

高放核废料磷酸盐玻璃陶瓷固化研究进展

王辅¹, 廖其龙^{1,*}, 竹含真¹, 王元林¹, 向光华¹, 朱永昌²

1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024

摘要:磷酸盐玻璃陶瓷是固化“难溶”核废料的优异基材, 具有高的废料包容量和优异的稳定性, 因而, 磷酸盐玻璃陶瓷固化是高放核废料固化处理的重要研究方向之一。本文简要综述了高放核废料磷酸盐玻璃陶瓷固化体的类型、固化机理、固化体设计、稳定性及其制备, 并对其研究做了展望。其今后研究方向主要包括: (1) 磷酸盐玻璃固化体的中长期化学稳定性、蚀变规律和抗腐蚀机制的研究; 关注其物理性能、热稳定性和辐照稳定性; (2) 磷酸盐玻璃陶瓷固化体的简洁制备工艺技术及其工艺原理, 及其对设备和电极的侵蚀和寿命的影响。

关键词:核废料; 玻璃陶瓷固化; 磷酸盐玻璃陶瓷; 稳定性; 制备技术

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2021)06-0441-12

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2020060

Research Progress of Immobilization of High-Level Nuclear Waste by Using Phosphate Glass-Ceramics

WANG Fu¹, LIAO Qi-long^{1,*}, ZHU Han-zhen¹, WANG Yuan-lin¹,
XIANG Guang-hua¹, ZHU Yong-chang²

1. State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China

Abstract: Phosphate based glass-ceramic, having high waste loading and excellent chemical durability, is an excellent matrix for immobilizing “insoluble” nuclear waste. Therefore, immobilization of high-level nuclear waste by using phosphate based glass-ceramics is one of the important methods. In this paper, the types of phosphate glass-ceramic wasteforms, mechanism of immobilization, design and stability of phosphate based glass-ceramic wasteforms and their preparation methods were briefly summarized. Moreover, their research trends were prospected. The main research trends include: (1) the medium- and long-term chemical durability, corrosion laws and corrosion mechanism, and the physical properties, irradiation resistance and thermal stability of phosphate glass-ceramic wasteforms; (2) the

收稿日期: 2020-06-24; 修订日期: 2020-12-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51702268); 国家国防科技工业局资助项目(2017-1407); 西南科技大学资助项目(18fksy0212)

* 通信联系人: 廖其龙

simple preparation technologies for synthesizing phosphate glass-ceramic wasteforms and their principles, and their influence on the erosion and life span of equipment and electrodes.

Key words: nuclear waste; glass-ceramic wasteforms; phosphate glass-ceramics; stability; preparation technology

“能源与环境”问题是人类长期面临的共同问题。核能是一种高效且清洁的能源。如今,核能发电是解决能源供需矛盾、维持经济可持续发展等问题的重要途径之一,也是我国优化能源结构、保障能源安全和实现节能减排的重要措施之一。然而,核燃料循环不可避免要产生放射性核废料,尤其是高水平放射性核废料(以下简称“高放核废料”),其具有半衰期长、生物毒性大等特点,是另一种潜在环境污染问题。当前,高放核废料的安全处理与处置,已成为制约核工业可持续发展的因素之一。

对高放核废料的安全处理与处置,目前国际上普遍接受的方案是固化处理(如:玻璃固化),再深地质处置^[1]。其中直接与放射性元素接触的固化处理是关键环节,该过程将核废料“禁锢”于稳定基材,形成固化体以阻止核素迁移。由于高放核废料的组分复杂,且不同类型高放核废料组分差异大,难以采用一种基材固化所有类型的高放核废料。因而,各国根据其组分特点,开发了不同的固化基材^[1]。其中,我国及部分国家(如:俄罗斯)现有的大量高放核废料的组分中硫酸盐、钠或/和钼、重金属及稀土(如:钷、铈)等元素含量较

高^[2-3]。这类高放核废料在玻璃中的“溶解度”低,采用技术成熟的玻璃固化很难同时满足废料包容量高和固化体稳定性好^[1]。近年来,磷酸盐玻璃陶瓷固化在处理这类“难溶”高放核废料方面取得了一定的进展。本文在阐述磷酸盐玻璃陶瓷固化体类型、固化机理、固化体设计、稳定性及其制备的基础上,综述了磷酸盐玻璃陶瓷固化近年来的研究进展,并对其今后的研究方向做了展望。

1 磷酸盐玻璃陶瓷固化体

1.1 磷酸盐玻璃陶瓷固化体的主要类型

高放核废料磷酸盐玻璃陶瓷固化体的主要类型列于表1。磷酸盐玻璃陶瓷固化体的陶瓷相一般为磷酸盐晶相(如:独居石^[2,4-7]、磷酸锆钠^[1,4,8-9]、磷灰石^[1,4,10-11]),玻璃相常用磷酸盐玻璃,其中铁磷基玻璃最多^[3-14]。这些磷酸盐晶相结构非常稳定,是稳定的重金属元素和核素的宿主相^[1,4]。铁基和铝基磷酸盐玻璃结构和稳定性好,且对高放核废料中“难溶”元素(如:硫、钼等)有较好的包容量^[15-16]。因而,形成的磷酸盐玻璃陶瓷固化体综合性能好,具有包容元素种类多且包容量大等特点,是具有潜在应用的磷酸盐玻璃陶瓷固化体^[2,4-10]。

表1 磷酸盐玻璃陶瓷固化体主要类型

Table 1 Main types of phosphate based glass-ceramic wasteforms

玻璃陶瓷固化体类型	主晶相	玻璃相	固化元(核)素
独居石-铁磷玻璃陶瓷固化体 ^[2,4-7]	独居石微晶相	铁磷基玻璃或铁硼磷基玻璃	U、Pu等锕系元素
磷酸锆钠-铁磷玻璃陶瓷固化体 ^[1,4,8-9]	磷酸锆钠族晶相	铁硼磷基玻璃	锕系、重金属等
磷灰石-铁磷玻璃陶瓷固化体 ^[1,4,10-11]	磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, (X=F, Cl, OH)	铁磷基玻璃	锕系元素、富Sr废物
$\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -钠铝磷玻璃陶瓷固化体 ^[12]	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	铝磷基玻璃	富氟化物型高放废物
铁铝磷酸盐基玻璃陶瓷固化体 ^[13]	$\text{Fe}_2\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	铁铝磷基玻璃	富氟化物型高放废物
$\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ -铁磷玻璃陶瓷固化体 ^[14]	$\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	铁磷基玻璃	U^{4+} , Cs^+

1.2 磷酸盐玻璃陶瓷固化机理

如前所述,磷酸盐玻璃陶瓷固化体通常以磷酸盐玻璃为玻璃相,磷酸盐晶相为陶瓷相。通常,重金属(如:锆^[17])和稀土元素或核素(如:钷^[18-19]、铈^[20-21]、钷^[20,22-23]、镧^[24-25]、钷^[26]等元素^[27])

在磷酸盐玻璃中的有限“溶解度”是限制磷酸盐玻璃固化体的核废料包容量的主要因素。研究显示,这些元素在加入量超过其在玻璃中的“溶解度”后,易于形成稳定的磷酸盐晶相,且这些元素富集于形成的晶相中^[17-26]。在制备磷酸盐玻璃陶瓷时,

这些低“溶解度”元素通常也是良好的晶核形成剂^[28-30]。根据这个特点,磷酸盐玻璃陶瓷固化高放核废料的机理一般为:超过磷酸盐玻璃陶瓷固化体中玻璃相的“溶解度”的元(核)素通常富集于稳定的陶瓷相中,在玻璃相“溶解度”范围内的重金属元素、稀土元素和核废料中的其他元素均匀分散“禁锢”于玻璃相中^[28,31-32],其固化机理示于图1。

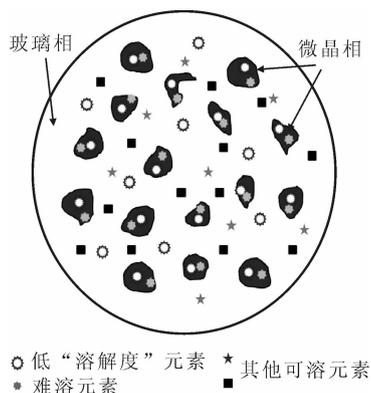


图1 磷酸盐玻璃陶瓷固化高放核废料示意图

Fig.1 Schematic for immobilization of HLW by using glass-ceramics

磷酸盐玻璃具有近程有序、远程无序的非晶态结构,“溶解”于玻璃相的元素与玻璃组分形成化学键结合进入玻璃结构中,实现元素的原子尺度“禁锢”,阻止其向环境迁移。如:高放核废料中高价离子(如: Al^{3+} 、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 等)的作用可与P相似,作为玻璃网络形成离子,进入玻璃网络结构,增强玻璃相的稳定性;低价的碱金属离子和碱土金属离子(如: Na^+ 、 Ca^{2+} 等)可填充玻璃结构网络间隙,同时起着电价补偿的作用^[1]。部分“溶解”于玻璃相的稀土金属离子和重金属离子的作用也与低价金属离子作用相似,起填充玻璃网络间隙和电价补偿的作用^[7,18,21,25]。富集于陶瓷相中的元素通常进入微晶相晶格,成为晶相的组成部分,稳定性更高^[28]。磷酸盐玻璃陶瓷固化体以这种方式实现了对高放核废料中所有元素的原子尺度固化。此外,玻璃陶瓷固化体中微晶相通常被玻璃相完全包围,对富核素的晶相提供第二屏障,可进一步阻止核素进入生物圈^[22,28,32-33]。

1.3 磷酸盐玻璃陶瓷固化体设计

玻璃陶瓷固化体的设计需兼顾核废料包容量、工艺可行性、固化体稳定性各项性能指

标^[34-35],如图2所示。高放核废料包容量方面,需考虑玻璃相对核废料组分(如: Na 、 Cr 、 Ce 、 Pu 、 Mo 、 Nd ……)的“溶解度”以及玻璃陶瓷固化体的最大核废料承载能力等;工艺可行性方面,需考虑工艺操作的简洁性、最高制备温度、晶核剂及相关添加剂对工艺参数的影响等;固化体稳定性方面,需考虑玻璃相与陶瓷相之间物理化学性质的匹配性、化学稳定性、热稳定性、辐照稳定性、机械稳定性以及相关的物理性能等以满足深地质处置要求^[1]。

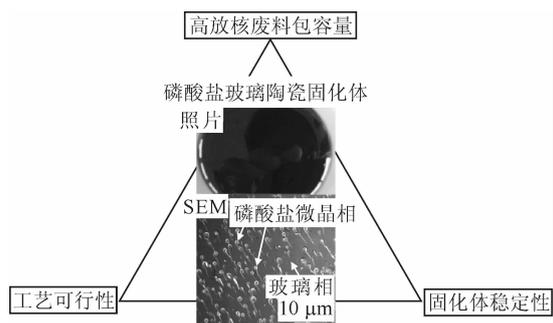


图2 磷酸盐玻璃陶瓷固化体设计需考虑的关键因素

Fig.2 Key factors need to be considered for formulation of phosphate based glass-ceramic wasteforms

目前,磷酸盐玻璃陶瓷固化体的设计更多考虑的是高放核废料包容量和固化体稳定性,在工艺方面兼顾相对较少。磷酸盐玻璃陶瓷固化体的设计需综合考虑以下原则:(1)根据材料结构内各部分内能差越小、材料结构越稳定的原则,当基础玻璃为磷酸盐玻璃时,其陶瓷相多设计为磷酸盐晶相^[22,28,31];(2)根据高放核废料的组成特点,设计不同的磷酸盐陶瓷相,同时考虑陶瓷相的形成或析出对基础玻璃性能的影响;如高放核废料中稀土元素含量较高,其陶瓷相可设计为独居石晶相^[2,28,32];当高放废物中碱金属含量较高时,可将陶瓷相设计为磷酸铝钠晶相^[4,8-9,36];(3)磷酸盐玻璃陶瓷固化体组分设计时,应考虑制备过程出现的气体、熔体等对设备和电极的腐蚀性,以便其工业化应用^[4,15];(4)在工艺上,由于高放核废料中存在易挥发元素,其熔制(热处理)温度不宜超过 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$,且由于放射性的特殊性,工艺应尽可能简洁,利于远程操控^[1];(5)最终固化体的各项性能指标应满足深地质处置的要求^[1]。

1.4 磷酸盐玻璃陶瓷固化体中微晶相控制

磷酸盐玻璃陶瓷固化体的微晶相主要通过成分

调整和工艺优化两方面来控制^[1-2,6-9,11,21,26,28,36-37]。当制备工艺采用析晶法或“高温加热-冷却”法时,在成分上,通常根据高放核废料的组分特点,结合废料中部分组分在磷酸盐玻璃中的“溶解度”来设计微晶相种类。研究表明,当铁磷基配合料中含有钆时,易于形成微晶相为焦磷酸钆的磷酸盐玻璃陶瓷固化体^[26];当用铁磷基玻璃固化钆、铈、钷、镧等稀土元素或含这些稀土元素高的核废料时,易于获得微晶相为独居石的磷酸盐玻璃陶瓷固化体^[2,20-22,24,28]。当组分富含氟、氯元素时,可形成磷灰石类磷酸盐玻璃陶瓷固化体^[1,4,10-12]。另外,硼元素对部分焦磷酸盐类玻璃陶瓷固化体的微晶相影响较大。如:当铁磷基玻璃配合料中含有钆元素但无硼元素时,只能获得微晶相为焦磷酸钆的磷酸盐玻璃陶瓷固化体,随着硼元素的加入,正磷酸盐的微晶相逐渐增多,当氧化硼的加入量大于10%(摩尔分数)后,所有焦磷酸盐晶相全部转化成了正磷酸盐晶相,获得了稳定性更高的微晶相为磷酸钆钠的玻璃陶瓷固化体^[9,36]。此外,温度对磷酸盐玻璃陶瓷固化体的微晶相种类和含量影响也较大。如:在铈摩尔分数为12%~16%的铁硼磷配合料中,在1150℃以下只能获得 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 和 CePO_4 的复合微晶相玻璃陶瓷固化体,而在1180℃以上时可获得微晶相为单一独居石 CePO_4 的玻璃陶瓷固化体,且随着温度继续增加,独居石微晶相的含量降低^[37]。

针对需要较高加热温度的配合料,除了成分调整外,还需匹配合适的工艺以降低合成温度,同时达到控制微晶相的目的^[2,6,30,32,38]。如:针对高模拟核废料含量的配合料,可以采用烧结法获得稳定的磷酸盐晶相。王辅等^[32]采用烧结法,以钛铁磷为基础玻璃,与50%(质量分数)的某模拟高放核废料球磨混合,然后成型、烧结获得了主晶相为独居石的稳定磷酸盐玻璃陶瓷固化体。此外,还可以通过成分和工艺控制,获得稳定的复合磷酸盐玻璃陶瓷。廖其龙等^[38]通过控制配合料中钆、铈和钠元素的量,经球磨、成型后烧结,获得了稳定的独居石和磷酸钆钠的复合微晶相磷酸盐玻璃陶瓷固化体。

1.5 磷酸盐玻璃陶瓷固化体稳定性

由于废物中长寿命核素的半衰期可从数千年到上万年不等,因而固化体需具备优异的中长期稳定性,尤其是化学稳定性^[1]。而实验室无法实现这么持久的稳定性试验,因此,需加强对固化体

侵蚀机制和元素浸出机理的认识,提高对含高放核废料固化体安全性的预测与评价^[39-41]。磷酸盐玻璃陶瓷固化体中磷酸盐陶瓷相的稳定性优异,且磷酸盐陶瓷相与磷酸盐玻璃相的匹配性较好,对稳定性影响较大的是玻璃相及其两相界面区的稳定性。研究显示,当磷酸盐玻璃中氧与玻璃形成体离子的摩尔比大于等于3.5时,玻璃网络结构基团以抗水性优异的焦磷酸盐和正磷酸盐基团为主,其他磷酸盐基团(如:偏磷酸盐基团)含量较少,使磷酸盐玻璃具有较好的稳定性^[1,42-43]。

针对合成的磷酸盐玻璃陶瓷固化体化学稳定性的研究,目前通常采用静态浸泡(MCC)和产品一致性测试(PCT)加速试验评估其短期化学稳定性^[2,6,8,28,32,36,44]。文献^[7,9,22,24,28,32,36]采用MCC法和PCT法测试了多种磷酸盐玻璃陶瓷固化体的化学稳定性,表明以稳定磷酸盐晶相为陶瓷相和铁磷基玻璃为玻璃相的磷酸盐玻璃陶瓷固化体短期化学稳定性优异。Stefanovsky等^[34]也采用类似这两种方法评估了磷酸盐玻璃陶瓷固化体的化学稳定性。潘社奇等^[44]采用PCT法测试了以独居石为主晶相的磷酸盐玻璃陶瓷固化体中主要元素(如:Fe、P、Ce)的归一化浸出率。

值得注意的是,固化体的长期化学稳定性至今仍缺乏可信的数学模型预测,因而针对固化体的蚀变机制的基础研究,是近年来高放核废料固化处理的研究重点之一^[39,45]。众所周知,与硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体一样^[46-47],磷酸盐玻璃陶瓷固化体中,陶瓷相与玻璃相的相界面是一种缺陷,微晶相的存在使玻璃陶瓷固化体的抗侵蚀机制和蚀变规律将更加复杂。此外,固化体最终被埋到深地层中(至少500m深),其除承受长期压力外,在核衰变热作用下,最初温度可达数百度^[1,48],且地下环境潮湿,因而固化体的稳定性将受到严峻挑战。因此,需加强对磷酸盐玻璃陶瓷固化体的中长期化学稳定性、抗侵蚀机制和蚀变规律的研究,这对磷酸盐玻璃陶瓷固化体的中长期化学稳定性评估的可信数学模型建立具有重要意义。

在热稳定性方面,硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体较磷酸盐玻璃固化体好^[1],且微晶相的存在通常会进一步降低磷酸盐玻璃陶瓷固化体中玻璃相的热稳定性和抗析晶能力^[49-51],这是在设计磷酸盐玻璃陶瓷固化体时应考虑的另一面。此外,针

对磷酸盐玻璃陶瓷固化体的物理性能、机械稳定性和辐照稳定性的研究还鲜见报道。

2 磷酸盐玻璃陶瓷固化体的制备工艺

2.1 析晶法(熔融法)

析晶法(熔融法)是首先用熔融-淬冷法制备出含高放核废料的磷酸盐玻璃固化体,再在成核温度下核化,然后在析晶温度下保温一段时间晶化,以析出目标磷酸盐微晶相,获得磷酸盐玻璃陶瓷固化体^[52-55]。Moguš-Milanković等^[53]通过此方法制备了铁磷酸盐基础玻璃陶瓷,并研究了其结构及微晶相的形成。王睿等^[54]采用高温熔融法得到磷酸盐玻璃后,历经核化和晶化阶段制备出了主晶相为 $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ 和 $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ 的磷酸盐玻璃陶瓷固化体。Karabulut等^[55]采用该法制备了含有多种磷酸盐陶瓷相的玻璃陶瓷固化体。

2.2 烧结法

烧结法是先由熔融-淬冷法制备出磷酸盐基础玻璃,并将其研磨成合适粒径的玻璃粉末,然后与核废料或模拟核素氧化物粉末混合均匀,在一定成型压力下成型,再加热烧结形成磷酸盐玻璃陶瓷固化体。廖其龙^[6]、秦红梅等^[56]采用此方法制备了以独居石为主晶相的磷酸盐玻璃陶瓷固化体。王红^[57]采用此方法制备了主晶相为磷酸锆钠的磷酸盐玻璃陶瓷固化体。文献[2,58]首先将偏磷酸镧玻璃前驱体在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧,再在 $1\ 230\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 45 min 获得基础玻璃,研磨成粉末后与模拟高放废料混合,加入 1% (质量分数)的甲基纤维素为粘结剂,在 25 MPa 下成型,将成型物在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 4 h ,获得了独居石-磷酸盐玻璃陶瓷固化体。潘社奇等^[59]将模拟高放核废料与铁磷基础玻璃混合均匀,在 20 MPa 下成型获得块状胚体,然后在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 后,将块状胚体破碎,过 140 目筛,再混以一定量的粘结剂在 30 MPa 下成型,将成型物在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 5 h ,然后在设定温度下煅烧 $2\sim 3\text{ h}$,获得独居石-铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体。向光华^[60]采用烧结法也成功合成了主晶相为独居石-磷灰石的稳定磷酸盐玻璃陶瓷固化体。王辅等^[32]采用烧结法制备了核废料包容量为 50% (质量分数)的磷酸盐玻璃陶瓷固化体,其主晶相为独居石,其制备工艺流程示于图3。廖其龙、廖春娟等^[6,61]采用烧结法制备了主晶相为独居石的磷酸盐玻璃陶瓷固化体,并研究了铁磷比和氧化铝对烧结法制备磷酸盐玻

璃陶瓷固化体结构和性能的影响。烧结法制备磷酸盐玻璃陶瓷固化体,在烧结的过程中,一般都伴随着化学反应而形成磷酸盐晶相。

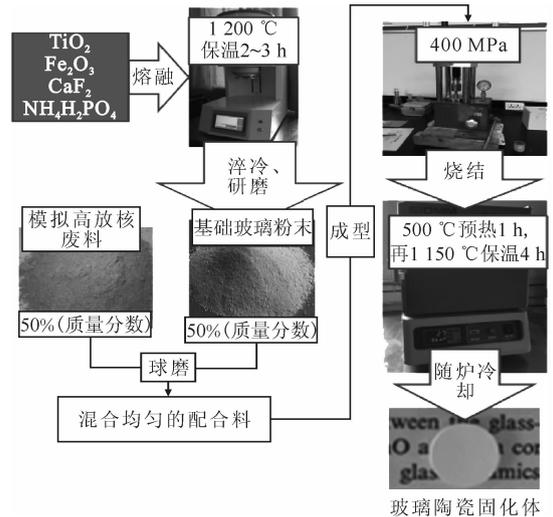


图3 烧结法制备磷酸盐玻璃陶瓷固化体的一般工艺流程(以主晶相为独居石的某铁磷玻璃陶瓷固化体为例)^[32]

Fig. 3 General schematic of sintering technology for synthesizing phosphate based glass-ceramic wasteforms(taking preparation of phosphate glass-ceramic wasteform containing monazite as example)^[32]

2.3 “熔融-缓冷”法

“熔融-缓冷”法是在高温下获得含高放核废料的磷酸盐玻璃固化体熔体,然后以一定的冷却速率缓慢冷却以析出目标磷酸盐微晶相,获得磷酸盐玻璃陶瓷固化体,其一般工艺流程示于图4。Stefanovsky等^[34]首先将各原料混合均匀,再在 $1\ 000\sim 1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 1 h ,然后在 $16\sim 18\text{ h}$ 内降到常温,获得了以独居石为主晶相的铁磷和铝磷酸盐玻璃陶瓷固化体,用于固化镧系和铀系元素。采用“熔融-缓冷”的方法可制备出核废料包容量为 20% (质量分数)且抗侵蚀性良好的独居石-钠铝铁磷玻璃陶瓷固化体^[62]。邓焱等^[7,63]将含模拟元素铈的铁磷酸盐玻璃配合料在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融 3 h ,然后以 $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至常温,获得了以独居石为主晶相的铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体。该方法合成工艺简洁,然而获得的玻璃陶瓷固化体通常陶瓷相物相种类较多,难以准确获得单一微晶相的玻璃陶瓷固化体^[7,64],为更好地合成设计主晶相的玻璃陶瓷固

化体,需进一步研究其微晶相形成机制及其工艺原理。

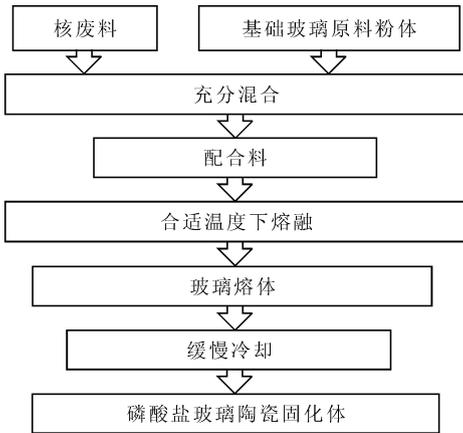


图4 “熔融-缓冷”法制备磷酸盐玻璃陶瓷固化体的一般工艺流程

Fig. 4 General schematic of “melt-slow cooling” technology for synthesizing phosphate based glass-ceramic wasteforms

2.4 “高温加热-冷却”法

“高温加热-冷却”法是将磷酸盐基础玻璃原料与核废料混合均匀,在低于配合料完全熔融的温度下保温一段时间,获得磷酸盐微晶相和基础玻璃熔体的均匀混合物,然后急冷形成磷酸盐玻

璃陶瓷固化体^[28,36-37,65-66]。该方法利用模拟核素或重金属元素含量超过磷酸盐玻璃熔体“溶解度”后,通常富集自发形成稳定的磷酸盐晶相,获得磷酸盐微晶相和磷酸盐玻璃熔体的均匀混合物,且这些稳定的微晶相被磷酸盐玻璃熔体完全包围,混合物具有较低的粘度,可浇注,然后急冷制备出磷酸盐玻璃陶瓷固化体^[28,36-37,65]。对该工艺合成独居石-铁磷基玻璃陶瓷固化体的形成过程研究表明,配合料在加热时首先高温反应生成稳定磷酸盐微晶相(如:磷酸铁、独居石磷酸盐)与玻璃熔体的均匀混合物,组分和高温工艺参数(如:加热温度、保温时间)的合理性是能否获得或能获得哪种晶相的玻璃陶瓷固化体的关键,其形成过程示于图5^[65]。

研究显示,虽铁磷基玻璃对高放核废料中部分重金属元素和稀土元素的“溶解度”有限(如:Zr,摩尔分数 $x \approx 6\%$ ^[17];La, $x \approx 8\%$ ^[24-25];Ce, $x \approx 9\%$ ^[21];Gd, $x \approx 8\%$ ^[22-23];Nd, $x \approx 8\%$ ^[18];Cr₂O₃,质量分数 $w \approx 1.5\%$ ^[67]),但与基于硼硅酸盐玻璃的固化不同(某组分超过硼硅酸盐玻璃的“溶解度”后,造成的分相往往使硼硅酸盐固化体性能急剧降低^[1]),铁磷酸盐玻璃在这些元素含量超过其“溶解度”后,通常富集自发生成稳定的磷酸盐微晶相^[17-26,28]。因而,形成稳定磷酸盐微晶相与玻

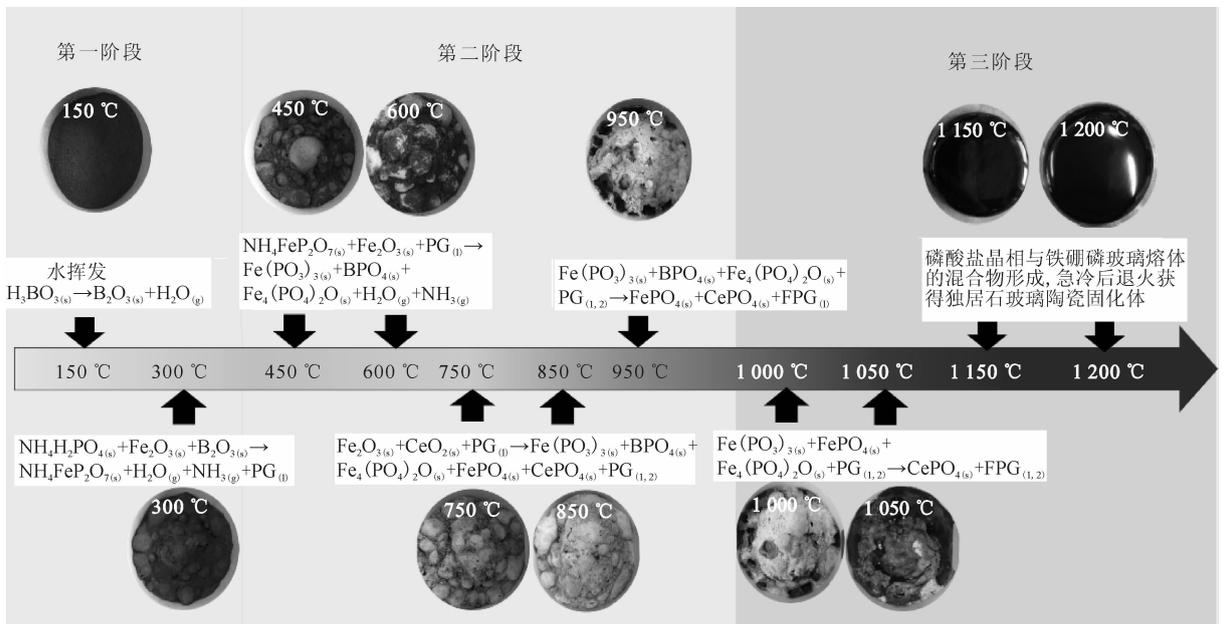


图5 “高温加热-冷却”法制备独居石-铁磷基玻璃陶瓷固化体的形成过程^[65]

Fig. 5 Formation process of monazite-iron phosphate based glass-ceramic wasteforms during “high temperature heating and cooling” preparation^[65]

璃熔体的均匀混合物,然后浇注、急冷可获得稳定磷酸盐玻璃陶瓷固化体。王辅、廖其龙等^[21]在硼掺杂的铁磷玻璃中加入 $x > 9\%$ 的 CeO_2 , Ce 元素富集于自发形成的 CePO_4 晶相中,在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下保温 2 h,然后浇注、急冷获得了性能良好的独居石-铁磷玻璃陶瓷固化体;Karabulut 等^[26]在铁磷玻璃组分中加入 $x > 2\%$ 的铪(Hf)后, Hf 富集于玻璃熔体中形成的 HfP_2O_7 微晶相,淬冷后获得 HfP_2O_7 -铁磷玻璃陶瓷固化体;当 Gd_2O_3 和 La_2O_3 在铁硼磷玻璃组分中的 $x > 6\%$ 后,可采用“高温加热-冷却”法分别获得独居石型 GdPO_4 和 LaPO_4 微晶相-铁硼磷玻璃陶瓷固化体^[22-25];在铁硼磷玻璃组分中,当 $x(\text{Na}) = 20\%$ 、 $x(\text{Zr}) > 8\%$ 后,其配料于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下保温 2 h,可获得稳定的磷酸锆钠(NZP)微晶相与铁硼磷玻璃熔体的均匀混合物,再浇注、急冷可制备出 NZP-铁硼磷玻璃陶瓷固化体^[8-9,36]。Sun 等^[68]采用“高温加热-冷却”法,在钠铝磷酸盐玻璃组分中加入 $x > 20\%$ 的氟化物,获得了主晶相为独居石(Sm 、 Ce 、 Zr) PO_4 的磷酸盐玻璃陶瓷固化体。

这些研究也表明,通过此方法合成的磷酸盐玻璃陶瓷固化体,与同组分的玻璃固化体比较,其元素包容量至少可以提高 50% ^[21,26,28,36]。如:文献^[17-26,28,66]采用此方法固化我国某些高放核废料及其部分组分,与同组分的磷酸盐玻璃固化体相比,通过此方法获得的磷酸盐玻璃陶瓷固

化体的废料包容量提高了至少 50% (质量分数)。此外,在基础玻璃组分中加入玻璃形成能力强的氧化硼,可提高磷酸盐玻璃陶瓷固化体中玻璃相的热稳定性^[28,36]。

2.5 其他方法

磷酸盐玻璃陶瓷固化体还可以采用其他方法制备,如:溶胶-凝胶法、湿化学法、热压烧结法等。姜伟等^[69]先将原料按一定摩尔比在水中混合均匀,以羟基磷灰石为前驱体,用氨水调节 pH 值,乙醇为稀释剂制备出前驱体粉末,再经干燥、高温煅烧的溶胶-凝胶过程制备了磷酸盐玻璃陶瓷固化体。Asuvathraman 等^[70]采用湿化学法制备了核废料包容量为 20% (质量分数)的独居石-磷酸盐玻璃陶瓷固化体。具体过程为:将高放废液与磷酸二氢铵溶液混合,加入氨水并搅拌形成类凝胶,在 $70\ ^\circ\text{C}$ 下干燥,然后在 $300\ ^\circ\text{C}$ 下加热获得纳米晶粒的前驱物粉末,再在 $950\ ^\circ\text{C}$ 空气中加热获得固化体前驱体。最后,将固化体前驱体与铁磷酸盐玻璃粉末按一定比例混合,成球后于 $950\ ^\circ\text{C}$ 保温一段时间急冷获得固化体。Michie 等^[71]将高放核废料与钠铝磷基础玻璃粉末按 $75:25$ (质量比)的比例混合,在 $125\ \text{MPa}$ 下成型后,采用热压烧结的方法制备了主晶相为磷灰石的磷酸盐玻璃陶瓷固化体。与常规烧结方法比较,热压烧结在更低的温度下可获得高的致密度。磷酸盐玻璃陶瓷固化体常见的制备方法列于表 2。

表 2 磷酸盐玻璃陶瓷固化体的常见制备方法比较

Table 2 Comparison of different types of common preparation methods for synthesizing phosphate based glass-ceramic wasteforms

制备方法	工序	远程操控性	控制微晶相	理论基础
析晶法(熔融法)	较复杂	中等	容易	成熟
烧结法	较复杂	中等	容易	成熟
“熔融-缓冷”法	简洁	容易	难	不成熟
“高温加热-冷却”法	简洁	容易	容易	不成熟
溶胶-凝胶法	繁琐	难	容易	-
湿化学法	繁琐	难	容易	-
热压烧结法	复杂	难	容易	-

3 核废料磷酸盐玻璃陶瓷固化展望

如今,玻璃陶瓷固化已可定义为通过成分和工艺控制,在玻璃固化体中形成稳定微晶相,将长

寿命核素或“难溶”组分固化进入稳定性更高的微晶晶格,核废料中的剩余组分“溶解”于玻璃相,形成由稳定微晶相和玻璃相均一镶嵌的密实的玻璃陶瓷固化体,再进行深地质处置^[1]。这种固化技

术能将核废料的所有组分“一次性”完全固化处理,且玻璃相可为微晶相提供二次屏障,是提高废料包容量和固化体稳定性的较理想的固化处理技术。此外,玻璃陶瓷固化体的热稳定性和机械稳定性通常优于玻璃固化体,更能满足搬运和处置过程中对固化体机械性能的要求,该固化技术有效结合了陶瓷固化与玻璃固化的优点,已发展成一种先进的固化处理技术,成为高放核废料固化处理的重要发展方向之一,用于处理含“难溶”组分的高放废物^[33]。

研究表明,限制高放核废料在基于硅氧四面体和硼氧多面体网络结构的硼硅酸盐玻璃中包容量的关键因素之一是核废料中硫、钼等元素的“溶解度”^[1,15,72-73],这些元素在硼硅酸盐玻璃中“溶解度”低而易形成“黄相”而降低固化体的稳定性,进而不能获得稳定的硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体。尽管通过形成硫酸钡、钼酸钙微晶相可以提高硫、钼元素的包容量,但获得的含硫酸钡、钼酸钙晶相的硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体稳定性需进一步提高^[45,73-75]。当硫、钼等元素含量较少时,硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体的微晶相一般为钙钛锆石、烧绿石、钛锆钽矿、碱硬锰矿、钙钛矿等^[1,33,76]。由于这些物相在硼硅酸盐玻璃中的形成条件较苛刻,且合成温度高,因此,通常硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体的制备较磷酸盐玻璃陶瓷固化体难,且晶相不易控制^[45,73-74]。而核废料中硫、钼等元素在基于磷氧四面体网络结构的磷酸盐玻璃中的“溶解度”较高^[1,16],核废料中的稀土元素或高价金属元素在磷酸盐玻璃中的有限“溶解度”使其成为良好的晶核形成剂^[4,18,21-22,26-27,53,77],易于获得稳定的磷酸盐微晶相,同时达到固化核废料中该组分的目的。

如前所述,铁磷基玻璃的稳定性较好,很多磷酸盐物相(如:独居石、磷酸锆钠、磷灰石)都非常稳定^[1,4,34],是放射性元素的宿主相^[1,4]。尤其是独居石,可固溶核素达40余种,且高放核废料中的“难溶”组分易于在这些稳定磷酸盐晶相中富集^[78-80]。根据这些特点,可以通过成分设计和工艺调整,使长寿命的核素或“难溶”组分富集固化于磷酸盐玻璃陶瓷固化体结构中的微晶相晶格,其它组分“溶解”于磷酸盐玻璃相,实现高放核废料中所有组分“一次性”有效“禁锢”于磷酸盐玻璃陶瓷固化体结构中。虽磷酸盐玻璃陶瓷固化体具有良好的稳定性和很好的应用潜力,但要实现工业化应用,还需进一步深入研究。在稳定性研究

方面,需进一步加强磷酸盐玻璃陶瓷固化体的中长期化学稳定性、抗侵蚀机制和蚀变规律的研究,建立可信的数学模型预测其中长期化学稳定性^[1,81]。此外,还应加强关注磷酸盐玻璃陶瓷固化体的物理性能、热稳定性和辐照稳定性,尤其是微晶相及其两相界面区特性对该玻璃陶瓷固化体稳定性的影响规律。再者,玻璃陶瓷固化体需存储,以便进行深地质处置,存储容器壁与磷酸盐玻璃陶瓷固化体直接接触,其接触界面对该玻璃陶瓷固化体稳定性的影响在工程化应用前也应该做相关研究。

在工艺方面,虽析晶法和烧结法是制备玻璃陶瓷的常用方法,有较成熟的理论基础和实践应用,但这两种方法应用在玻璃陶瓷固化方面,步骤相对目前技术成熟的玻璃固化技术较为复杂,不容易实现高放核废料磷酸盐玻璃陶瓷固化处理需要的远程操控。其他如溶胶-凝胶法和湿化学法步骤较多,过程更为繁琐,且工艺参数需精确控制,因而不利于高放核废料磷酸盐玻璃陶瓷固化的工程化应用。“熔融-缓冷”和“高温加热-冷却”法在工序上,与技术成熟的玻璃固化类似,简洁实用。尤其是“高温加热-冷却”法,与传统“熔融-冷却”法制备玻璃固化体的工艺技术一样,极具工程应用潜力,其一般工艺流程示于图6。Hsu等^[82]在同一磷酸盐基固化体配方上,采用“熔融-缓冷”和“高温加热-冷却”法制备出了主晶相为独居石和焦磷酸锆的铁磷玻璃陶瓷固化体,其稳定性良

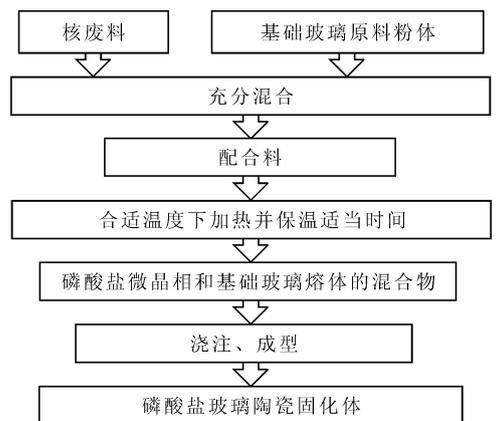


图6 “高温加热-冷却”法制备磷酸盐玻璃陶瓷固化体的一般工艺流程^[28]

Fig. 6 General schematic of “high temperature heating and cooling” technology for synthesizing phosphate based glass-ceramic wasteforms^[28]

好,对富含钼的高放核废料的包容量为40%(质量分数)。结果表明:两种方法仅微晶相的含量有所不同,相对来说,“熔融-缓冷”法获得的磷酸盐玻璃陶瓷固化体的结构中微晶相含量较高,但需通过调整玻璃相组分进一步提高其化学稳定性。

总之,磷酸盐玻璃陶瓷固化体综合性能优异,“熔融-缓冷”和“高温加热-冷却”法合成磷酸盐玻璃陶瓷固化体的制备技术简洁实用,是一种具有工程化应用潜力的玻璃陶瓷固化处理技术。且“熔融-缓冷”和“高温加热-冷却”法还可以用来合成某些硼硅酸盐基玻璃陶瓷固化体^[83-84]。如:竹含真等^[83]采用“高温加热-冷却”法制备了稳定性较好的钙钛锆石-钠硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体;吴康明等^[84]采用类似“熔融-缓冷”的方法制备了综合性能良好的烧绿石-硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体;美国萨凡纳河国家实验室^[64]和太平洋西北国家实验室^[85]采用类似“熔融-缓冷”和“高温加热-冷却”的方法,在冷坩埚感应熔炉中制备硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体,取得了不错的效果。这些研究结果也表明“熔融-缓冷”和“高温加热-冷却”法是一种具有工程化应用潜力的玻璃陶瓷固化制备技术。然而,其制备工艺原理,如:微晶相的形成机制、磷酸盐微晶相在玻璃熔体中的溶解特性及其随温度和基础玻璃组分变化的规律、磷酸盐微晶相进入玻璃结构的嵌入机制等目前尚不清楚,需进一步深入研究。此外,还应关注磷酸盐玻璃陶瓷固化体制备过程中对设备和电极的侵蚀规律、电导率等^[4,86-87],旨为该玻璃陶瓷固化技术的工程化应用提供可靠的理论依据和生产指导。

4 结 论

磷酸盐玻璃陶瓷固化兼具玻璃固化和陶瓷固化的优点,将成为一种高效的固化技术,用于处理某些“难溶”组分的高放核废料。但这项技术还处于研发阶段,要产业化还需进一步深入研究。其中对磷酸盐玻璃陶瓷固化体的结构、核废料固化机理、稳定性、腐蚀机理、物理性能等的研究,以及与之匹配的简洁制备工艺技术,如:“熔融-缓冷”和“高温加热-冷却”制备工艺,及其工艺原理的基础研究是未来磷酸盐玻璃陶瓷固化技术研究的重点。

参考文献:

[1] Ojovan M I, Lee W E. An introduction to nuclear

waste immobilization[M]. 3rd ed. London: Newnes, 2019.

- [2] 吕彦杰. 模拟 α -高放废液独居石磷酸盐玻璃陶瓷固化体的研究[D]. 武汉:中国地质大学,2008.
- [3] Donald I W, Metcalfe B L, Taylor R N J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32(22): 5851-5887.
- [4] Bohre A, Avasthi K, Petkov V I. Vitreous and crystalline phosphate high level waste matrices: present status and future challenges[J]. *J Ind Eng Chem*, 2017, 50: 1-14.
- [5] 于慧君,李振,罗庆,等. 基于核废物固化应用的铁磷酸盐材料研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2015, 51(12): 1-5.
- [6] 廖其龙,廖春娟,向光华,等. Al_2O_3 对独居石玻璃陶瓷固化体的影响[J]. *原子能科学技术*, 2014, 48(1): 23-27.
- [7] 邓焱. 钽铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体的结构与性能研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2018.
- [8] Liu J, Wang F, Liao Q, et al. Synthesis and characterization of phosphate-based glass-ceramics for nuclear waste immobilization: structure, thermal behavior, and chemical stability[J]. *J Nucl Mater*, 2019, 513: 251-259.
- [9] 刘金凤. 锆磷酸盐玻璃陶瓷固化体的结构与性能研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2019.
- [10] Wronkiewicz D J, Wolf S F, Disanto T S. Apatite- and monazite-bearing glass-crystal composites for the immobilization of low-level nuclear and hazardous wastes[J]. *Mrs Proceedings*, 1995, 412: 345-352.
- [11] He Y, Bao W, Song C, et al. Microstructure and leach rates of apatite glass-ceramics as a host for Sr high-level liquid waste[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 305(2): 202-208.
- [12] Donald I W, Metcalfe B L, Fong S K, et al. A glass-encapsulated calcium phosphate wasteform for the immobilization of actinide-, fluoride-, and chloride-containing radioactive wastes from the pyrochemical reprocessing of plutonium metal[J]. *J Nucl Mater*, 2007, 361(1): 78-93.
- [13] Sales B C, Boatner L A. Lead phosphate glass as a stable medium for the immobilization and disposal of high-level nuclear waste [J]. *Mater Lett*, 1984, 2(4): 301-304.
- [14] Russo D O, Diego S, Rodríguez J M, et al. Thermal properties and crystallization of iron phosphate

- glasses containing up to 25wt% additions of Si-, Al-, Na- and U-oxides[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354(14): 1541-1548.
- [15] 徐凯. 核废料玻璃固化国际研究进展[J]. *中国材料进展*, 2016, 35(7): 481-488.
- [16] Wang Y L, Wang F, Zhou J J, et al. Effect of molybdenum on structural features and thermal properties of iron phosphate glasses and boron-doped iron phosphate glasses[J]. *J Alloy Compd*, 2020, 826: 154-225.
- [17] Wang F, Liao Q L, Chen K R, et al. The crystallization and FTIR spectra of ZrO₂-doped 36Fe₂O₃-10B₂O₃-54P₂O₅ glasses and crystalline compounds[J]. *J Alloy Compd*, 2014, 611: 278-283.
- [18] Wang Y L, Wang F, Wang Q, et al. Effect of neodymium on the glass formation, dissolution rate and crystallization kinetic of borophosphate glasses containing iron[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019, 526: 119726.
- [19] Li H J, Liang X F, Wang C L, et al. Structural aspects of calcium iron phosphate glass containing neodymium oxide[J]. *J Mol Struct*, 2014, 1067: 154-159.
- [20] Wang F, Fang Z W, Wang H, et al. Effects of Ce+Gd on the structural features and thermal stability of iron-boron-phosphate glasses[J]. *Mater Chem Phys*, 2017, 201: 170-179.
- [21] Wang F, Liao Q L, Chen K R, et al. Glass formation and FTIR spectra of CeO₂-doped 36Fe₂O₃-10B₂O₃-54P₂O₅ glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 409: 76-82.
- [22] Wang F, Liao Q L, Dai Y Y, et al. Immobilization of gadolinium in iron borophosphate glasses and iron borophosphate based glass-ceramics: implications for the immobilization of plutonium(III)[J]. *J Nucl Mater*, 2016, 477: 50-58.
- [23] Wang C L, Liang X F, Li H J, et al. Structure and properties of gadolinium loaded calcium phosphate glasses[J]. *J Nucl Mater*, 2014, 453(1-3): 220-224.
- [24] Wang F, Liao Q L, Dai Y Y, et al. Properties and vibrational spectra of iron borophosphate glasses/glass-ceramics containing lanthanum[J]. *Mater Chem Phys*, 2015, 166: 215-222.
- [25] Qian B, Liang X F, Yang S Y. Effects of lanthanum addition on the structure and properties of iron phosphate glasses[J]. *J Mol Struct*, 2012, 1027: 31-35.
- [26] Karabulut M, Aydın C, Ertap H, et al. Structure and properties of hafnium iron borophosphate glass-ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 411: 19-25.
- [27] Liang X F, Li H J, Wang C L, et al. Physical and structural properties of calcium iron phosphate glass doped with rare earth[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 402: 135-140.
- [28] Wang F, Wang Y L, Liao Q L, et al. Immobilization of a simulated HLW in phosphate based glasses/glass-ceramics by melt-quenching process[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 545: 120246.
- [29] 罗庆, 于慧君, 王敏敏, 等. 氧化钆对磷酸钡玻璃微结构影响的热分析及光谱分析[J]. *中国陶瓷*, 2016, 12: 40-44.
- [30] 卢明韦. 铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体结构与化学稳定性的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [31] 袁晓宁, 张振涛, 蔡溪南, 等. 含 Pu 废物的玻璃和玻璃陶瓷固化基材研究进展[J]. *原子能科学技术*, 2015, 49(2): 240-249.
- [32] Wang F, Lu M W, Liao Q L, et al. Titanium-doped iron phosphate based glass ceramic wasteforms containing 50wt% simulated nuclear waste[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 239: 122314.
- [33] McCloy J S, Goel A. Glass-ceramics for nuclear-waste immobilization[J]. *MRS Bull*, 2017, 42(3): 233-240.
- [34] Stefanovsky S V, Stefanovsky O I, Danilov S S, et al. Phosphate-based glasses and glass ceramics for immobilization of lanthanides and actinides[J]. *Ceram Int*, 2019, 45: 9331-9338.
- [35] Vernaz E, Brueziere J. History of nuclear waste glass in France[J]. *Procedia Mater Sci*, 2014, 7: 3-9.
- [36] Wang F, Liu J F, Wang Y L, et al. Synthesis and characterization of iron phosphate based glass-ceramics containing sodium zirconium phosphate phase for nuclear waste immobilization[J]. *J Nucl Mater*, 2020, 531: 151988.
- [37] 李利. 铈铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体的形成与性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
- [38] 廖其龙, 王辅, 竹含真. 一种磷酸锆钠-独居石玻璃陶瓷固化体及其制备方法: 中国, 201610203474. 5[P]. 2016-03-31.
- [39] Gin S, Abdelouas A, Criscenti L J, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass[J]. *Mater Today*, 2013, 16(6): 243-248.
- [40] 马特奇, 梁威, 徐辉, 等. 放射性废物玻璃固化体溶

- 解行为及机理研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(5): 411-417.
- [41] Gin S, Jollivet P, Fournier M, et al. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers[J]. Nat Commun, 2015, 6: 7360-7367.
- [42] Day D E, Wu Z, Ray C S, et al. Chemically durable iron phosphate glass waste forms[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 241: 1-12.
- [43] 廖其龙, 陈奎儒, 王辅, 等. 模拟高钠高放废物铁硼磷酸盐玻璃固化体的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(10): 119-124.
- [44] 潘社奇, 苏伟, 赵玉杰, 等. 模拟铜系高放废液铁磷酸盐玻璃陶瓷固化[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(6): 64-67.
- [45] Neeway J J, Asmussen R M, McElroy E M, et al. Kinetics of oxyapatite $[\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2]$ and powellite $[(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MoO}_4]$ dissolution in glass-ceramic nuclear waste forms in acidic, neutral, and alkaline conditions[J]. J Nucl Mater, 2019, 515: 227-237.
- [46] Crum J V, Neeway J J, Riley B J, et al. Dilute condition corrosion behavior of glass-ceramic waste form[J]. J Nucl Mater, 2016, 482: 1-11.
- [47] Asmussen R M, Neeway J J, Kaspar T C, et al. Corrosion behavior and microstructure influence of glass-ceramic nuclear waste forms[J]. Corrosion, 2017, 73: 1306-1319.
- [48] Marsily G D. High level nuclear waste isolation: borosilicate glass versus crystals[J]. Nature, 1979, 278: 210-212.
- [49] Wang F, Liao Q L, Zhu H Z, et al. Crystallization kinetics and glass transition kinetics of iron borophosphate glass and CeO_2 -doped iron borophosphate compounds[J]. J Alloy Compd, 2016, 686: 641-647.
- [50] 竹含真. 铁硼磷酸盐玻璃陶瓷固化体结构与性能的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.
- [51] Wang F, Liao Q L, Zhu H Z, et al. Crystallization of cerium containing iron borophosphate glasses/glass-ceramics and their spectral properties[J]. J Mol Struct, 2016, 1109: 226-231.
- [52] 张振涛, 王雷, 甘学英, 等. 放射性废物处理与处置: 高放废液和铜系核素玻璃-陶瓷固化技术研究简况[R]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2007.
- [53] Moguš-Milanković A, Šantic A, Pavić L, et al. Iron phosphate glass-ceramics[J]. Croat Chem Acta, 2015, 88(4): 553-560.
- [54] 王睿, 韩霏泽, 于晓晨, 等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂磷酸盐微晶玻璃的光谱性质[J]. 发光学报, 2010, 31(6): 800-805.
- [55] Karabulut M, Popa A, Borodi G, et al. An FTIR and ESR study of iron doped calcium borophosphate glass-ceramics[J]. J Mol Struct, 2015, 1101: 170-175.
- [56] 秦红梅, 廖其龙, 潘社奇, 等. 氧化硼对铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体的影响[J]. 原子能科学技术, 2011, 45(12): 1421-1426.
- [57] 王红. 铁钠磷酸盐玻璃陶瓷固化体的结构与性能的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2017.
- [58] He Y, Lü Y J, Zhang Q. Characterization of monazite glass-ceramics as wasteform for simulated α -HLLW[J]. J Nucl Mater, 2018, 376: 201-206.
- [59] Pan S Q, Wan X G, Xi C C, et al. Solidification of simulated α -HLLW in iron phosphate glass-ceramics[C]. Singapore: Proceedings of the 20th Pacific Basin Nuclear Conference, 2017: 515-523.
- [60] 向光华. 独居石-磷灰石玻璃陶瓷固化体的制备与性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2012.
- [61] 廖春娟, 廖其龙, 牟涛, 等. 铁磷摩尔比对铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(1): 75-78.
- [62] Stefanovsky S V, Stefanovsky O I, Kadyko M I, et al. Sodium aluminum-iron phosphate glass-ceramics for immobilization of lanthanide oxide wastes from pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel[J]. J Nucl Mater, 2017, 500: 153-165.
- [63] Deng Y, Liao Q L, Wang F, et al. Synthesis and characterization of cerium containing iron phosphate based glass-ceramics[J]. J Nucl Mater, 2018, 499: 410-418.
- [64] Amoroso J W, Marra J, Dandeneau C S, et al. Cold crucible induction melter test for crystalline ceramic waste form fabrication: a feasibility assessment[J]. J Nucl Mater, 2017, 486: 283-297.
- [65] Li L, Wang F, Liao Q, et al. Synthesis of phosphate based glass-ceramic waste forms by a melt-quenching process: the formation process[J]. J Nucl Mater, 2020, 528: 151854.
- [66] 廖其龙, 王辅, 潘社奇, 等. 掺铈铁硼磷酸盐玻璃的结构和化学稳定性[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(6): 336-341.
- [67] Zhu H Z, Liao Q L, Wang F, et al. The effects of chromium oxide on the structure and properties of iron borophosphate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2016, 437: 48-52.
- [68] Sun Y, Xia X, Qiao Y, et al. Properties of phosphate glass waste forms containing fluorides from a

- molten salt reactor[J]. Nucl Sci Tech, 2016, 27(3): 63-63.
- [69] 姜伟, 蔡舒, 张文娟. CaO-P₂O₅-SrO-MgO-Na₂O 玻璃陶瓷的析晶控制和微观结构的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 814-817.
- [70] Asuvathraman R, Joseph K, Madhavan R R, et al. A versatile monazite-IPG glass-ceramic waste form with simulated HLW: synthesis and characterization[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35: 4233-4239.
- [71] Michie E M, Grimes R W, Boccaccini A R, et al. Hot-pressed phosphate glass-ceramic matrix composites containing calcium phosphate particles for nuclear waste encapsulation[J]. J Mater Sci, 2008, 43(12): 4152-4156.
- [72] Wang X, Wu L, Li H D, et al. Preparation and characterization of SO₃-doped barium borosilicate glass-ceramics containing zirconolite and barite phases[J]. Ceram Int, 2017, 43: 534-539.
- [73] Kamat H, Arias-Serrano B I, Yaremchenko A, et al. Ruthenium solubility and its impact on the crystallization behavior and electrical conductivity of MoO₃-containing borosilicate-based model high-level nuclear waste glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 549: 120356.
- [74] Peterson J A, Crum J V, Riley B J, et al. Synthesis and characterization of oxyapatite [Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂] and mixed-alkaline-earth powellite [(Ca,Sr,Ba)MoO₄] for a glass-ceramic waste form[J]. J Nucl Mater, 2018, 510: 623-634.
- [75] McCloy J S, Riley B J, Crum J, et al. Crystallization study of rare earth and molybdenum containing nuclear waste glass ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102: 5149-5163.
- [76] Kong L G, Karatchevtseva I, Zhang Y J, et al. The incorporation of Nd or Ce in CaZrTi₂O₇ zirconolite: ceramic versus glass-ceramic[J]. J Nucl Mater, 2021, 543: 152583.
- [77] Achary S N, Bevara S, Tyagi A K. Recent progress on synthesis and structural aspects of rare-earth phosphates[J]. Coordin Chem Rev, 2017, 340: 266-297.
- [78] Clavier N, Podor R, Dacheux N. Crystal chemistry of the monazite structure[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(6): 941-976.
- [79] Pet'kov V, Asabina E, Loshkarev V, et al. Systematic investigation of the strontium zirconium phosphate ceramic form for nuclear waste immobilization[J]. J Nucl Mater, 2016, 471: 122-128.
- [80] Madhavan R R, Gandhi A S, Kutty K V G. Sodium titanium phosphate NaTi₂(PO₄)₃ waste forms for immobilization of simulated high level waste from fast reactors[J]. Ceram Int, 2017, 43: 9522-9530.
- [81] Poluektov P P, Schmidt O V, Kascheev V A, et al. Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass[J]. J Nucl Mater, 2017, 484: 357-366.
- [82] Hsu J, Bai J, Kim C, et al. The effects of crystallization and residual glass on the chemical durability of iron phosphate waste forms containing 40wt% of a high MoO₃ collins-CLT waste[J]. J Nucl Mater, 2018, 500: 373-380.
- [83] Zhu H Z, Wang F, Liao Q L, et al. Synthesis and characterization of zirconolite-sodium borosilicate glass-ceramics for nuclear waste immobilization[J]. J Nucl Mater, 2020, 532: 152026.
- [84] Wu K M, Wang F, Liao Q L, et al. Synthesis of pyrochlore-borosilicate glass-ceramics for immobilization of high-level nuclear waste[J]. Ceram Int, 2020, 46(5): 6085-6094.
- [85] Crum J, Maio V, McCloy J, et al. Cold crucible induction melter studies for making glass ceramic waste forms: a feasibility assessment[J]. J Nucl Mater, 2014, 444(1-3): 481-492.
- [86] Wang F, Zhu H Z, Wang Y L, et al. Effect of Al₂O₃ on the phase composition and structural features of iron pyrophosphate glasses[J]. J Mol Struct, 2021, 1224: 129322.
- [87] Hsu J H, Newkirk J W, Kim C W, et al. Corrosion of Inconel 690 and Inconel 693 in an iron phosphate glass melt[J]. Corros Sci, 2013, 75: 148-157.