{C}$ 处理后,抗压强度急剧下降,只有 19.6 MPa,抗压强度损失率达到 51.32%。由 XRD 测试可知: $\text{MgKPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水在 200 $^{\circ}\text{C}$ 之前就已经基本失去,之后以

无定形态的 MgKPO_4 存在,水分挥发使得固化体结构疏松;同时随着试样中自由水和结晶水蒸发,颗粒表面的水化膜变薄,颗粒间氢键大幅减少,降低了颗粒间的作用力^[20]。当温度达到 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,试样抗压强度损失最大,损失率达到 71.58%。温度进一步升高,固化体经过烧结生成的新矿相重新组成了网络框架,使得试样抗压强度有所回升。

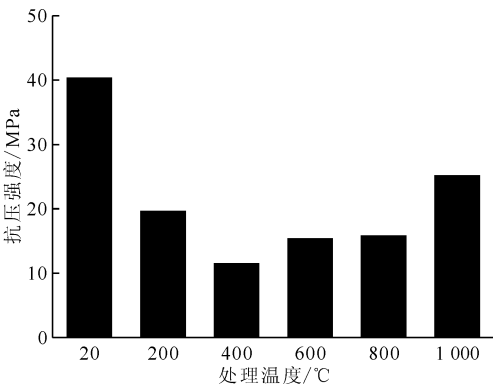


图 6 不同温度处理后
磷酸盐水合陶瓷固化体的抗压强度

Fig. 6 Compressive strength of phosphate hydrate ceramics solidification treated at different temperatures

2.6 元素浸出测试

浸出实验结果以元素浸出率(R_n)及累计浸出率(P_i)与浸出时间(t)的关系式(式(8)和(9))表示。计算得到 Cs 和 F 的浸出率和累计浸出率示于图 7。图 8 是浸出 42 d 后样品中 Cs 和 F 两种元素的浸出质量分数。

$$R_n = \frac{m_n/m_0}{(S/V)\Delta t_n} \tag{8}$$

$$P_i = \frac{\sum m_n/m_0}{S/V} \tag{9}$$

式中: R_n ,在第 n 浸出周期中第 i 组分的浸出率, cm/d ; m_n ,在第 n 浸出周期中第 i 组分的质量, g ; m_0 ,在浸出实验样品中第 i 组分的初始质量, g ; S/V ,比表面积; S ,样品与浸出液接触的几何表面积, cm^2 ; V ,样品的体积, cm^3 ; Δt_n ,第 n 浸出周期的持续天数, $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$, d ; P_i ,时间 t 时第 i 组分的累积浸出率, cm 。

由图 7 可知:第 42 d 磷酸盐水合陶瓷固化体的 Cs 浸出率为 $1.99\times 10^{-4}\sim 2.53\times 10^{-4}\text{ cm}/\text{d}$, F 浸出率为 $7.01\times 10^{-5}\sim 1.67\times 10^{-4}\text{ cm}/\text{d}$;42 d Cs 累积浸出率为 0.077~0.162 cm,42 d F 累积浸

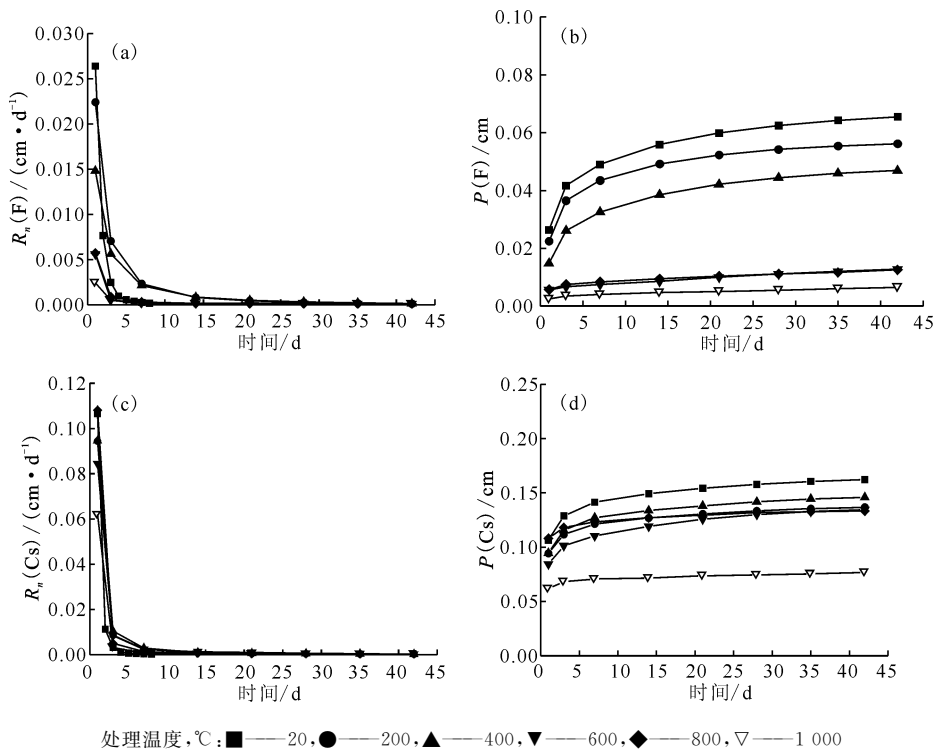


图 7 F(a,b)和 Cs(c,d)的浸出率与 42 d 累积浸出率

Fig. 7 Leaching rate and 42 d cumulative leaching rate of F(a, b) and Cs(c, d)

出率为0.006~0.065 cm。由图 8可知:90 °C 的浸出条件下,磷酸盐水合陶瓷固化体的多孔结构导致 Cs 浸出明显,处理温度低于 600 °C 时固化体 Cs 的浸出质量分数达到约 80%,且变化较小,温度继续升高至 1 000 °C,Cs 的浸出质量分数降低至 50%,推测 $Mg(K,Cs)PO_4 \cdot 6H_2O$ 及 $Mg(K,Cs)PO_4$ 中的 Cs 在 90 °C 时容易被浸出^[18,21],而高温处理的固化体形成致密的陶瓷框架,其物

理阻碍导致 Cs 浸出质量分数降低。600~1 000 °C 高温条件下 F 参与了新矿相及其中间产物的生成反应,使其浸出质量分数大幅减小,由 38%(常温)降至 5%(1 000 °C)。综上,800~1 000 °C 处理可以增加固化体对 Cs 和 F 的滞留能力。

3 结 论

研究了不同温度 (20、200、400、600、800、1 000 °C) 制备的放射性含氟浓缩液磷酸盐水合陶瓷固化体的性能,得到以下结论:

- (1) 当处理温度达到 800 °C 时,常温下未反应的 MgO 和硅酸镁、硼砂等进一步发生反应,生成 $Mg_7F_2(SiO_4)_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 $Mg_3B_2O_6$ 等新的矿相;
- (2) 随着处理温度升高,放射性含氟浓缩液磷酸盐水合陶瓷固化体抗压强度降低、孔隙率增大,新矿相生成后,固化体内部形成了光滑致密的网络框架,导致固化体抗压强度回升,孔隙率略有降低;
- (3) 放射性含氟浓缩液磷酸盐水合陶瓷固化体具有良好的抗浸出性能,800~1 000 °C 处理可以增加固化体对 Cs 和 F 的滞留能力,Cs 的浸出降低是固化体致密的陶瓷结构导致的,F 的浸出降低是由于参与了新矿相反应。

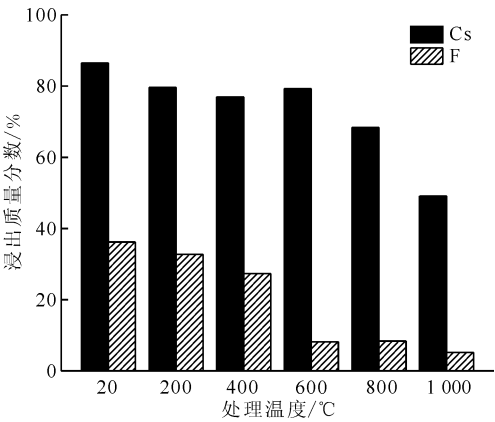


图 8 浸出 42 d 后磷酸盐水合陶瓷固化体的元素浸出质量分数

Fig. 8 42 d leaching mass fraction of elements in phosphate hydrate ceramics solidification

参考文献:

- [1] Sun Y P, Xia X B, Qiao Y B, et al. Properties of phosphate glass waste forms containing fluorides from a molten salt reactor[J]. Nucl Sci Tech, 2016, 27(3): 89-95.
- [2] Bykov G L, Ershov V A, Ershov B G. Radiolysis of the magnesium phosphate cement on γ -irradiation[J]. Constr Build Mater, 2020, 252(8): 119156.
- [3] 刘学阳,钱正华,乔延波,等.模拟放射性含氟废水水泥固化配方的研究[J].原子能科学技术,2016,50(11):1943-1948.
- [4] 钱正华,刘学阳,乔延波,等.掺合料对含氟放射性废水 MKPC 凝胶材料固化体性能的影响[J].原子能科学技术,2019,53(5):805-810.
- [5] Ma H Y, Xu B W. Potential to design magnesium potassium phosphate cement paste based on an optimal magnesia-to-phosphate ratio[J]. Mater Design, 2017, 111(3): 81-88.
- [6] Zhang X, Li G X, Niu M D, et al. Effect of calcium aluminate cement on water resistance and high-temperature resistance of magnesium-potassium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2018, 175(6): 768-776.
- [7] Yang Y Q, Liu J, Wang B M, et al. Properties of fly ash blended magnesium potassium phosphate cement cured in presence of sulfuric acid[J]. Constr Build Mater, 2020, 244(5): 118349.
- [8] Qian Z H, Liu X Y, Qiao Y B, et al. Effect of fluorine on stabilization/solidification of radioactive fluoride liquid waste in magnesium potassium phosphate cement[J]. J Radioanal Nucl Ch, 2019, 319(1): 393-399.
- [9] Aminul H M, Chen B. Research progresses on magnesium phosphate cement: a review[J]. Constr Build Mater, 2019, 211(6): 885-898.
- [10] 戴丰乐,汪宏涛,张时豪,等.磷酸镁水泥固化体中 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 浸出性能及迁移模型研究[J].核技术,2016,39(8):080501.
- [11] Wagh A S, Sayenko S Y, Shkuropatenko V A, et al. Experimental study on cesium immobilization in struvite structures[J]. J Hazard Mater, 2016, 302(1): 241-249.
- [12] Vinokurov S E, Kulikova S A, Krupskaya V V, et al. Investigation of the leaching behavior of components of the magnesium potassium phosphate matrix after high salt radioactive waste immobilization[J]. J Radioanal Nucl Ch, 2018, 315(3): 481-486.
- [13] Vinokurov S E, Kulyako Y M, Slyuntchev O M, et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices[J]. J Nucl Mater, 2009, 385(1): 189-192.
- [14] 傅明娇,杨海林,吴传明,等.温度对含模拟 α -高放核废液的磷酸镁水泥固化体性能的影响[J].材料导报 B,2017,31(12):86-90.
- [15] 桑培伦,谢华,苏伟,等.含 Cs、Sr、U 模拟核素的地质水泥固化体热稳定性研究[J].核技术,2018,41(2):020603.
- [16] Xu X Y, Lin X J, Pan X X, et al. Influence of silica fume on the setting time and mechanical properties of a new magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2020, 235(2): 117544.
- [17] Xu B W, Lothenbach B, Winnefeld F. Influence of wollastonite on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements[J]. Cement Concrete Res, 2020, 131(1): 106012.
- [18] Qian Z H, Yu B W, Zhou S, et al. Influence of silica fume on radioactive fluoride concentrate liquid waste solidified by magnesium potassium phosphate cement[J]. J Radioanal Nucl Ch, 2020, 324(4): 1013-1019.
- [19] 赖振宇,钱觉时,卢忠远,等.不同温度处理对磷酸镁水泥性能的影响[J].功能材料,2012,15(43):2065-2070.
- [20] 董伟明,卢忠远,李军,等.多孔磷酸盐水合陶瓷的制备及性能研究[J].武汉理工大学学报,2014,36(2):1-6.
- [21] 李玉香,全明,易发成,等.水泥固化体中 Cs^{+} 浸出行为研究[J].原子能科学技术,2011,45(3):282-287.