

掺铝钙钛锆石基玻璃陶瓷的结构和抗浸出性能

吴 浪, 李会东, 王 欣, 滕元成, 李玉香

(西南科技大学, 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 采用熔融-热处理工艺制备钙钛锆石-钡硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体, 研究了不同 Al_2O_3 含量对玻璃陶瓷中玻璃网络体、晶相和显微结构的影响, 用产品一致性测试法(PCT法)对玻璃陶瓷固化体的抗浸出性能进行评价。结果表明: 随着 Al_2O_3 含量的增加, 更多的 Al^{3+} 和自由氧形成 $[\text{AlO}_4]$, 使 $[\text{BO}_4]$ 相对减少, $[\text{BO}_3]$ 增多。在不含 Al_2O_3 的样品中, 只有钙钛锆石和榍石晶相。当掺入 2%(质量分数) Al_2O_3 时, 开始出现钛酸钙晶相, 其含量随着 Al_2O_3 含量的增加而增加。当 Al_2O_3 含量达到 6% 时, 榍石晶相基本消失, 只有条状钙钛锆石和方形钛酸钙晶体。产品一致性测试结果表明: 掺入 Al_2O_3 对玻璃陶瓷固化体抗浸出性能影响不明显, 玻璃陶瓷中 B、Ca、Nd 元素的归一化浸出率(LR_B 、 LR_Ca 、 LR_Nd) 在 28 d 后基本保持不变, 其中, LR_B 、 LR_Ca 与硼硅酸盐玻璃固化体处于同一数量级(约为 $10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), LR_Nd (约为 $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) 比硼硅酸盐玻璃固化体低 1 个数量级。

关键词: 氧化铝; 玻璃陶瓷; 钙钛锆石; 钡硼硅酸盐玻璃

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0444-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Structure and Leaching Property of Al-doped Zirconolite-based Glass-ceramics

WU Lang, LI Huidong, WANG Xin, TENG Yuancheng, LI Yuxiang

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: Zirconolite-based barium borosilicate glass-ceramics were prepared by a melting-heat treatment method. The effect of Al_2O_3 content on the glass network former, crystalline phases and microstructure of barium borosilicate glass-ceramics was investigated. The leaching properties of glass-ceramics were also analyzed by the product consistency test (PCT). The results show that the more Al^{3+} ions combine with free oxygen to form $[\text{AlO}_4]$ in the glass network when the concentration of aluminum increases, leading to the decrease of $[\text{BO}_4]$ and the increase of $[\text{BO}_3]$. Only zirconolite and titanite crystalline phases form in the glass-ceramic without Al_2O_3 . Calcium titanate phase appears in the glass-ceramic with Al_2O_3 of 2% (in mass fraction), and calcium titanate phase increases with the increase of concentration of aluminum. When the content of Al_2O_3 increases to 6%, titanite crystalline phase disappear mostly, only strip-shape $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ and cubic CaTiO_3 exist in the glass-ceramics. According to the PCT experimental results, the addition of Al_2O_3 has a slight influence on the leaching properties of glass-ceramics. The normalized leaching rates of B and Ca in glass-ceramics are the same order of magnitude of borosilicate glass waste (i.e., $10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), and the normalized leaching rate of Nd (about $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) is one order of magnitude lower than that of borosilicate glass waste.

Keywords: alumina; glass-ceramics; zirconolite; barium borosilicate glass

高水平放射性废液(高放废液)是具有高放射性、强毒性、长半衰期和高热释放率等性能的一类放射性废物, 对环境和人体具有极大的危害, 如何安全有效地处置高放废液, 使其最大限度地与生物圈隔离, 已是目前全球迫切需要解决的问题^[1-2]。玻

璃陶瓷兼有玻璃和陶瓷的特点, 作为固化高放废液的候选基材具有很好的应用前景^[3]。

钙钛锆石是自然界最稳定的矿相之一, 对锕系核素具有较高的固溶量, 同时具有优良的化学稳定性、耐久性和抗辐射性, 因此, 钙钛锆石基玻璃陶

收稿日期: 2015-10-01。 修订日期: 2015-10-29。

基金项目: 国家自然科学基金(11305135)和西南科技大学重点科研平台
专职科研创新团队建设基金(14tdfk02)资助。

第一作者: 吴 浪(1981-), 男, 副研究员。

Received date: 2015-10-01. Revised date: 2015-10-29.

First author: Wu lang(1981-), male, Associate Professor.

E-mail: lang.wu@163.com

瓷是固化铯系高放废液理想的固化基材。近年来,国内外对钙钛锆石基玻璃陶瓷的研究主要集中在钙铝硅酸盐体系($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$)^[4-6]。其中, Al_2O_3 是玻璃中间体氧化物, 其含量通常为 10%(质量分数)~12%。当三价或四价铯系核素离子取代钙钛锆石 Ca^{2+} 位后, Al^{3+} 可取代 Ti^{4+} 的位置保持整体的电中性^[5]。此外, 刘承军等^[7]发现随着 Al_2O_3 含量的增加, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃析晶温度有升高的趋势, 析晶活化能增大, 有利于玻璃的烧结, 试样密度增大, 显微硬度增加。廖其龙等^[8]研究发现: 当 Al_2O_3 的含量为 4% 时, 在 980 °C 保温 3 h 得到的独居石磷酸盐玻璃陶瓷固化体具有较高的化学稳定性, 由此可知, Al_2O_3 对玻璃陶瓷的结构和性能影响较大^[9-10]。

根据文献^[11-12], 在钙钛锆石-钽硼硅酸盐玻璃陶瓷中加入质量分数为 45%、摩尔比为 2:2:1 的 CaO 、 TiO_2 和 ZrSiO_4 时, 出现了大量均匀分布的条状钙钛锆石晶体, 且玻璃陶瓷具有良好的化学稳定性。由于铯系核素毒性大、放射性活度高, 考虑到

元素化学性质的相似性, 参照国内外相关研究经验, 采用 Nd^{3+} 来模拟三价铯系核素。在钙钛锆石-钽硼硅酸盐玻璃陶瓷中加入不同含量的 Al_2O_3 , 研究了 Al_2O_3 含量变化对玻璃陶瓷固化体中玻璃网络体、晶相、显微结构和抗浸出性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

主要原料为分析纯的 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Na_2CO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 Nd_2O_3 、 Al_2O_3 和质量分数为 97.2% 的 ZrSiO_4 , 其中, SiO_2 为结晶态的 α -石英, Al_2O_3 为 γ - Al_2O_3 。采用熔融-热处理工艺制备钙钛锆石-玻璃陶瓷, 在钽硼硅酸盐玻璃体系中加入质量分数为 45% 的 CaO 、 TiO_2 、 ZrSiO_4 和 4% 的 Nd_2O_3 。按照表 1 中的组成配料称取约 90 g, 用玛瑙研钵充分研磨混和均匀后置于马弗炉中, 在 850 °C 焙烧 2 h 后升温到 1 250 °C, 熔融 3 h(升温速率 5 °C/min), 然后冷却到 700 °C, 保温 2 h, 再升温到 950 °C, 保温 2 h, 得到玻璃陶瓷样品。

表 1 所用配方

Table 1 Recipe used in this experiment

Sample No.	Mass fraction/%								
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	BaO	CaO	TiO_2	ZrO_2	Nd_2O_3	Al_2O_3
Al-0	25.50	10.20	5.10	10.20	12.77	18.19	14.03	4	
Al-2	24.50	9.80	4.90	9.80	12.77	18.19	14.03	4	2
Al-4	23.50	9.40	4.70	9.40	12.77	18.19	14.03	4	4
Al-6	22.50	9.00	4.50	9.00	12.77	18.19	14.03	4	6
Al-8	21.50	8.60	4.30	8.60	12.77	18.19	14.03	4	8

1.2 样品表征

采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射分析仪进行物相分析, 电压, 40 Kv, 电流, 30 mA; Cu 靶, K_{α} 射线。采用 Nicolet-5700 型 Fourier 红外吸收光谱仪进行红外光谱仪测试, 用 KBr 压片法对玻璃陶瓷粉末试样在 400~2 000 cm^{-1} 之间作 FTIR 测试, 条件: 扫描速率 0.1581~3.1648 cm/s , 波数精度 0.01 cm^{-1} , 最高分辨率 0.4 cm^{-1} 。用质量分数为 10% 的 HF 水溶液腐蚀样品 10~15 s, 超声 20 min, 烘干后, 利用 EVO 18 型扫描电子显微镜对样品微观形貌及能谱分析。根据美国材料实验协会(ASTM)标准^[13], 用产品一致性测试法(PCT)检测玻璃陶瓷固化体的抗浸出性能, 玻璃陶瓷样品研磨过 100~200 目筛(粒孔尺寸 75~150 μm), 清洗后, 称取 3 g, 放入聚四氟乙烯容器, 再加 30 mL 去离子水, 放在反应釜中, 将其置于 90 °C 的烘箱中, 浸出时间分别为 1、3、7、

14、28 和 42 d, 期间用新鲜去离子水更换浸泡液。用 iCAP6500 型电感耦合等离子发射光谱仪和 Agilent7700x 型电感耦合等离子体发射光谱-质谱仪测量浸出液中 B、Ca、Nd 元素的含量。样品的抗浸出性能用式(1)的元素归一化浸出率表征。

$$\text{LR}_i = C_i \cdot V / (f_i \cdot S \cdot \Delta t) \quad (1)$$

式中: LR_i 为样品中元素 i 的归一化浸出率; C_i 为浸出液中元素 i 的质量分数; S 为固体颗粒表面积之和; V 为浸出液体积, 按标准 S/V 取 2 000 m^{-1} ; f_i 为样品中元素 i 所占的质量分数; Δt 为间隔时间。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为经水淬后制得的样品 Al-0、Al-4 和 Al-8 的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 1 可见, 除了样品 Al-8 存在极少量 ZrO_2 相之外, 样品 Al-0 和 Al-4 在 2 θ

为 20°~35° 范围内均呈现典型的非晶峰，说明经 1 250 °C 保温 3 h 后，混合原料中可形成均质玻璃。

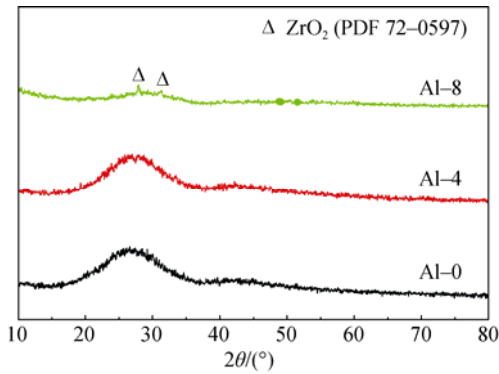


图 1 玻璃样品 Al-0、Al-4 和 Al-8 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of glass samples Al-0, Al-4 and Al-8

图 2 为玻璃陶瓷样品的 XRD 谱。由图 2 可知，所有样品的主晶相均为钙钛锆石。样品 Al-0 中，除了钙钛锆石晶相外，还存在微量的榧石晶相。当 Al₂O₃ 含量增加到 2% 时 (Al-2)，除了钙钛锆石和榧石外，还发现微弱的钛酸钙相衍射峰出现。随着 Al₂O₃ 含量的增加，钛酸钙相衍射峰逐渐增强，说明样品体内的钛酸钙晶体逐渐增多。当 Al₂O₃ 的含量增加到 6% 时 (Al-6)，榧石相衍射峰基本消失，只有钙钛锆石和钛酸钙 2 种晶相。当 Al₂O₃ 含量增加到 8% 时 (Al-8)，除了钙钛锆石和钛酸钙晶体外，还有微弱的 ZrO₂ 相衍射峰出现。这可能是 Al₂O₃ 作为玻璃网络修饰体，能减少在硼硅酸盐玻璃中非桥氧的个数，并且以 [AlO₄] 的形式存在于玻璃的网络结构中^[14]，对榧石的结晶倾向有降低作用，能促进钛酸

钙晶相的生成。

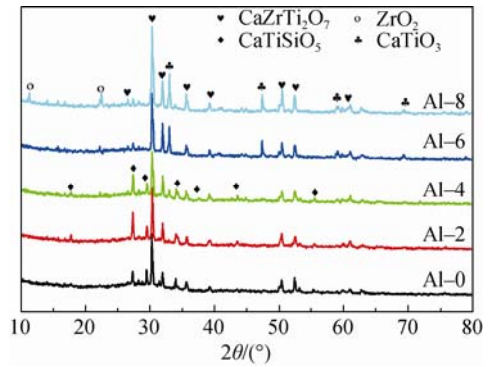
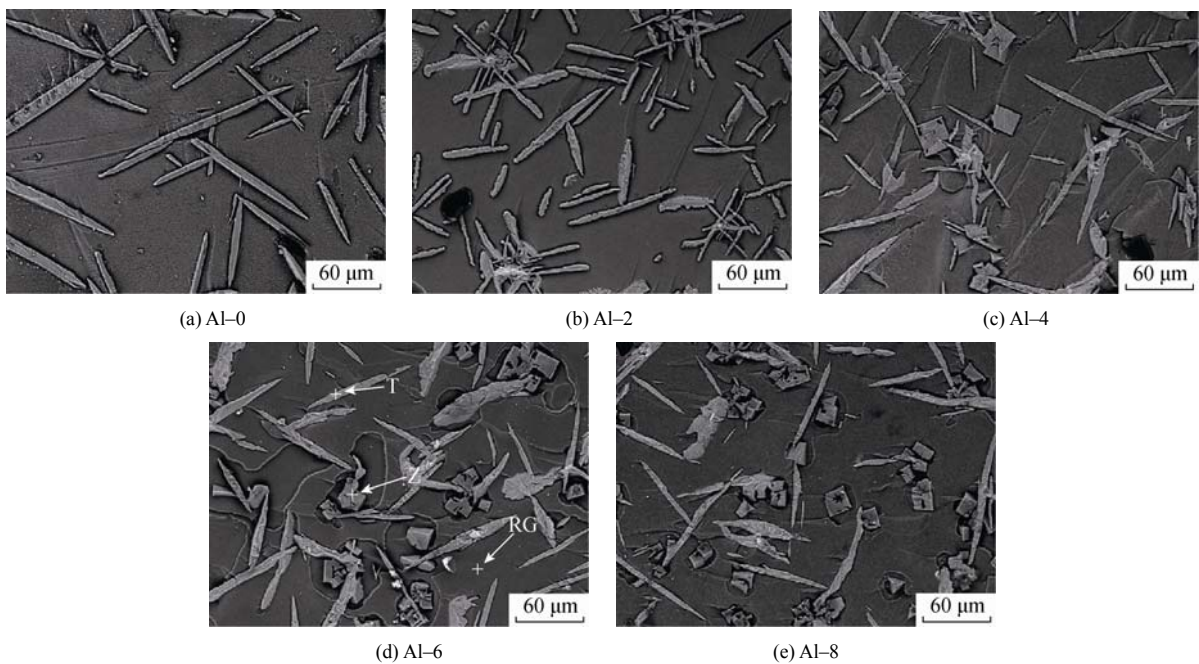


图 2 不同 Al₂O₃ 含量玻璃陶瓷样品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of glass-ceramics with different Al₂O₃ contents

2.2 显微结构分析

图 3 为玻璃陶瓷样品经 HF 腐蚀后的扫描电子显微镜 (SEM) 照片和样品 Al-6 中晶相和基体玻璃的能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 谱。从图 3a 可以发现，有大量的条状结构晶相生成，结合图 2 和图 3 分析可知，到该条状结构的晶体为钙钛锆石。这和 Loiseau 等^[15]在 SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZrO₂-TiO₂ 体系中发现的钙钛锆石晶体形状一样。李鹏等^[4]在 SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-TiO₂-ZrO₂ 体系中钙钛锆石晶相的形状则成六边形。当加入 2% 的 Al₂O₃ 时，同样是条状的晶体结构 (见图 3b)，与图 3a 相比，其晶粒较多且晶粒尺寸变短；当加入 4% 的 Al₂O₃ 时 (见图 3c)，出现条状钙钛锆石晶体和方形钛酸钙晶体。随着 Al₂O₃ 含量的增加，方形钛酸钙晶体逐渐增多，与图 1 结果一致。



(a) Al-0

(b) Al-2

(c) Al-4

(d) Al-6

(e) Al-8

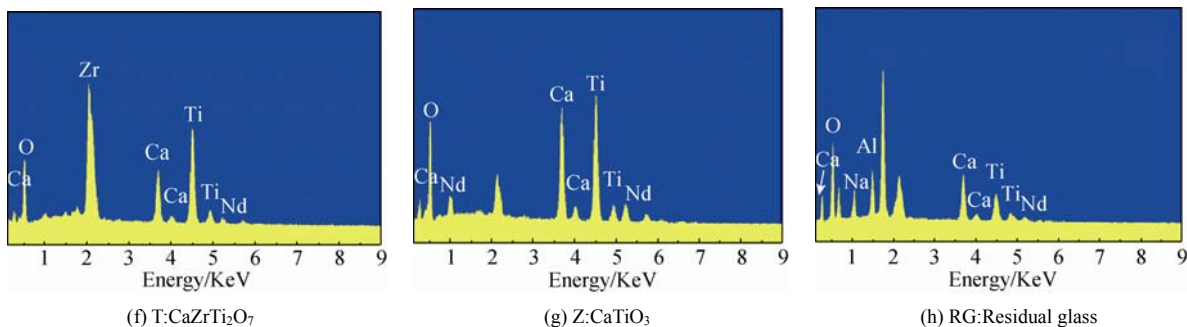


图 3 不同 Al 含量玻璃陶瓷样品的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of glass-ceramics

图 4 为样品 Al-6 的 mapping 图。由图 4 可以看出，Zr 元素主要分布在钙钛锆石晶相中，Ti 元素主要分布在钙钛锆石晶相中，Si、Al 和 Na 元素主要分布在基体玻璃中，Ca 和 Nd 元素在玻璃基体、钙钛锆石和钛酸钙中均有分布，在钛酸钙晶相中分布较多。说明钙离子一部分参与晶体的形成，一部分

存在于玻璃网络结构中。

2.3 红外光谱分析

图 5 为样品 Al-0、Al-2、Al-6 的红外吸收光谱。从图 5 可知：在 460 cm^{-1} 左右为 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si-O-Si 弯曲振动和 $[\text{AlO}_4]$ 中 Al-O 的特征峰^[16]， 713 cm^{-1} 左右为 $[\text{BO}_3]$ 的 B-O-B 弯曲振动峰^[17]，最强的吸收

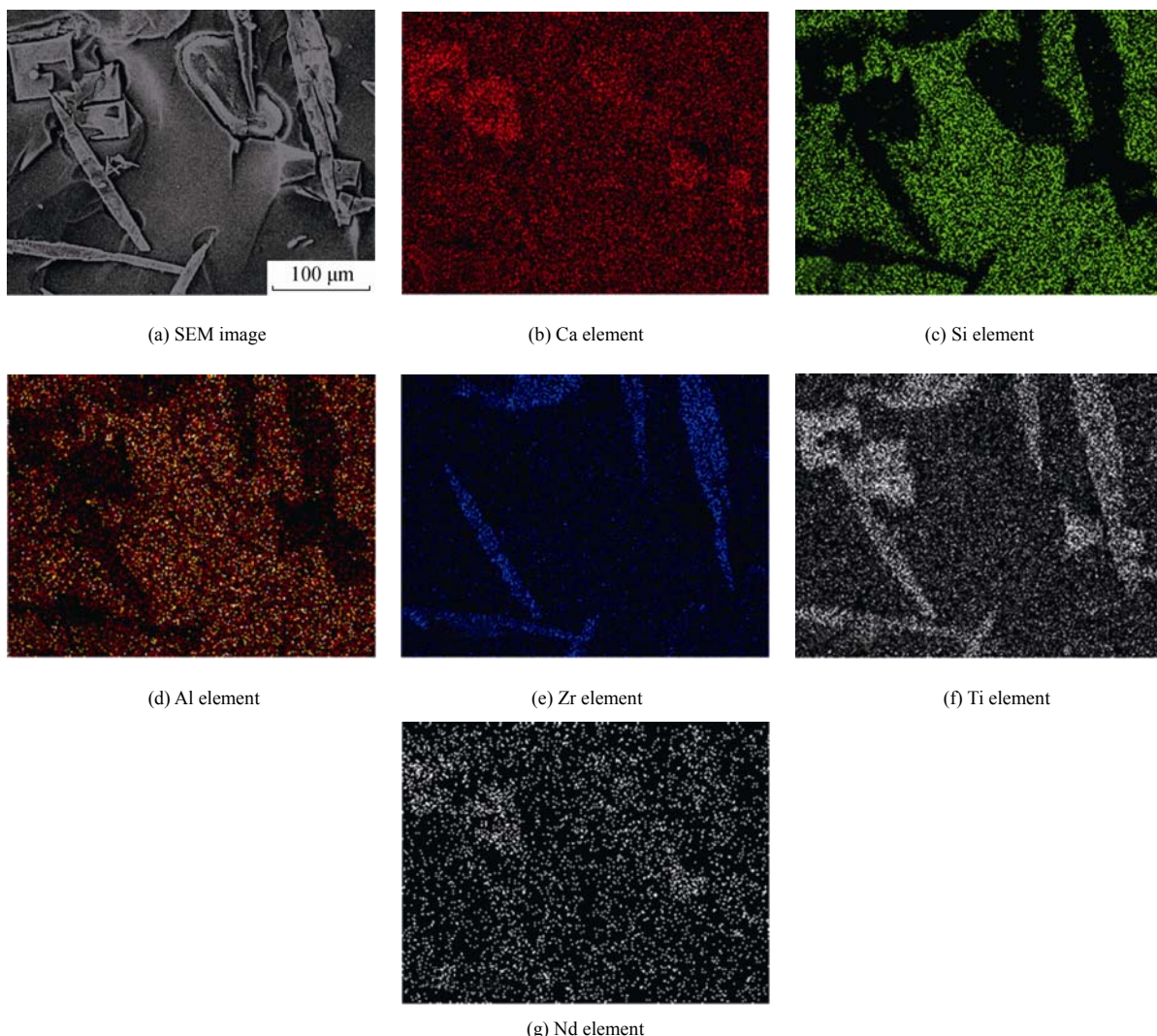


图 4 样品 Al-6 的元素分布图
Fig. 4 Mapping images of sample Al-6

谱带位于 $850\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 之间, 其为 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰和 $[\text{BO}_4]$ 中 B-O-B 反对称伸缩振动峰的合峰, 其峰较为明显, 表明玻璃中存在大量的 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 四面体基团^[14]; $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰为 $[\text{BO}_3]$ 的反对称伸缩振动峰^[17]。由图 5 还可以看出: 随着 Al_2O_3 含量的增加, 位于 460 和 $850\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰强度均逐渐变弱, 713 cm^{-1} 左右的吸收峰强度增强。随着 Al_2O_3 含量的增加, 460 cm^{-1} 左右的吸收峰向短波段方向偏移, 而 $850\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰位置向长波段方向偏移。这可能是由于 Al 离子的电场强度较大, Al 离子优先和自由氧形成 $[\text{AlO}_4]$, 而固化体中没有足够多的自由氧和 B 形成的 $[\text{BO}_4]$, 因此形成的 $[\text{BO}_3]$ 相对较多^[14]。

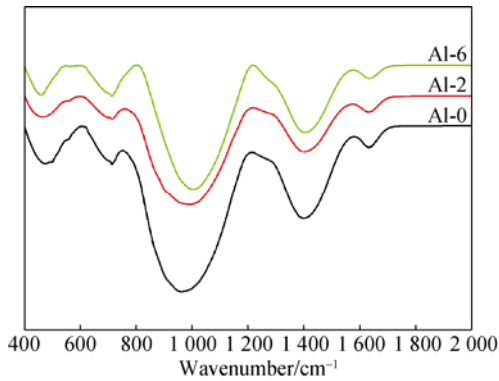


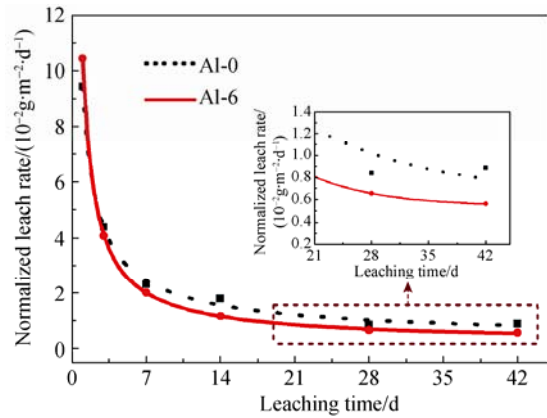
图 5 不同 Al_2O_3 含量玻璃陶瓷样品的红外吸收光谱
Fig. 5 FTIR patterns of glass-ceramics with different Al_2O_3 contents

2.4 样品的抗浸出性能

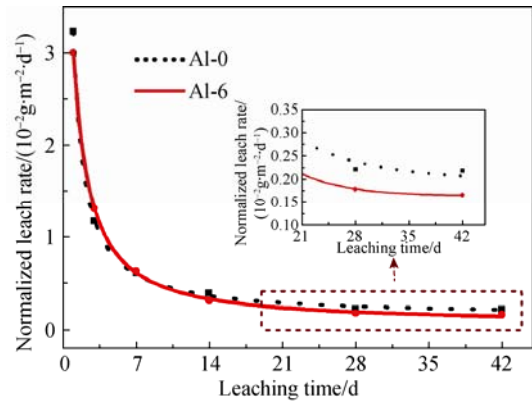
图 6 为样品 Al-0 和样品 Al-6 玻璃陶瓷固化体中 B、Ca、Nd 元素的归一化浸出率随浸泡时间的变化曲线。由图 6 可见, LR_B 、 LR_Ca 、 LR_Nd 随浸泡时间的增加而降低, 并在 28 d 后基本保持不变, 其中: 样品 Al-0 玻璃陶瓷固化体中 LR_B 、 LR_Ca 、 LR_Nd 分别为 8.4×10^{-3} 、 2.2×10^{-3} 、 $8.0\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; 样品 Al-6 玻璃陶瓷固化体中 LR_B 、 LR_Ca 、 LR_Nd 分别为 6.6×10^{-3} 、 1.8×10^{-3} 、 $7.5\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。上述结果表明, Al_2O_3 的添加对钙钛锆石-钡硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体的化学稳定性无显著影响。另外, 玻璃陶瓷固化体中 LR_B 和 LR_Ca 与文献[12]报道的硼硅酸盐玻璃固化体处于同一数量级, LR_Nd 比硼硅酸盐玻璃固化体低 1 个数量级。

在硼硅酸盐玻璃中, 随着浸泡时间的延长, 会在固体和浸泡液反应界面形成一种无定形凝胶, 阻碍固化体中元素的浸出, 从而降低元素的浸出速

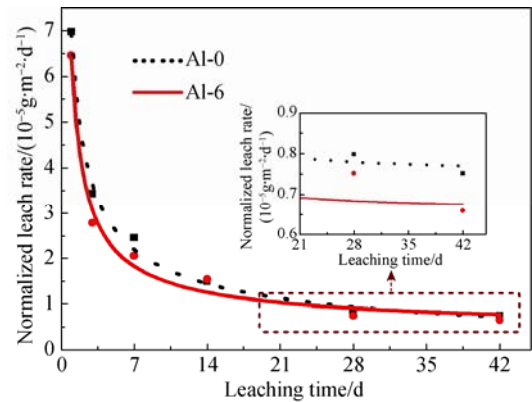
率^[18]。对于钙钛锆石基玻璃陶瓷固化体, Martin 等^[19]认为在浸出过程中会形成一种富锆的凝胶, 钙和锆的协同作用有助于降低元素的浸出速率。 LR_B 、 LR_Ca 、 LR_Nd 随浸泡时间的增加而降低, 也可能与固化体表面形成无定形凝胶有关。关于玻璃陶瓷与浸泡液形成的反应界面的成分、显微结构的变化情况, 以及各元素在玻璃陶瓷固化体中的浸出机制还有待进一步研究。



(a) B



(b) Ca



(c) Nd

图 6 样品 Al-0 和样品 Al-6 中元素归一化浸出率
Fig. 6 Normalized leaching rates of samples Al-0 and Al-6

3 结论

1) 随着 Al_2O_3 含量的增加, 更多的 Al 离子和自由氧形成 $[\text{AlO}_4]$, 使 $[\text{BO}_4]$ 相对减少, $[\text{BO}_3]$ 增多。

2) 在样品 Al-0 中, 只有钙钛锆石和榍石晶相, 当加入 2% 的 Al_2O_3 时, 开始出现钛酸钙晶相, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 钛酸钙晶相逐渐增多; 当 Al_2O_3 含量增加到 6% 时, 榍石晶相基本消失, 只有钙钛锆石和钛酸钙晶相。

3) 钙钛锆石为条状结构, 钛酸钙为方形结构, Nd 元素在玻璃基体、钙钛锆石和钛酸钙中均有分布, 且在钛酸钙中分布相对较多。

4) Al_2O_3 的添加对钙钛锆石-钡硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体的化学稳定性无显著影响, 玻璃陶瓷中 B、Ca、Nd 元素的归一化浸出率随浸泡时间的增加而降低, 并在 28 d 后基本保持不变, LR_B 、 LR_Ca 与硼硅酸盐玻璃固化体处于同一数量级, LR_Nd 比硼硅酸盐玻璃固化体低 1 个数量级。

参考文献:

- [1] 顾忠茂. 核废物处理技术[M]. 北京: 原子能出版社, 2009:19-20.
- [2] 罗上庚. 核废物的安全和环境影响[J]. 安全与环境学报, 2001, 1(2): 16-20.
LUO Shangeng. J Saf Environ (in Chinese), 2001, 1(2): 16-20.
- [3] 何涌. 高放废液玻璃固化体和矿物固化体性质的比较[J]. 辐射防护, 2001, 21(1):43-47.
HE Yong. Radiat Prot (in Chinese), 2001, 21(1): 43-47.
- [4] 李鹏, 丁新更, 杨辉, 等. 钙钛锆石玻璃陶瓷体的晶化和抗浸出性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(2): 324-328.
LI Peng, DING Xingeng, YANG Hui, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(2): 324-328.
- [5] LOISEAU P, CAURANTA D, BAFFIR N, et al. Glass-ceramic nuclear waste forms obtained from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): study of internal crystallization[J]. J Nucl Mater, 2004, 335(1): 14-32..
- [6] LOISEAU P, CAURANTA D. Glass-ceramic nuclear waste forms obtained by crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): Study of the crystallization from the surface[J]. J Nucl Mater, 2010, 402(1): 38-54.
- [7] 刘承军, 张影, 史培阳, 等. Al_2O_3 对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系微晶玻璃结构和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2): 306-308.
LIU Chengjun, ZHANG Ying, SHI Peiyang, et al. Rare Metal Mat Eng (in Chinese), 2007, 36(2): 306-308.
- [8] 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.
LIAO Qilong, LIAO Chunjuan, XIANG Guanghua, et al. At Energy Sci Technol (in Chinese), 2014, 48(1): 23-27.
- [9] WEI P, ZHOU H, WANG J, et al. Microstructure and microwave dielectric properties of lead borosilicate glass ceramics with Al_2O_3 [J]. J Cent South Univ Technol, 2011, 18(6): 1838-1843.
- [10] SUN T, XIAO H, GAO W, et al. Effect of Al_2O_3 content on $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass sealant for solid oxide fuel cell [J]. Ceram Int, 2010, 36(2): 821-826.
- [11] 徐东, 吴浪, 李会东, 等. 钙钛锆石-钡硼硅酸盐玻璃陶瓷的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(1): 127-132.
XU Dong, WU Lang, LI Huidong, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 43(1): 127-132.
- [12] LI H D, WU L, XU D, et al. Structure and chemical durability of barium borosilicate glass-ceramics containing zirconolite and titanite crystalline phases[J]. J Nucl Mater, 2015, 466(1): 484-490.
- [13] JANTZEN C M, BIBLER N E, BEAM D C, et al. C1285-14 Standard test methods for determining chemical durability of nuclear, hazardous, and mixed waste glasses and multiphase glass ceramics: The product consistency test (PCT) [S]. US: ASTM, 2014.
- [14] WAN J, CHENG J, LU P. Effect of Al_2O_3 on the thermal expansion and phase separation of borosilicate glass[J]. J Chin Ceramic Soc, 2008, 36(4):544-547.
- [15] LOISEAU P, CAURANTA D, MAJERUS N, et al. Crystallization study of $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)\text{-rich SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glasses[J]. J Mater Sci, 2003, 38: 843-852.
- [16] 张长栓, 赵峰, 张继军, 等. 纳米尺寸氧化铝的红外光谱研究[J]. 化学学报, 1999, 57(3): 275-280.
ZHANG Changshuan, ZHAO Feng, ZHANG Jijun, et al. Acta Chim Sin (in Chinese), 1999, 57(3): 275-280.
- [17] 陈珍霞, 全健, 钟韵鸣. Al_2O_3 对低熔点硼硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 22(31): 26-29.
CHEN Zhenxia, QUAN Jian, ZHONG Yunming. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2009, 22(31): 26-29.
- [18] CRAWFORD C L, MARRA J C, BIBLER N E. Glass fabrication and product consistency testing of lanthanide borosilicate glass for plutonium disposition[J]. J Alloy Compd, 2007, 444-445(1): 569-579.
- [19] MARTIN C, RIBET I, FRUGIER P, et al. Alteration kinetics of the glass-ceramic zirconolite and role of the alteration film: Comparison with the SON68 glass[J]. J Nucl Mater, 2007, 366(1-2): 277-287.