

钙钛锆石-钡硼硅酸盐玻璃陶瓷的制备及表征

徐东¹, 吴浪^{1,1}, 李会东¹, 滕元成¹, 李玉香^{1,2}, 李巍¹

- (1. 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, 西南科技大学, 四川 绵阳 621010;
2. 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

摘要: 采用熔融-热处理工艺制备了SiO₂-B₂O₃-BaO-Na₂O-CaO-ZrO₂-TiO₂体系钙钛锆石基钡硼硅酸盐玻璃陶瓷, 研究了CaO、TiO₂、ZrO₂(记为CTZ, 摩尔比为2:2:1)含量对玻璃陶瓷相结构、显微结构的影响, 采用产品一致性测试法(PCT)测试了玻璃陶瓷样品的抗浸出性能。结果表明: 样品的玻璃转变温度为615~650℃且随着CTZ含量增加而升高。CTZ含量为35%的样品和CTZ含量为45%的样品分别在900和850℃附近出现了明显的放热峰。当CTZ含量≥30%时, 钙钛锆石晶相开始析出; CTZ含量为45%时, 样品中出现大量均匀分布的柱状钙钛锆石晶相; CTZ含量为55%时, 样品致密性较差, 除钙钛锆石晶相外还有榍石和二氧化硅晶相析出。PCT测试表明: CTZ含量为45%的样品具有较好的抗浸出性能, 3种元素在42 d后的归一化质量损失约为10⁻¹ g/m², Si和Ca约为10⁻² g/m², 与硼硅酸盐玻璃固化体处于同一数量级。

关键词: 钡硼硅酸盐玻璃; 钙钛锆石; 玻璃陶瓷; 浸出; 硫酸盐

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2015)01-XXXX-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Preparation and Characterization of Zirconolite-based Barium Borosilicate Glass-ceramics

XU Dong¹, WU Lang^{1,*}, LI Huidong¹, TENG Yuancheng¹, LI Yuxiang^{1,2}, LI Wei¹

- (1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. National Defense Key Discipline Laboratory of Nuclear Waste and Environmental Safety, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: Zirconolite-based glass-ceramics (i.e., SiO₂-B₂O₃-BaO-Na₂O-CaO-ZrO₂-TiO₂ system) were prepared by a melting-heat treatment method. The effect of nucleation agent (i.e., CaO, ZrO₂ and TiO₂, abbreviated as CTZ) content on the crystalline phase and microstructure of the glass-ceramics was investigated. The leaching resistance of zirconolite-based glass-ceramics was determined via product consistency test (PCT). The results show that the glass transition temperature (T_g) increases from approximately 615°C to 650°C with increasing the content of CTZ. An exothermic peak appears at 900°C and 850°C for the samples with 30% (in mass fraction, the same below) of CTZ (CTZ-30) and 45% of CTZ (CTZ-45), respectively. Zirconolite phase appears in the bulk of basic glass with 30% of CTZ. The massive zirconolite crystals with the columnar shape occur in the sample with 45% of CTZ. In addition, zirconolite, sphene and silicon oxide phases occur in the sample with 55% of CTZ, which possesses a poor density. The PCT experiment of glass-ceramics show that sample CTZ-45 has a good leaching resistance. After 42 d, the normalized mass loss (NL_i) of Na and B is 10⁻¹ g/m² and the NL_i of Ca and Si is 10⁻² g/m², which are the same order of magnitude of borosilicate glass waste.

Key words: barium borosilicate glass; zirconolite; glass-ceramics; leaching; sulfate

高水平放射性废液(高放废液, HLLW)是指乏燃料后处理过程中产生的废液, 其安全处理和处置已成为影响核能可持续发展的关键因素之一。硼硅酸盐玻璃由于具有良好的化学稳定性和抗辐照性能等特点成为许多国家固化HLLW的首选材料^[1]。我国HLLW中含有较高浓度的SO₄²⁻^[2-3], SO₄²⁻在硼硅酸盐玻璃中的

收稿日期: 2014-02-20。 修订日期: 2014-06-27。

基金项目: 国家自然科学基金项目(11305135); 西南科技大学大学生创新创业训练项目(13xcxy12)。

第一作者: 徐东(1987—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 吴浪(1981—), 男, 副研究员。

Received date: 2014-02-20. Revised date: 2014-06-27.

First author XU Dong (1987), male, Master candidate.

E-mail: 751682327@qq.com

Corresponding author Wu Lang (1981), male, Associate Professor.

E-mail: lang.wu@163.com

溶解度仅为 0.6%(摩尔分数,下同)^[4]。SO₄²⁻含量高于硼硅酸盐玻璃的包容量就会在玻璃表面上形成一种溶于水的黄色分离相(即“黄相”),其主要成分为Na₂SO₄,将严重影响玻璃固化体的化学稳定性^[2-5]。因此,SO₄²⁻是高放废液包容量的重要限制因素。Kaushik等^[6]和Mishra等^[7]研究表明,钡硼硅酸盐玻璃对SO₄²⁻的包容量可达 3%,当SO₄²⁻含量高于 3%时将形成BaSO₄而避免了“黄相”产生,该研究在印度已得到实际应用。然而,玻璃处于亚稳态,热力学稳定性较差,其长期稳定性有待进一步检验^[8];此外,玻璃对锕系元素的溶解度较低,如Np、Am和Cm在硼硅酸盐玻璃中的溶解度仅有 0.4%(质量分数)^[9-10]。这些都大大地限制了玻璃固化体的应用。

钙钛锆石(CaZrTi₂O₇)是地球上最稳定的矿相之一,也是锕系元素主要的寄生相,对镧系元素和锕系元素有较好的包容能力^[11]。研究结果表明^[10]:钙钛锆石分别有 65%和 70%的Ca²⁺位能被Nd³⁺和Gd³⁺取代。目前人造岩石固化尚处于小规模实验室研究中^[12]。玻璃陶瓷固化体兼有玻璃固化体和陶瓷固化体的优点,利用陶瓷相包容高放废液中的锕系元素,并利用玻璃相来固化较短寿命的裂变元素,被考虑为固化高放废液的候选基材^[13-14]。Caurant等^[15]、Loiseau等^[10,16]较深入的研究了SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZrO₂-TiO₂体系。结果表明:晶化温度为 1500 °C时,玻璃体内只有钙钛锆石相,但长时间的高温热处理会降低玻璃陶瓷体内的钙钛锆石相,并在表面形成其它晶相,如钙长石、榍石、硅灰石等。

根据本课题组前期研究成果^[17-18],在硼硅酸盐玻璃体系中加入CaO、ZrSiO₄和TiO₂(摩尔比为 2:1:3)的总含量为 30%(质量分数)时,在 1200 °C熔制基础玻璃,740 °C保温 2h进行热处理,获得了致密的钙钛锆石基硼硅酸盐玻璃陶瓷。本实验选取BaO-SiO₂-B₂O₃-Na₂O作为基础玻璃^[7],研究了晶核剂(CaO、TiO₂、ZrO₂,记为CTZ)含量对该体系玻璃陶瓷晶相、显微结构的影响,并评价了钙钛锆石基玻璃陶瓷样品的抗浸出性能。

1 实验

1.1 样品制备

实验所用配方如表 1。原料为分析纯的SiO₂、Zr₃B₃O₃、BaCO₃、Na₂CO₃、Na₂SO₄、CaCO₃、TiO₂以及纯度为 95.2%的ZrSiO₄,其中ZrSiO₄在高温下可分解生成高活性的ZrO₂。考虑到Ca²⁺不仅会参与CaZrTi₂O₇的形成,同时也存在于玻璃内^[19]。因此,提高CaO的相对含量,将晶核剂CaO、TiO₂、ZrO₂(CTZ)的摩尔比由原来的 1:2:1 变为 2:2:1。CTZ-x中的x表示摩尔比为 2:2:1 的CaO、TiO₂、ZrO₂的质量分数。

采用熔融-热处理工艺制备玻璃陶瓷样品,按化学计量比将称好的原料在 750 °C煅烧 2h后升温到熔制温度 1200 °C保温 3h,之后冷却到核化温度T_n保温 2h,再升温到晶化温度T_c保温 2h[T_n和T_c根据差热分析(DTA)分析而定]。

表 1 实验配方

Table 1 Recipe used in this experiment w/%

Sample No.	CTZ-x/%	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	BaO	Na ₂ SO ₄
CTZ-0	0.00	50.00	22.00	9.00	15.00	4.00
CTZ-10	10.00	45.00	19.80	8.10	13.50	3.60
CTZ-20	20.00	40.00	17.60	7.20	12.00	3.20
CTZ-30	30.00	35.00	15.40	6.30	10.50	2.80
CTZ-35	35.00	32.50	14.30	5.85	9.75	2.60
CTZ-45	45.00	27.50	12.10	4.95	8.25	2.20
CTZ-55	55.00	22.50	9.90	4.05	6.75	1.80

CTZ is the abbreviation for CaO, TiO₂ and ZrO₂; x in CTZ-x is the mass fraction of CTZ.

1.2 测试与表征

利用SDTQ600型同步热分析仪对样品进行差热分析(DTA)。用X'Pert PRO型X射线衍射分析仪分析样品的物相组成。用质量分数为 20%的HF水溶液腐蚀样品 20 s,超声 5 min,烘干后,利用德国蔡司公司EVO

18 型扫描电子显微镜分析样品微观形貌。根据美国材料与试验协会(ASTM)标准规定,用产品一致性测试法(product consistency test, PCT)检测玻璃陶瓷固化体的抗浸出性能^[20]。将玻璃陶瓷样品研磨,过 100~200 目筛(粒径 75~150 μm),清洗后,称取 1.5 g 放入聚四氟乙烯容器,再加 15 mL 去离子水,放在反应釜里后将其置于(90 ± 2) °C 的烘箱中,浸出过程中不更换浸泡剂,分别于 3、7、14、28d 和 42 d ± 3.4 h 后取出。用美国 ThermoFisher 公司的 iCAP6500 型等离子发射光谱仪测量浸出液中 B、Ca、Si 元素的质量浓度。用瑞士万通公司的 IC-881 型离子色谱仪测量浸出液中 Na 元素的质量浓度。样品的抗浸出性能用元素归一化质量损失(normalized mass loss, NL)表征,其计算公式如下:

$$NL_i = C_i / [W_i \times (A_s / V)] \quad (1)$$

式中, NL_i 为样品中元素 i 的归一化质量损失, g/m^2 ; C_i 为浸出液中元素 i 的质量浓度, g/m^3 ; A_s / V 是固体颗粒表面积之和 A_s 与浸出液体积 V 之比,按标准该值取 $2000 m^{-1}$; W_i 为样品中元素 i 所占的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 样品的热分析

图 1 为具有代表性的基础玻璃在 200~1000 °C 的 DTA 曲线。从图 1 可以看出,样品的玻璃化温度 T_g 在 615 °C~650 °C 之间,且 T_g 随着 CTZ 含量增加而升高,这可能是因为样品中玻璃网络形成体的含量随着 CTZ 含量的增加而减少,玻璃不易形成。温度高于 T_g 后,样品 CTZ-0 和 CTZ-20 随着温度的升高没有出现明显的放热峰。样品 CTZ-35 在 750 °C 左右观察到微弱的吸热峰,对应样品的核化温度 T_n ^[21]; 在 900 °C 附近观察到放热峰,表明晶核的长大温度 T_c 在 900 °C 附近。样品 CTZ-45 在 750 °C 附近也有微弱的放热峰,同样对应于 T_n ; 在 850 °C 附近出现明显的放热峰,表明所形成的晶核在此温度附近长大。可见,玻璃体内晶核剂 CaO、ZrO₂、TiO₂ 含量越低,热处理后晶核形成越少,越难以长大^[22]。根据以上分析,本实验选取的热处理制度如下: $T_n=750$ °C 保温 2 h,再以 5 °C/min 升温至 T_g+90 °C 保温 2 h,之后随炉冷却。

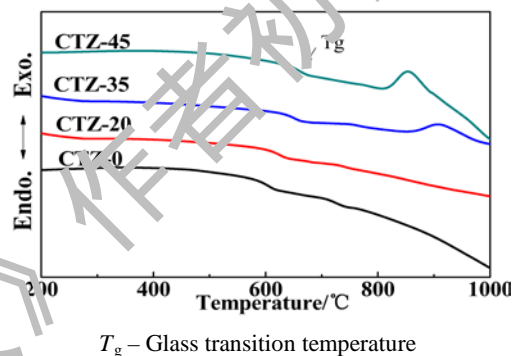


图 1 样品 CTZ-0、CTZ-20、CTZ-35 和 CTZ-45 的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of samples CTZ-0, CTZ-20, CTZ-35 and CTZ-45

2.2 样品的物相组成

图 2 是各组分玻璃经热处理后的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 2 可以看出,样品 CTZ-0 的 XRD 谱上出现 BaSO₄ 的峰,这与文献[7]所得结果一致, BaSO₄ 的析出有利于硫的固化。随着 CTZ 含量的增加, SO₄²⁻ 的含量降低,样品 CTZ-10 中 BaSO₄ 的峰非常微弱,表明其含量非常少。当 CTZ 含量高于 20% 时(即样品 CTZ-20), BaSO₄ 的峰完全消失。当 CTZ 的含量 ≥ 35% 时(样品 CTZ-35),开始出现 CaZrTi₂O₇ 晶相的峰,但只有相应的主峰且强度非常弱,说明其含量较少。样品 CTZ-45 出现了明显的 CaZrTi₂O₇ 晶相的峰,用 Jade 6.0 软件计算表明 CaZrTi₂O₇ 晶体体积分数约为 28%。Loiseau 等^[22] 所得 CaZrTi₂O₇ 晶体的体积分数是 19%。样品 CTZ-45 中 CaZrTi₂O₇ 晶体比样品 CTZ-35 中多,这是由于 CaZrTi₂O₇ 结晶动力随着 CZT 含量的增加而增大^[22]。样品 CTZ-55 中除了存在 CaZrTi₂O₇ 外还存在 CaTiSiO₅ 和 SiO₂ 等晶相。

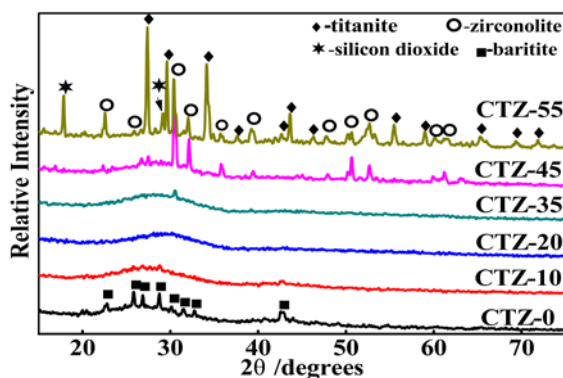


图2 样品 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of samples

2.3 样品的显微结构

图3为经HF腐蚀后样品断面的扫描电镜(SEM)照片。结合XRD谱分析可知,图3a~图3c中的晶体是BaSO₄,且随CZT含量的增加其数量慢慢变少至消失,与XRD分析所得结果相符。图3d中分布有少量均匀性较差、尺寸较小的CaZrTi₂O₇晶粒;而图3e中样品CTZ-45中分布有大量而均匀的柱状CaZrTi₂O₇,长约70μm,宽约10μm。Loiseau等^[22]发现,在SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZrO₂-TiO₂体系中,CZT含量为40.54%时,在1050℃热处理后,CaZrTi₂O₇晶粒为树枝状;在1200℃处理后CaZrTi₂O₇晶粒为柱状。李鹏等^[23]在SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-TiO₂-ZrO₂体系中所获得钙钛锆石的形状则呈六边形。由图3f可知,样品CTZ-55致密性不好,存在较大较多的孔洞,可能是因为晶核剂含量高、玻璃网络形成体少造成的。因此,样品CTZ-55不适合作为高放废液的固化基材。

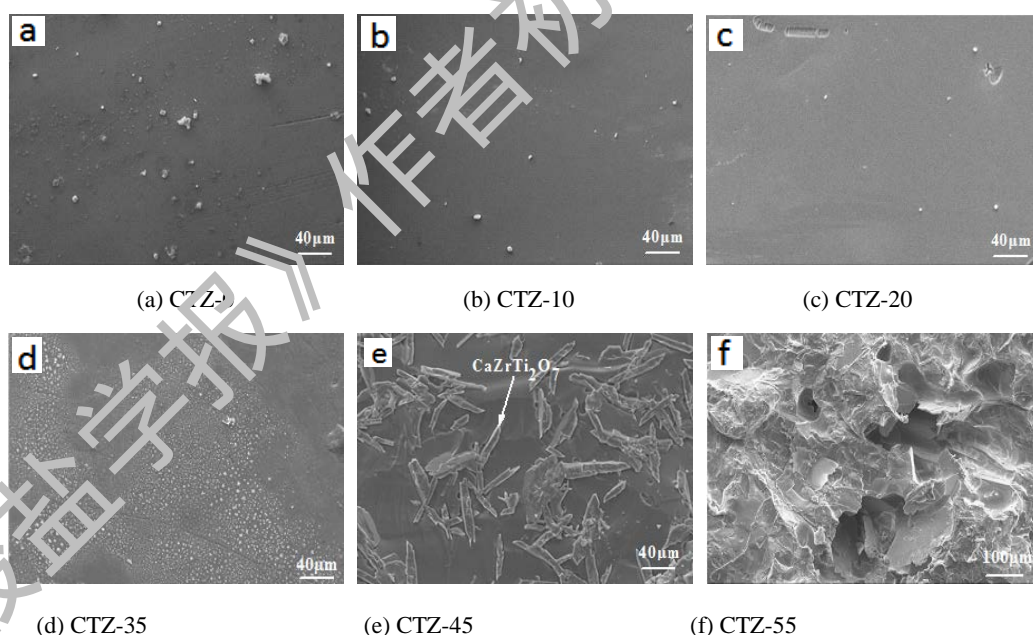


图3 HF腐蚀后样品的SEM照片
Fig. 3 SEM micrographs of samples HF-etched

2.4 钙钛锆石玻璃陶瓷的抗浸出性能

图4为样品CTZ-0、CTZ-45和CTZ-55的B、Ca、Si、Na元素的归一化质量损失(NL)随浸泡时间的变化曲线。从图4a可以看出,就B元素的归一化质量损失而言,样品CTZ-45中B元素的NL最低,分别比样品CTZ-0和CTZ-55低2个数量级和1个数量级。图4b中,样品CTZ-0中没有加入Ca元素,只有样品CTZ-45和CTZ-55

的Ca元素的NL，可以看出，样品CTZ-45中Ca元素的NL比CTZ-55低。从图4c可知，对Si元素的NL，样品CTZ-45的最低，分别比样品CTZ-0和CTZ-55低2个数量级和1个数量级。从图4d可以看出，样品CTZ-45中Na元素的NL分别比样品CTZ-0和CTZ-55低2个数量级和1个数量级。从图4可见，样品CTZ-45中各元素的NL随浸泡时间延长而缓慢增加，在14 d后变化趋于平稳；42 d后，Na元素的NL为 $1.80 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ ，B元素的为 $1.64 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ ，Si元素的为 $1.94 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ ，Ca元素的为 $1.94 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 。比较图4a~图4d可知，样品CTZ-45中各元素的NL都是最低的，这可能是与该样品中析出均匀大量的钙钛锆石晶相以及该样品微观结构的均匀性有关；样品CTZ-55中各元素NL比CTZ-0低也说明了这一点，但是由于样品CTZ-55中晶相不单一，结构疏松导致其化学稳定性没有样品CTZ-45好。样品CTZ-45各元素的NL均与常用的硼硅酸盐玻璃相近，均低于美国能源部环境管理委员会所建议的标准 2.0 g/m^2 ^[24]。

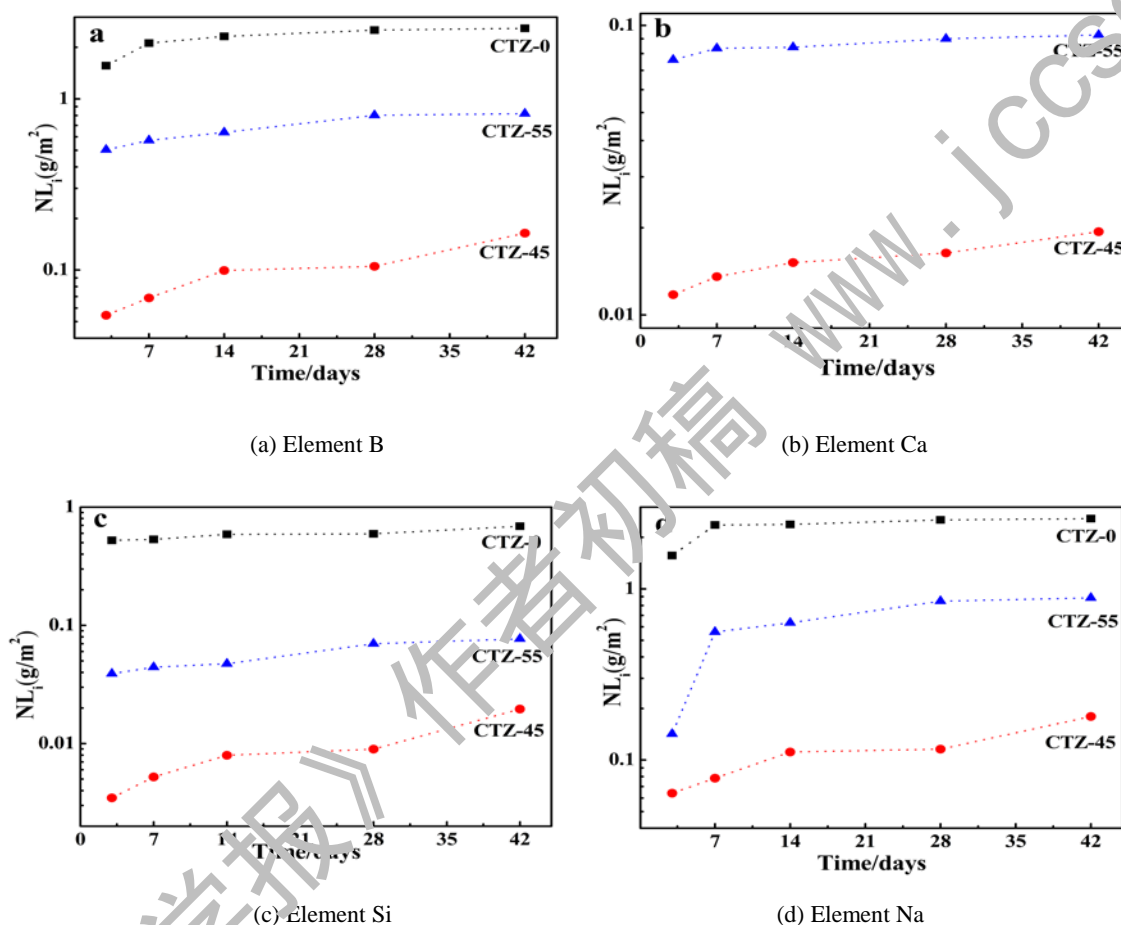


图4 样品CTZ-0, CTZ-45和CTZ-55中各元素的归一化质量损失(NL)
Fig. 4 Normalized mass loss (NL) of samples CTZ-0, CTZ-45 and CTZ-55

3 结论

1) 采用熔融法制备了 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 体系钙钛锆石基玻璃陶瓷。该体系在 $200\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 保温3h可以制得均质玻璃，玻璃转变温度在 $615\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 之间且随着CTZ含量增加而升高。样品CTZ-35和CTZ-45分别在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现了明显的放热峰。

2) 当CTZ的含量为35%时，玻璃开始出现钙钛锆石晶相，含量为45%时出现大量均匀的柱状钙钛锆石晶体，但是当含量过高(55%)时，样品结构疏松，钙钛锆石含量减少，出现榎石和氧化硅晶相。

3) 钡硼硅酸盐玻璃中晶核剂的较佳含量是45%，样品CTZ-45在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 浸泡42 d后，Na的归一化质量损失为 $1.80 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ ，B的为 $1.64 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ ，Si的为 $1.94 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ ，Ca的为 $1.94 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 。

参考文献:

- [1] 甘学英, 张振涛, 苑文仪, 等. 模拟高放玻璃固化体在低氧地下水中的长期蚀变行为研究[J]. 辐射防护, 2011(2): 76-82+99.
GAN Xueying, ZHANG Zhentao, YUAN Wenyi, et al. Radiat Prot (in Chinese), 2011(2): 76-82+99.
- [2] 王孝强, 虞先国, 周慧, 等. 高硫高钠高放废液玻璃固化配方研究[J]. 核化学与放射化学, 2013(3): 180-192.
WANG Xiaoqiang, TUO Xianguo, ZHOU Hui, et al. J Nucl Radiochem (in Chinese), 2013(3): 180-192.
- [3] 刘丽君, 郝东生, 周慧, 等. 高硫高钠高放废液玻璃固化的配方验证[J]. 核化学与放射化学, 2014(3): 163-168.
LIU Lijun, QIE Dongsheng, ZHOU Hui, et al. J Nucl Radiochem (in Chinese), 2014(3): 163-168.
- [4] MANARA D, GRANDJEAN A, PINET O, et al. Factors influencing the sulphate incorporation in radioactive waste glasses[J]. Mater Res Soc Symp Proc, 2006, 932: 377-384.
- [5] 刘丽君, 李金英, 赵屹东, 等. 硼硅酸盐玻璃中硫的形态和结构的 XANES 方法研究[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(suppl): 49-52.
LIU Lijun, LI Jingying, ZHAO Yidong, et al. At Energy Sci Technol (in Chinese), 2008, 42(suppl): 49-52.
- [6] KAUSHIK C P, MISHRA R K, SENGUPTA P, et al. Barium borosilicate glass—A potential matrix for immobilization of sulfate bearing high-level radioactive liquid waste[J]. J Nucl Mater, 2006, 358(2/3): 129-138.
- [7] MISHRA R K, SUDARSAN K V, SENGUPTA P, et al. Role of sulfate in structural modifications of sodium barium borosilicate glasses developed for nuclear waste immobilization[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(12): 3903-3907.
- [8] 龚恒风, 马俊平, 李公平, 等. 人造岩石固化体的研究现状[J]. 甘肃科学学报, 2009, 21(4): 150-155.
GONG Hengfeng, MA Junping, LI Gongping, et al. J Gansu Sci (in Chinese), 2009, 221(4): 150-155.
- [9] WILLIAM J W, ALEXANDRAN, SERGEY S, et al. Materials science of high-level nuclear waste immobilization[J]. MRS Bull, 2009, 34(1): 46-53.
- [10] LOISEAUA P, CAURANTA D, BAFFIER 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.
- [11] 滕元成, 桂成梅, 任雪潭. 钙钛锆石和榍石的组合矿物固溶铀[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(9): 1505-1510.
TENG Yuancheng, GUI Chengmei, REN Xuetao. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(9): 1505-1510.
- [12] 毛仙鹤, 袁晓宁, 秦志桂, 等. 铈模拟放射性废物固化体的物理化学性质[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(1): 131-136.
MAO Xianhe, YUAN Xiaoning, QIN Zhigui, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(1): 131-136.
- [13] DONAID I W, METCALFE B L, TAYOR R N J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses[J]. J Mater Sci, 1997, 32: 1851-1887.
- [14] 盛嘉伟, 罗上庚, 汤宝龙. 高放废液的玻璃固化及固化体的浸出行为与发展情况[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(1): 85-90.
SHENG Jiawei, LUO Shangeng, TANG Baolong. J Chin Ceram Soc, 1997, 25(1): 85-90.
- [15] CAURANTA D, MAJERUSA O, LOISEAUA P, et al. Crystallization of neodymium-rich phases in silicate glasses developed for nuclear waste immobilization[J]. J Mater Sci, 2006, 34(1/3): 143-162.
- [16] LOISEAUA 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 Mater Sci, 2010, 402(1): 38-54.
- [17] WU L, LI Y X, TENG Y C, et al. Preparation and characterization of borosilicate glass-ceramics containing zirconolite and titanite crystalline phases[J]. J Non-Cryst Solids, 2013, 380: 123-127.
- [18] 孟国龙, 李玉香, 吴浪, 等. 钙钛锆石基玻璃陶瓷制备及其显微结构[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(5): 40-42.
MENG Guolong, LI Yuxiang, WU Lang, et al. China Ceram, 2012, 48(5): 40-42.
- [19] ADVOCAT T, FLETT C, MARILLET J, et al. Nd-doped zirconolite ceramic and glass-ceramics by melting and controlled cooling[J]. Mater Res Soc Symp Proc, 1998, 506: 55-62.
- [20] JANTZEN C M, FIBBER 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.
- [21] LOISEAUA P, CAURANTA D, MAJERUSA O, et al. Crystallization study of $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)$ -rich $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glasses Part II Surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (DTA) [J]. J Mater Sci, 2003, 38: 851-860.
- [22] LOISEAUA P, CAURANTA D, MAJERUSA O, et al. Crystallization study of $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)$ -rich $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glasses Part I Preparation and characterization of zirconolite-based glass-ceramics[J]. J Mater Sci, 2003, 38: 843-852.
- [23] 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.
- [24] 黄文岳, 周蔡, Day Delbert E, 等. 高放射性核废料玻璃固化体结构与化学稳定性[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2005, 33(5): 654-658.
HUANG Wenchan, ZHOU Nai, DAY Delbert E, et al. J Tongji Univ: Nat Sci (in Chinese), 2005, 33(5): 654-658.