

高放废液硼硅酸盐玻璃固化体热学性质和 化学稳定性的统计结构模拟

陈泽坤^{1,2}, 张丽艳¹

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 高功率激光单元技术实验室, 上海 201800;

2. 中国科学院大学, 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

摘 要: 统计结构模拟法具有高效、准确等优点, 可以帮助建立配方设计模型以适应不同类型高放废液的固化需求。以模拟高放废液硼硅酸盐玻璃固化体为例, 以玻璃转变温度 T_g 、热膨胀系数 α 及 Li、Na、B 的元素浸出率为目标性质, 研究了统计结构模拟法在核废料玻璃固化配方开发领域的应用。结果表明: 利用样品的结构数据, 可对硼硅酸盐玻璃固化体的 T_g 、 α 及化学稳定性进行较精确的模拟。模型验证结果显示, 验证样品的预测值和实测值吻合较好, 模拟意愿达 0.94。统计结构模拟法可以辅助建立高放废液玻璃固化体配方数据库。

关键词: 高放废液; 玻璃固化; 硼硅酸盐玻璃; 热性能; 化学稳定性; 统计结构模拟

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1301-09

网络出版时间: 2022-04-06



Statistical Structure Modeling for Thermal Properties and Chemical Stability of Borosilicate Glass Wasteforms with High Level Radioactive Waste

CHEN Zekun^{1,2}, ZHANG Liyan¹

(1. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Statistical structure modeling can help to establish the glass formulation design models to meet the vitrification requirements of different types of high-level waste liquids due to its advantages of high efficiency and accuracy. Taking the glass transition temperature T_g , thermal expansion coefficient α and element leaching rate of Li, Na, B as target properties, we utilized a statistical structure simulation method for the development of nuclear waste glass curing formula. The results show that T_g , α and chemical stability of the glasses can be well simulated with the statistical structural data. It is also indicated that the data predicted by the model are in a reasonable agreement with the measured results at a simulation desirability 0.94. Statistical structure modeling can assist to establish the formula database of the high-level liquid waste vitrification.

Keywords: high-level liquid waste; vitrification; borosilicate glasses; thermal properties; chemical stability; statistical structure modeling

核能作为高效清洁能源的同时产生了大量的放射性废物。高放射性废液由于放射水平高、半衰周期长的特点, 其处置问题一直困扰着各核工业大国,

尤其是核电产业迅速发展的中国^[1-2]。对于高放废液, 目前国际上唯一工程化的处置方式是将其熔入玻璃组分制成玻璃固化体浇注进钢瓶进行深地质

收稿日期: 2021-09-17。 修订日期: 2021-10-22。

基金项目: 国防科工局项目(FKY1683ZH001SSJS-B01-001)。

第一作者: 陈泽坤(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张丽艳(1971—), 女, 博士, 副研究员。

Received date: 2021-09-17. Revised date: 2021-10-22.

First author: CHEN Zekun (1997—), male, Master candidate.

E-mail: Chenzk@siom.ac.cn

Correspondent author: ZHANG Liyan (1971—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jndxzy@hotmail.com

处理,从而阻止有害核素向外界迁移^[3-4]。然而,部分高放射性废物在深地质存储过程中会大量放热,且存储玻璃固化体的高温钢瓶由于地质变迁等意外可能与地下水接触发生反应,长期侵蚀下玻璃中的放射性核素会浸出并通过地下水循环进入生物圈^[5]。因此,必须了解并预测玻璃固化体的长期浸出行为,从而对固化体进行化学稳定性能及安全评估。

高放废液储存罐的特点是内容废液不完全混合且不同罐之间差异较大。用于高放废液固化的玻璃配方在热试线上需要根据不同废液源项在线调整,基于经验和反复试验的传统玻璃配方研究方法已无法满足高放废液玻璃固化在线配方设计的要求^[6-7]。从20世纪70年代开始,欧美等发达国家针对此问题在玻璃固化领域开发了成分-性质数理统计模拟法在线设计玻璃配方并取得了重要研究成果,如美国太平洋西北国家实验室(PNNL)几十年来在不断累积的、大量科学设计的固化体玻璃配方实验数据基础上,对玻璃固化体包括黏度、熔体电阻率、液相线温度及化学稳定性等关键性质在内的各项玻璃性能建立了成分-性质(C-P)数理统计模型^[7-11]。模型较为准确地模拟了固化玻璃性能,并成功应用于实时调整固化玻璃配方并优化废物装载量设计。为了尽快推进我国高放废液玻璃固化进程,需要建立适应我国高放废液源项的玻璃固化体配方的模拟设计体系。然而,即使仅仅针对某些关键工艺性能及化学稳定性能,也无法短时间内积累大量实验数据用于建立较为准确的玻璃固化体成分-性质模拟体系。在有限的实验数据下,建立一种可较为快速、准确模拟固化玻璃性质并指导固化玻璃配方开发的模拟设计体系是符合目前需求的研究方向。张丽艳^[12-17]提出的玻璃成分-结构-性质模拟法(C-S-P模拟,也称结构基因模拟法)可实现在有限的条件下,以结构为桥梁建立起成分和性质之间准确的预测关系,并在稀土掺杂激光玻璃及碱土金属磷酸盐中进行了成功验证。由于玻璃的结构基因模拟具有优良的模型精度以及灵活的性质设计能力,同时相比于C-P模型减少了建模所需数据量,因而期望结构基因模拟法可用于指导高放废液固化玻璃前期配方开发中配方的迅速筛选,在大大减少实验量的同时准确预测配方玻璃的各项性质,未

来可配合建立高放废液固化玻璃工程应用的高精度的成分-性质模拟系统。

玻璃转变温度 T_g 和热膨胀系数 α 与罐装后玻璃的机械性能、强度、比表面积及腐蚀速度等密切相关,因此 T_g 和 α 亦为涉及到固化体安全储存的重要性能。相比于 T_g 和 α 等在较大程度上可与成分呈线性相关且可用C-P模型进行准确模拟的玻璃性质而言,多组分玻璃的化学稳定性因玻璃在侵蚀过程中网络结构的改变而对成分呈“非线性”响应特性。由于C-P一阶模型为线性关系模型,且化学稳定性的测试误差波动较大,因此,即使在大量数据基础上,C-P模型对化学稳定性的模拟精度也并不理想。结构-性质(S-P)模型引入结构数据将化学稳定性和成分的一个非线性关系转化为成分与结构,结构与性质两个线性关系,且可利用较少的数据对化学稳定性进行准确预测,大幅提高玻璃设计精度并减少实验量^[12]。

硼硅酸盐玻璃因其良好的性质及成熟的工程应用经验与技术而成为各国固化高放废液的基础玻璃并广泛用于实际生产。因此,本工作以化学稳定性为主要性质,研究并阐述以硼硅酸盐玻璃作为基质玻璃,掺入高放废液替代源项,利用结构-性质模拟法对硼硅玻璃固化体的转变温度、热膨胀系数及元素浸出率进行模拟的具体过程及模拟结果。主要目的是探索结构基因模拟法在高放废液玻璃固化体配方设计中,初始实验筛选设计、结构分峰特点及建立结构-性质模型的侧重点等方面的研究过程及方法,并根据具体实验结果及模型特性迅速调整进一步配方设计方向。

1 实验

1.1 配方设计

根据我国某高放废液源项元素替代原则,通过前期实验确定了替代源项包容率为22%(质量分数)性能仍需提升的基础玻璃配方(Baseline)。采用JMP[®]统计软件进行基于Baseline玻璃配方的DOE (Design of Experiment)实验筛选设计,通过玻璃熔制实验筛选了玻璃形成性能较好,无明显析晶现象的10组玻璃配方如表1。试样采用硼硅英文首字母加序号命名,其中BS10留作模型验证样品。

表 1 玻璃配方
Table 1 Composition of glasses

Sample No.	SiO ₂	B ₂ O ₃	R ₂ O	ZnO	RO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MoO ₃	RE ₂ O ₃
BS0	40.58	17.09	10.65	3.61	11.00	3.88	4.78	3.01	7.61
BS1	27.99	20.00	12.00	6.00	7.00	6.00	6.00	3.50	7.61
BS2	40.99	15.00	12.00	6.00	7.00	2.00	6.00	3.50	7.61
BS3	42.99	15.00	12.00	3.00	11.00	6.00	3.00	3.50	7.61
BS4	39.89	15.00	8.00	3.00	7.00	6.00	6.00	3.50	7.61
BS5	35.99	20.00	12.00	3.00	11.00	6.00	6.00	2.50	7.61
BS6	40.99	15.00	12.00	3.00	7.00	2.00	6.00	2.50	7.61
BS7	39.99	20.00	12.00	6.00	7.00	2.00	3.00	2.50	7.61
BS8	36.99	15.00	12.00	6.00	11.00	6.00	3.00	2.50	7.61
BS9	38.89	20.00	8.00	6.00	11.00	6.00	3.00	3.50	7.61
BS10	37.99	20.00	12.00	3.00	11.00	2.00	3.00	3.50	7.61

RO is alkali oxide; RE₂O₃ is rare earth oxides; w is mass fraction.

1.2 玻璃制备

采用高温熔融法制备玻璃,所用原料均为高纯化合物。每个样品按质量分数称取原料 1 000 g,充分研磨混匀后,装入预热好的石英坩埚在 1 200 °C 熔融 1 h,澄清搅拌 2 h 以提高样品均匀性,随后将熔制好的玻璃液倒入铸铁模具中浇铸成型,并迅速移入马弗炉中在相应的 T_g 附近保温 3 h,再以 0.6 °C/min 的速率降到 300 °C 后随炉冷却至室温以消除残余应力。待样品退火冷却至室温后,将其切割抛光制成 5 mm×5 mm×50 mm 尺寸进行热膨胀系数测试,部分样品研磨成粉末,进行 X 射线衍射分析(XRD)、Fourier 变换红外光谱(FTIR)和化学稳定性测试分析。

1.3 玻璃性质测试

采用 ARL X TRA 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定玻璃可能存在的晶相,扫描范围 10°~80°,扫描速率 1 (°)/min,靶材为铜靶($\lambda=0.154$ nm)。使用 Thermo Nicolet NEXU 型红外光谱仪测试样品的 Fourier 红外吸收光谱(400~2 000 cm⁻¹),样品为标准 KBr 与样品粉末混合压片,KBr 与样品的质量比为 100:1 并保持不变。玻璃转变温度(T_g)和热膨胀系数(α)通过 NETZSCH DIL 402 PC 热膨胀仪获得。采用国际标准中产品一致性测试法(PCT)测试玻璃样品的化学稳定性,将制得的试样研磨成粉末过 100~200 目筛,洗净烘干后取 3 g 分成 2 等份置于聚四氟乙烯容器中,分别加入 15 mL 的去离子水,将容器密封于反应釜中放入 90 °C 恒温烘箱,7 d 后取出浸泡液过滤,采用 ICAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定渗滤液中的元素质量浓度,B、Na、Li 元素的浓度经过公式(1)换算为元素归一化浸出率来表征样品的抗浸出性能。所有玻璃样品皆在相同的室温条件下

制备、处理和测试,以减少数据分析中的不确定性。

$$\eta_i = \frac{c_i \cdot V}{w_i \cdot S_A} \quad (1)$$

其中: η_i 为样品元素 i 的归一化元素浸出率, g/m²; c_i 为样品元素 i 的质量浓度, g/m³; S_A 为固体颗粒表面积总和, m²; V 为浸泡液的体积, m³; w_i 为 i 元素的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 玻璃结构

图 1 为样品 XRD 谱。玻璃样品在 2 θ 范围为 15°~35°内存在宽峰且部分样品出现双弥散峰现象,这是非晶态特征的 XRD 谱。图 2 为 BS1 的 DSC 曲线。可以看出,出现 2 个玻璃转变温度,表明玻璃中未出现析晶但可能出现一定程度的分相。根据 Li^[18-19]等对镧系元素掺杂碱金属铝硼硅酸盐玻璃的研究,在镧系元素掺杂碱金属铝硼硅酸盐玻璃中,镧系元素在 0.35 < R_{PA} < 0.65 时可能诱导硼硅玻璃发生分相。图 3 以 Baseline 玻璃热膨胀曲线为例, α 统一取值(30~100)/°C,测试中可以得出较为准确的玻璃转变温度 T_g ,国际上通常采用该 T_g 为研究对象。表 2 总结了样品性质测试结果。可以看出,BS1 的 SiO₂ 含量相对较低且碱金属氧化物含量相对较高,硅酸盐主体网络结构较为疏松,从而导致转变温度 T_g 相对较低,热膨胀系数 α 相对较大。然而,随着 SiO₂ 含量逐渐升高,玻璃性质在 SiO₂ 含量相差较小时受到多种氧化物的影响,导致 T_g 和 α 亦因玻璃成分的无规律变化而难以保持清晰可见的线性变化规律,而化学稳定性实验中 Na、Li、B 元素的浸出率 η_{Na} 、 η_{Li} 、 η_B 和玻璃成分间则呈现显而易见的非线性响应。

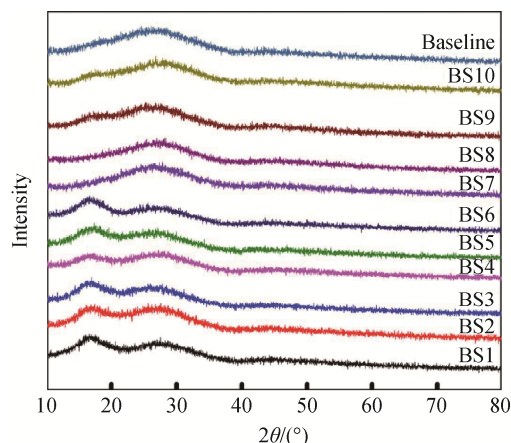


图1 玻璃的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of glasses

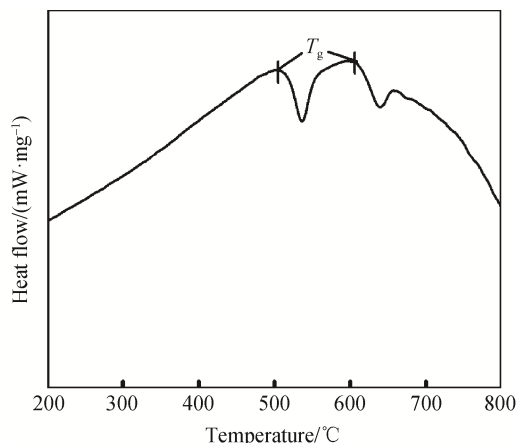


图2 BS1玻璃的DSC曲线

Fig. 2 DSC curve of BS1 glass

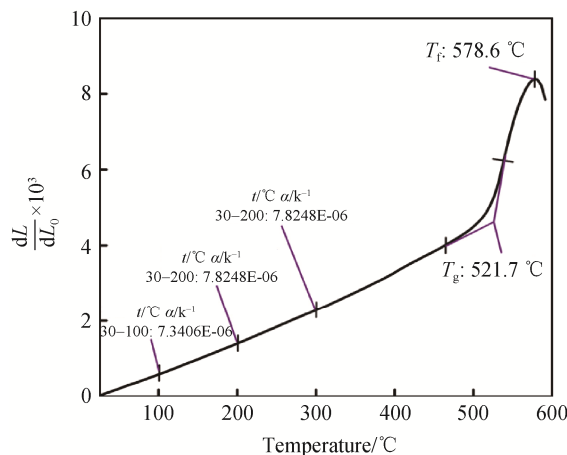


图3 Baseline玻璃的热膨胀曲线

Fig. 3 Thermal expansion curve of Baseline glass

表2 玻璃样品的各项性质

Table 2 Properties of glass samples

Sample No.	$T_g/^\circ\text{C}$	$\alpha/(10^{-6}\cdot\text{K}^{-1})$	$\eta_{\text{Na}}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$	$\pm\eta_{\text{Na}}\text{-error}$	$\eta_{\text{Li}}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$	$\pm\eta_{\text{Li}}\text{-error}$	$\eta_{\text{B}}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$	$\pm\eta_{\text{B}}\text{-error}$
Baseline(BS0)	521.7	7.341	0.201 0	0.004 4	0.264 6	0.001 3	0.276 1	0.004 5
BS1	505.0	7.771	0.160 1	0.000 6	0.109 0	0.000 6	0.100 7	0.025 5
BS2	510.3	7.374	0.382 2	0.011 7	0.210 8	0.010 2	0.129 6	0.126 8
BS3	511.9	7.368	0.109 6	0.002 1	0.141 3	0.005 7	0.065 7	0.003 5
BS4	546.3	7.097	0.095 1	0.003 7	0.069 8	0.002 4	0.044 7	0.002 1
BS5	519.4	7.097	0.228 5	0.028 5	0.331 8	0.037 4	0.132 2	0.023 1
BS6	540.9	7.091	0.378 2	0.013 9	0.387 3	0.008 3	0.126 5	0.000 1
BS7	510.5	7.03	0.745 3	0.028 2	0.715 5	0.022 7	0.285 5	0.010 9
BS8	489.0	8.225	0.936 2	0.012 6	0.445 8	0.005 3	0.828 4	0.041 3
BS9	528.8	6.277	1.761 6	0.059 1	1.277 5	0.073 8	0.770 3	0.023 1
BS10	519.5	7.277	0.762 2	0.023 2	0.408 1	0.017 5	0.387 0	0.010 3

2.2 红外光谱及分峰特点

图4a为BS玻璃在400~2 000 cm^{-1} 范围内基线校正后的FTIR谱。图4a中不同组分固体试样谱十分接近,峰出现的位置仅因元素含量的不同对玻璃网络结构极化的影响差异而有很小的变化,说明玻璃的网络结构没有发生质的改变。根据Lambert–Beer定律,红外吸收光谱的强度与特定结构单元浓度和

吸光层厚度成线性关系,所以,红外吸收光谱所得数据均需除以相应样品厚度后进行解析。基于文献报道的硅酸盐、硼酸盐和硼硅酸盐玻璃中出现的振动峰位置,以Baseline样品为例展示了样品在400~2 000 cm^{-1} 范围内的红外光谱对应的Gaussian分峰拟合谱如图4b。光谱拟合过程中水峰对基线和整体分峰结果存在一定影响且拟合存在人为误差,所以

拟合过程固定了波数大于 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 的 3 个水峰以减小水峰的影响, 且对峰位、峰宽、峰强没有施加其他限制条件。采用 Thermo Scientific™GRAMS Suite™ 软件通过非线性最小二乘 Levenberg Marquardt 方法解析出 10 个 Gaussian 函数, 随后拟合得到模拟光谱^[20]。 ΔI 是光谱模拟值和测量值的强度差值, 代表了 Gaussian 分峰拟合的误差。值得注意的是, 曲线在 $400\sim 22\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围的拟合误差小于 0.03, 且曲

线拟合得到的光谱与玻璃的测量光谱非常接近, 表明红外光谱拟合精度较高且峰位选择较合理。表 3 所示为各样品红外光谱 Gaussian 分峰面积, A_i 是曲线拟合中第 i 个波段的积分面积。表 4 列出了曲线拟合导出的独立波段及对应的结构单元归属吸收峰, 硼硅酸盐玻璃网络中主要由硅氧四面体、硼氧四面体和硼氧三角体组成, 3 种结构单元的数量及分布很大程度上决定了玻璃的性质。

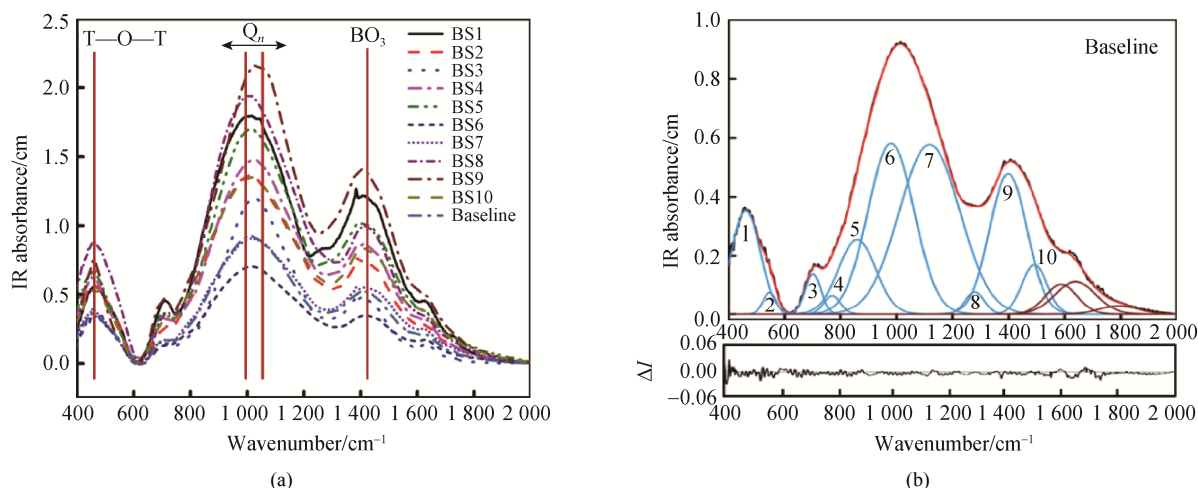


图 4 (a) BS 玻璃 FTIR 谱; (b) 测量值(虚线)和模拟值(实线)的 Baseline 玻璃光谱和单独的波段

Fig. 4 (a) FTIR spectra of the BS glasses; (b) Measured (dashed line) and curve-fitting (solid line) derived FTIR spectra and individual bands of Baseline glass

表 3 红外光谱 Gaussian 分峰的积分面积

Table 3 Integral area of Gaussian peaks derived from FTIR curves fitting (A =Area)

Sample No.	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}
BS0	40.7	4.4	9.9	4.9	42.9	120.4	157.2	6.8	80.6	19.3
BS1	29.1	21.7	33.1	26.7	169.8	414.8	53.3	25.9	265.9	7.1
BS2	24.2	21.5	20.0	13.8	79.8	369.6	133.0	4.6	166.5	0.8
BS3	18.1	14.0	11.9	8.2	22.6	321.6	56.4	7.4	112.6	1.1
BS4	26.2	17.6	23.8	13.3	104.8	411.2	43.9	7.6	193.6	1.3
BS5	25.7	19.7	31.8	10.2	66.8	461.6	96.8	5.6	221.2	2.6
BS6	14.6	11.3	10.6	8.8	42.1	185.4	65.3	2.6	74.0	0
BS7	16.2	10.9	12.3	10.4	51.0	243.0	73.5	0.7	126.3	1.0
BS8	32.5	32.2	19.4	22.4	136.9	519.0	181.4	12.7	235.8	0
BS9	36.6	13.2	39.2	10.6	63.7	431.5	318.2	2.5	284.6	0
BS10	24.2	19	23.6	9	73.1	347.1	141	3.6	153.2	0

表 4 红外光谱的波段位置和文献中的对应结构单元

Table 4 FTIR bands positions identified and band assignments from literature

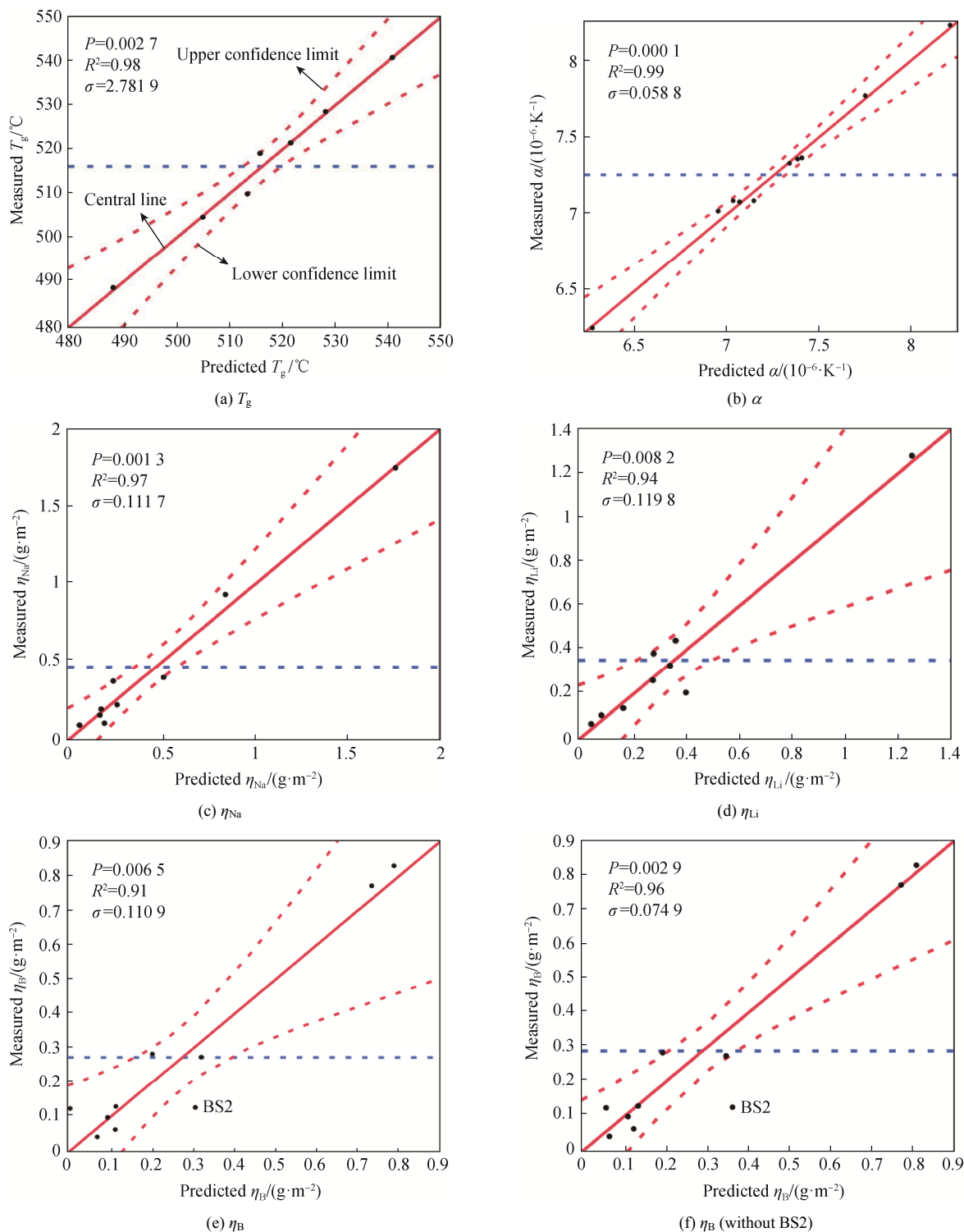
Bands in this work/ cm^{-1}	Band assignment based on literature	Ref.
458–462	$\delta(\text{O—B—O})$ and (Si—O—Si) bending vibrations	[21]
518–528	Si—O—Si rocking vibrations	[22]
696–707	Bending vibration of B—O—B linkage in $[\text{BO}_3]$	[23]
747–780	Si—O—Si and B—O—O asymmetric vibrations in $[\text{BO}_4]$	[24]
836–883	Si—O—Si symmetric stretching vibrations	[25]
995–1 040	Si—O—Si asymmetric vibrations in $[\text{SiO}_4]$ (Q^2 和 Q^3)	[26]
1 120–1 209	Si—O—Si stretching vibrations in $[\text{SiO}_4]$ (Q^4)	[27]
1 276–1 398	$[\text{BO}_3]$ and BO_2O^- asymmetric stretching vibrations	[28]
1 400–1 440	Vibration of metaborate triangle	[21]
1 432–1 478	Asymmetric stretching modes in $[\text{BO}_3]$	[26]

2.3 结构-性质模型(S-P 模型)

结构-性质模型建立过程和文献中 C-S-P 方法模拟激光玻璃性质的建模过程相似^[12-16]。本研究以 BS0-BS9 的测试数据建模,并在模型建立过程逐渐去除了出现明显测试偏差的样品点。首先利用 JMP 软件进行逐步筛选统计分析,依据 F 检验

(独立性检验, F -ratio)确定每个结构单元对相应玻璃性质的统计显著性,去除统计上无意义的结构信息。随后选取对目标性质具有显著统计意义(F -ratio > 1)的结构峰面积 A_i ,采用标准线性最小二乘法建立 S-P 模型^[12]。

图 5 为各性质的 S-P 模型,可直接显示该性质



α : Thermal expansion coefficient; R^2 : Linear regression coefficients; P : Probability for type one error; σ : Root mean square error.

图 5 BS0-BS9 玻璃的结构-性质模型

Fig. 5 Structure-property (S-P) models for glass samples BS0-BS9

的预测值与实际值对比,其中实线代表模型中心线,数据点落在中心线上越多代表模型拟合度越好;两条虚曲线代表模型的置信区间,置信区间越窄模型预测精度越高;虚直线代表样本数据的平均线。表 5 和表 6 总结了 S-P 模型的统计模拟参数。 T_g 模型逐步筛除了 3 个标定误差较大的样品点。 T_g 和 α 的结构模型模拟精度 R^2 均大于 0.98,表明模型可靠性较高。 R_{MSE} 值为模型的均方根误差, R_{MSE} 越小说明模型的预测能力越好。 P 值代表模型置信区间, P 值越小说明模型收敛性越好。虽然 T_g 和 α 模型模拟精度相同,但较小的 RMSE 值和 P 值说明 α 模型的模拟误差相对更小,这与各样品的 α 值本身变化范围较小亦有关系。对于结构单元而言, t -ratio 值是判断统计显著性的指标,其绝对值越大,则该项在模型中的决定意义就越大。例如, T_g 模型中虽然包括 3 个显著性变量,但 Si—O—Si 伸缩振动和[BO₃]基团不对称伸缩振动峰面积较大,说明玻璃网络中 Si—O—Si 伸缩振动和[BO₃]基团的不对称伸缩振动对玻璃转变温度有着主要影响。在 S-P 模型中, T_g 和 α 可直接描述为结构峰面积的线性函数,S-P 模型预测值在统计学上不正确的概率低于 P 值,即低

于 0.1%。 η_x 为玻璃化学稳定性测试结果,对玻璃固化体的长期储存有重要意义。然而,玻璃取样的差异、样品中的杂质、烘干及测试过程中的各种因素等都会导致测试结果的偏离,造成测试误差的较大波动。因此,硼硅固化玻璃的化学稳定性 C-P 模型精度不够理想。例如,PNNL 实验室建立的元素浸出率成分模型中, η_B 模型在 1 119 组样品数据下模型精度为 0.80, η_{Na} 模型在 1 127 组样品数据下模型精度为 0.81, η_{Li} 模型在 770 组样品数据下模型精度为 0.80^[10]。尽管文献^[12]叙述的磷酸盐激光玻璃以块体玻璃质量损失率表征的玻璃化学稳定性的结构模型模拟精度 R^2 达 0.97,但根据硼硅酸盐玻璃化学稳定性的国际研究结果,水在粉末浸泡过程中会直接侵蚀玻璃网络^[29]。因此,结构基因模拟能否对 PCT 粉末法测试的玻璃固化体化学稳定性做出准确预测尚未可知,需要开展相关研究进行探索和评估。

图 5 所示的 Na、Li、B 元素浸出率 S-P 模型模拟精度 R^2 均大于 0.90,表明即便数据量很少,S-P 模拟法仍然可以对玻璃粉体化学稳定性进行较好的预测。另外,观察模型可发现,BS2 样品的测试结果出现明显偏差,推测为测试过程误差较大造成,

表 5 玻璃样品的结构-性质模型的参数独立性检验
Table 5 F-test of S-P models parameter for glass samples

Statistic parameter	T_g	α	η_{Na}	η_{Li}	η_B	η_B (without BS2)
Root mean square error	2.781 9	0.058 8	0.111 7	0.119 8	0.110 9	0.074 9
Corrected total degree of freedom	6	9	8	8	9	8
F-ratio	72.610 9	166.730 9	46.496 3	17.753 9	13.834 0	31.033 1
P	0.002 7	<0.000 1	0.001 3	0.008 2	0.006 5	0.002 9

T_g : Glass transition temperature; α : Thermal expansion coefficient; η_{Na} : Normalized loss of Na; η_{Li} : Normalized loss of Li; η_B : Normalized loss of B; η_B (without BS2): Normalized loss of B (without BS2).

表 6 玻璃样品的结构-性质模型的参数显著性检验
Table 6 T-test of S-P models parameter for glass samples

Structural peak area	t-factor					
	T_g	α	η_{Na}	η_{Li}	η_B	η_B (without BS2)
Intercept	131.44	90.73	0.05	5.57	-1.59	-6.39
A1	Insignificant	Insignificant	Insignificant	-9.45	Insignificant	Insignificant
A2	-14.74	13.04	Insignificant	Insignificant	Insignificant	4.12
A3	Insignificant	-15.02	Insignificant	5.57	-2.25	-4.37
A4	Insignificant	Insignificant	4.36	Insignificant	-0.28	1.56
A5	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant
A6	Insignificant	Insignificant	-3.60	-3.92	Insignificant	Insignificant
A7	-2.49	Insignificant	25.16	22.07	4.32	19.58
A8	Insignificant	6.59	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant
A9	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant	1.78	Insignificant
A10	-8.34	5.27	-8.90	Insignificant	Insignificant	Insignificant

若去除 BS2 样品的测试结果, 使用 8 个样品的测试数据, 则模型精度可得到进一步提高, 如图 5f 所示, 排除 BS2 样品后 η_B 模型的模拟精度提高到 0.96, 且均方根误差 RMSE 亦降低。由化学稳定性模型参数可知, Na 元素浸出率主要受到硅酸盐 Q^n 基团和 $[BO_3]$ 的影响。当 B_2O_3 含量较低时, 玻璃中 B 元素主要以 $[BO_4]$ 的形式存在, 随着 B_2O_3 含量增加且碱金属含量较少时, 玻璃中 $[BO_3]$ 数量进一步增加, 同时在 Al_2O_3 的作用下部分 $[BO_4]$ 容易转变为 $[BO_3]$, 玻璃结构变得更加疏松, 碱金属离子更容易穿过玻璃网络而浸出, 造成玻璃的化学稳定性变差, 即化学稳定性与硅酸盐网络中硅氧四面体单元桥氧数量和硼氧单元的转变密切相关。S-P 模型将玻璃中高度非线性响应的化学稳定性转化为网络中结构单元分布和数量的线性函数, 降低了玻璃性质预测的难度, 提高了对“非线性”变化的元素浸出率的模拟效果。

7 d PCT 测试是固化玻璃化学稳定性测试的最低时间要求, 因此, 其数据积累较慢, 使得成分-化稳性模型在固化体配方的辅助设计上难以尽早

发挥作用。而结构-化稳性模型能以弥补这一缺憾, 可迅速应用于固化玻璃配方设计中对玻璃化稳性的初步预测, 便于及时调整配方, 并利用所设计玻璃的实验测试结果进行模型迭代, 进一步提高预测精度。

2.4 模型验证

为了检验模型的可靠性及可用性, 以 BS10 样品为验证玻璃进行模型验证, 如图 6 所示。将 BS10 的结构数据 A_i 代入各个模型后推算对应性质, 再与 BS10 样品的测量值对比。结果显示, BS10 样品的模型预测值(实际测量值)为 $T_g=520.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($519.5\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\alpha=7.122\ 8\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ($7.277\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), $\eta_{Na}=0.686\ 3\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ($0.762\ 2\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$), $\eta_{Li}=0.569\ 9\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ($0.408\ 1\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$), $\eta_B=0.358\ 6\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ($0.387\ 0\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$), 预测精度为 $R=0.94$, BS10 的性质预测值和测量值误差在可接受范围。图中实直线的斜率代表模拟变量之间的相关性, 结构单元对性质的影响与斜率绝对值呈正相关。可以根据具体实验和模拟结果迅速调整下一步配方设计方向。

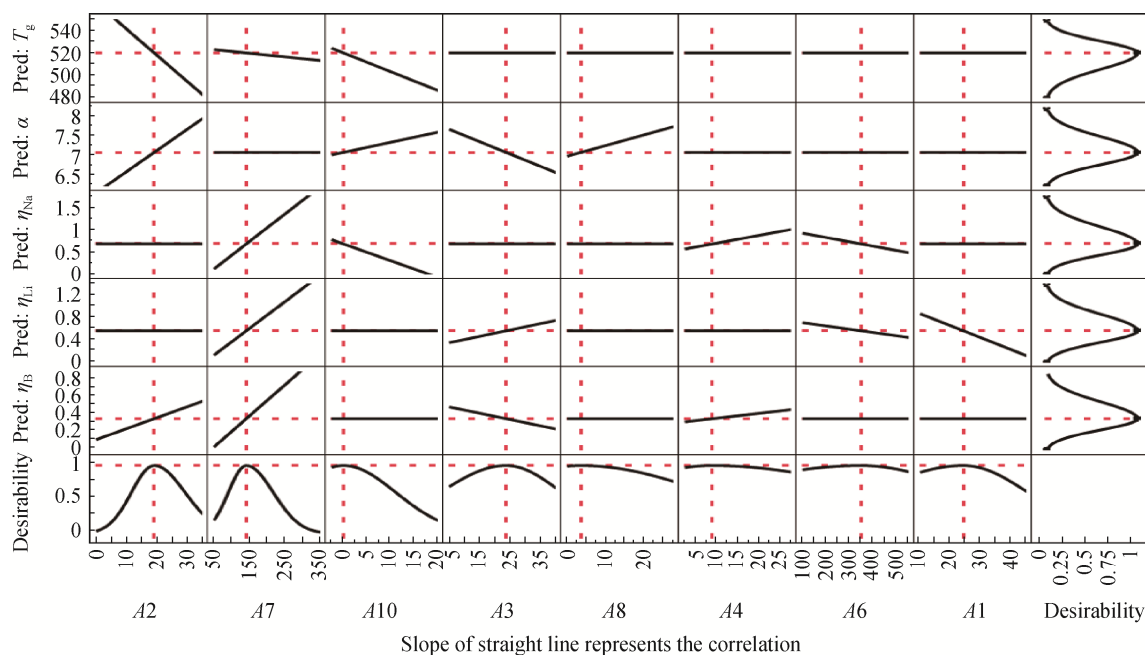


图 6 由模拟器设计玻璃特定峰面积(A_i)的性质

Fig. 6 Properties of specific structural group (A_i) of glass designed by simulators

3 结论

1) 通过实验数据建立了样品的红外结构-性质模型, 模型具有较低的误差和较高的置信度。

2) 结构模型可以较为准确的模拟玻璃元素浸出率, 可帮助固化玻璃成分设计时及时调整配方并节约化稳性测试时间。模型验证样品性质的

模型预测值/实际测量值为 $T_g=520.5\text{ }^{\circ}\text{C}/519.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha=7.122\ 8\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}/7.277\ 0\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, $\eta_{Na}=0.686\ 3\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}/0.762\ 2\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, $\eta_{Li}=0.569\ 9\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}/0.408\ 1\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, $\eta_B=0.358\ 6\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}/0.387\ 0\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, 模拟意愿为 0.94。

3) 结构基因模拟法可以通过少量的数据实现对固化体性质较为精确的模拟, 因此, 其可以辅助建立高放废液玻璃固化体配方数据库。

参考文献:

- [1] 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.
XU Kai. Mater China (in Chinese), 2016, 35(7): 481–488.
- [2] 罗上庚. 玻璃固化国际现状及发展前景[J]. 硅酸盐通报, 2003, 1: 42–48.
LUO Shangeng, S Bulle Chin Ceram Soc (in Chinese), 2003, 1: 42–48.
- [3] 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): 83–88.
SHENG Jiawei, LUO Shangeng, TANG Baolong. J Chin Ceram Soc, 1997, 25(1): 83–88.
- [4] PRAKASH A D, SINGH M, MISHRA R K, et al. Studies on modified borosilicate glass for enhancement of solubility of molybdenum[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 510: 172–178.
- [5] 盛嘉伟, 罗上庚, 汤宝龙. 国外高放废液玻璃固化体浸出行为的研究及发展[J]. 辐射防护, 1996, 16(2): 154–159.
SHENG Jiawei, LUO Shangeng, TANG Baolong. Radiat Protect (in Chinese), 1996, 16(2): 154–159.
- [6] JANTZEN C M. Systems, approach to nuclear waste glass development[J]. J Non-Cryst Solids, 1986, 84: 215–225.
- [7] HRMA P, PIEPEL G F, SCHWEIGER M. J. Property/composition relationships for hanford high-level waste glasses melting at 1 150 °C[R]. PNL-10359, Richland, WA: Pacific Northwest Laboratory, 1994.
- [8] VIENNA J, KIM D, HRMA P. Database and interim glass property models for hanford HLW and LAW glasses[R]. PNNL-14060, Richland, WA: Pacific Northwest Laboratory, 2002.
- [9] KIM D S. Glass property models, constraints, and formulation approaches for vitrification of high-level nuclear wastes at the US hanford Site[J]. J Korean Ceram Soc, 2015, 52(2): 92–102.
- [10] VIENNA J, FLUEGEL A, KIM D S. Glass property data and models for estimating high-Level waste glass volume[R]. PNNL-18501, Richland, WA: Pacific Northwest Laboratory, 2009.
- [11] VIENNA J D, KIM D S, SKORSKI DANIEL C, et al. Glass property models and constraints for estimating the glass to be produced at hanford by implementing current advanced glass formulation efforts[R]. Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA, 2013.
- [12] 张丽艳, 李洪, 胡丽丽, 等. 玻璃成分-结构-性质的“基因结构”模拟法[J]. 无机材料学报, 2019, 34(8): 885–892.
ZHANG Liyan, LI Hong, HU Lili, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2019, 34(8): 885–892.
- [13] ZHANG Liyan, XU Yongchun, LI Hong. “Gene” modeling approach to new glass design[J]. Int J Appl Glass Sci, 2019, 11(2): 294–306.
- [14] ZHANG Liyan, LI Hong, HU Lili. Statistical structure analysis of GeO_2 modified Yb^{3+} : Phosphate glasses based on Raman and FTIR study[J]. J Alloys Compounds, 2017, 698: 103–113.
- [15] ZHANG Liyan, LI Hong, HU Lili. Statistical approach to modeling relationships of composition–structure–property I: Alkaline earth phosphate glasses[J]. J Alloys Compounds, 2018, 734: 163–171.
- [16] LIU Wenxiu, YAN Sasa, WANG Yajie, et al. Composition-structure-property modeling for Nd^{3+} doped alkali-phosphate laser glass[J]. Opt Mater, 2020, 102.
- [17] 胡丽丽. 激光玻璃及应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2019: 371–374.
- [18] LI H, LI L, VIENNA J D, et al. Neodymium(III) in aluminoborosilicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2000, 278: 35–57.
- [19] ZHU Hanzhen, WANG Fu, LIAO Qilong, et al. Effect of CeO_2 and Nd_2O_3 on phases, microstructure and aqueous chemical durability of borosilicate glass-ceramics for nuclear waste immobilization[J]. Mater Chem Phys, 2020, 249(19): 122936.
- [20] GILLETTE P C, LANDO J B, KOENIG L. Band shape analysis of fourier transform infrared spectra[J]. Appl Spectrosc, 1982, 36(4): 401–404.
- [21] R CICEO LUCACEL, T RADU, A S TATAR, et al. The influence of local structure and surface morphology on the antibacterial activity of silver-containing calcium borosilicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 404: 98–103.
- [22] MIHAILOVA B, ZOTOV N, MARINOV M, et al. Vibrational spectra of rings in silicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1994, 168: 265–274.
- [23] EL-DAMRAWI G, EL-Egili K. Characterization of novel $\text{CeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses, structure and properties[J]. Physica B, 2001, 299: 180–186.
- [24] EREMYASHEV V E, KORINEVSKAYA G G, BUKALOV S S. Titanium in the Structure of alkali borosilicate glasses[J]. Glass Ceram, 2016, 72(11–12): 405–408.
- [25] EL-EGILI K. Infrared studies of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses[J]. Physica B, 2003, 325: 340–348.
- [26] LAI Yuanming, ZENG Yiming, TANG Xiaoli, et al. Structural investigation of calcium borosilicate glasses with varying Si/Ca ratios by infrared and Raman spectroscopy[J]. RSC Adv, 2016, 6(96): 93722–93728.
- [27] WINTERSTEIN-BECKMANN A, MONCKE D, PALLES D, et al. A Raman-spectroscopic study of indentation-induced structural changes in technical alkali-borosilicate glasses with varying silicate network connectivity[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 405: 196–206.
- [28] DOWEIDAR H, SADDEEK Yasser B. Effect of La_2O_3 on the structure of lead borate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2010, 356(28–30): 1452–1457.
- [29] 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.