γ辐照-腐蚀后硼硅酸盐玻璃的形貌及元素行为

牛书通[1,2] 王相龙[2] 凌永生[2] 单 卿[2] 史 潮[2] 贾文宝[2] 张建东[2]

[1]（中核四〇四有限公司 嘉峪关 735100）

[2]（南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 211106）

摘要 硼硅酸盐玻璃是现有综合性能最好的深地处置高放废物固化材料，其辐照稳定性是影响放射性核素向生物圈泄漏的重要因素。对此，在室温下分别以8 kGy和800 kGy的γ射线辐照三组分硼硅酸盐玻璃（NBS），并对辐照后的样品在不同时间下的浸出行为展开研究。采用光学显微镜和扫描电子显微镜（SEM）对实验样品的表面形貌进行分析，利用能量色散X射线谱仪（EDS）分析元素分布，并用电感耦合-等离子体光发射光谱仪（ICP-OES）对溶液元素进行表征。结果表明：γ射线在8~800 kGy的吸收剂量范围内会对硼硅酸盐玻璃的浸出行为产生影响。此外，随着腐蚀时间的延长，玻璃腐蚀效应逐渐覆盖了辐照效应。与8 kGy辐照相比，NBS玻璃样品在800 kGy辐照下的元素行为变化更为明显。在高剂量辐照后，腐蚀对表面形貌的影响更为显著，而腐蚀7 d后NBS玻璃的元素浸出率更高。

关键词 γ辐照，硼硅酸盐玻璃，表面形貌，元素浸出

中图分类号 TL94

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0094

引用该文：

牛书通, 王相龙, 凌永生, 等. γ辐照-腐蚀后硼硅酸盐玻璃的形貌及元素行为[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(2): 020203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0094.

NIU Shutong, WANG Xianglong, LING Yongsheng, *et al*. Morphology and elemental behavior of borosilicate glass after γ-irradiation and corrosion[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(2): 020203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0094.

Morphology and elemental behavior of borosilicate glass after γ-irradiation and corrosion

NIU Shutong[1,2] WANG Xianglong[2] LING Yongsheng[2] SHAN Qing[2] SHI Chao[2]
JIA Wenbao[2] ZHANG Jiandong[2]

[1](*China National Nuclear Corporation 404 Co., Ltd, Jiayuguan 735100, China*)

[2](*School of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China*)

ABSTRACT Borosilicate glass is currently the best comprehensive solidified material for deep disposal of high-level radioactive waste. The stability of borosilicate glass under irradiation is an important factor affecting the leakage of radioactive isotopes into the biosphere. In this study, three-component borosilicate glass (NBS) was irradiated by γ-rays at doses of 8 kGy and 800 kGy, respectively. The leaching behaviors of the irradiated samples at

基金资助：国家自然科学基金（12305305）与中国博士后科学基金（2023M731657）资助

第一作者：牛书通，男，2018年于兰州大学获得理学博士学位，从事核材料方向研究

通信作者：张建东，博士，硕士生导师，E-mail: zhangjd1210@nuaa.edu.cn

收稿日期：初稿 2023-10-20；修回 2024-01-15

Supported by National Natural Science Foundation of China (12305305) and China Postdoctoral Science Foundation (2023M731657)

First author: NIU Shutong (male) obtained his doctoral degree from Lanzhou University in 2018, engaged in nuclear materials research

Corresponding author: ZHANG Jiandong, doctoral degree, master's supervisor, E-mail: zhangjd1210@nuaa.edu.cn

Received 20 October 2023; accepted 15 January 2024

different absorbed doses were studied. The surface morphologies of the samples were analyzed using optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The distributions of elements were analyzed using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and the elements in solution were characterized using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES). The results indicate that the irradiation effects on the leaching behavior of borosilicate glass occurs at certain thresholds. When the corrosion time is prolonged, the corrosion effect gradually covers the irradiation effect of the glass. Compared with 8 kGy irradiation, NBS glass samples exhibit more significant changes in elemental behavior under 800 kGy irradiation. After high-dose irradiation, the effect of corrosion on surface morphology is more significant than at low doses, and the element leaching rate of NBS glass is higher after 7 days of corrosion.

KEYWORDS Gamma irradiation, Borosilicate glass, Surface morphology, Elemental leaching

CLC TL94

核能的快速发展导致大量的放射性废物产生。我国对高放废物的处理方法是“玻璃固化-深地质处理”，进行高放废物玻璃固化的首选基材是硼硅酸盐玻璃[1]。然而，在地质处理过程中玻璃固化体可能与地下水发生反应，导致放射性核素泄漏到生物圈中。此外，高放射性核素还会持续衰变并产生α、β和γ辐射，累积的吸收剂量会导致玻璃固化体微观结构和宏观性能发生变化，增加放射性核素泄漏的风险[2−3]。因此，研究辐照如何影响硼硅酸盐玻璃浸出性能对高放废物的安全处置具有重要意义。然而，现有研究多集中于单一辐照或浸出对固化体的影响，辐照对玻璃固化体浸出行为的影响研究则相对较少。

早期研究普遍认为离子辐照对玻璃固化体的影响较大，辐照效应也会对固化体的浸出行为造成影响[4]。相比之下，γ辐照对硼硅酸盐玻璃的宏观性能（如硬度和模量）影响容易受到忽略[5]。Rolland等[6]研究γ辐照影响SON68（R7T7固化体的模拟玻璃）浸出率的结果表明，当最大剂量率为10 kGy/h、最大累积剂量为200 MGy时，γ辐照对玻璃浸出率的影响仍不明显。然而，近年来Mao等[7]提出β和γ辐照不仅对NBS玻璃的力学性能产生影响，还会诱导硼硅酸盐玻璃产生结构变化，如增加聚合和产生分子氧[8]。Zhang等[9]对γ射线辐照的NBS玻璃进行了元素分析，发现当剂量达到较高水平时，玻璃中的Na元素会向表面扩散，从而在玻璃表面形成“析出”效应。因此，γ辐照对硼硅酸盐玻璃的影响有其独特的规律。Abdelouas等[10]对γ辐照后腐蚀SON68玻璃的结果表明，5.8 kGy的γ辐照可使空气饱和玻璃/水体系的pH值降低，从而使水与玻璃组分之间的离子交换得到增强。

上述研究说明，长期深地处置中的γ辐照会影响硼硅酸盐玻璃的浸出行为。因此，有必要进一步研究γ辐照下的硼硅酸盐玻璃浸出行为及其内在机理。本文使用的硼硅酸盐玻璃（NBS）是稳定性较差的模型玻璃，有助于加速实验中的辐照与浸出过程。此外，除对γ辐照影响玻璃腐蚀的形貌变化及规律进行分析外，本论文也对NBS腐蚀过程中的元素析出行为进行了讨论。

1 实验过程

研究所用NBS玻璃组分如表1所示。制备方法为相应比例的玻璃原料粉末置于铝坩埚中，并在高温烧结炉中升温至1 300 °C进行熔融，熔融时间为4 h。样品冷却至室温后，进一步将其在500 °C下保温48 h，以去除残余应力。待自然冷却后，将NBS玻璃切成10 mm×10 mm×1 mm的薄片并抛光至镜面效果。用丙酮、乙醇和去离子水依次超声清洗片状玻璃样品，并用氮气吹干后用于后续实验。

表1 NBS玻璃的组分信息
Table 1 Compositions of NBS

	$x(SiO_2)$ / %	$x(B_2O_3)$ / %	$x(Na_2O)$ / %	密度 / (g·cm^{-3}) Density	Si/B物质的量比率 / % Si/B mole ratio
NBS	57.00	17.81	25.19	2.53	3.20

在辐照阶段将NBS样品用碳胶固定在塑料盒中进行γ辐照(Co-60源)，辐照地点为南京航空航天大学辐照中心。计算后得到玻璃的γ辐照剂量率为0.9 kGy/h，随着辐照时间增加，NBS玻璃的吸收剂量分别达到8 kGy和800 kGy。样品的后续浸出参考ASTM C1220-17标准，使用MCC-1静态浸泡法开展[11]。将辐照后的NBS玻璃浸泡在含36 mL去离子水的聚四氟乙烯(PTFE)罐中，此时浸泡溶液体积与样品表面积之比为15 cm。PTFE罐于不锈钢反应釜中密封并置于(90±1) °C的烘箱中进行腐蚀。腐蚀时间分别为1 d、3 d、5 d、7 d及16 d。

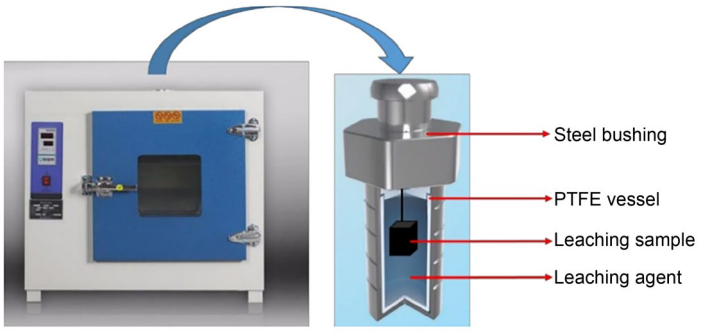

图1 MCC-1方法实验的示意图
Fig. 1 Device diagram of the MCC-1 method

对浸出后的玻璃展开表面形貌、元素分布与浸出液成分分析。采用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)对γ辐照-腐蚀后的NBS玻璃表、界面形貌进行表征，表征区域为样品中心。通过调整光学显微镜的焦距，以获得NBS玻璃在近表层、内部等不同深度位置的形貌信息。利用能量色散X射线谱仪(EDS)对样品中Na、O、Si和C元素的分布进行分析。此外使用电感耦合-等离子体光学发射光谱仪(ICP-OES)对浸出液中元素含量进行测试。元素的归一化质量损失Q_i和元素的标准浸出率$R_{N,i}$由式(1)和式(2)计算。

$$Q_i = \frac{C_i}{f_i \cdot (S_A/V)} \tag{1}$$

$$R_{N,i} = \frac{C_i}{f_i \cdot \left(\frac{S_A}{V}\right) \cdot t} \tag{2}$$

式中：Q_i为元素的归一化质量损失，g/m^2；$R_{N,i}$为元素的标准浸出率，g/(m^2·d)；C_i为浸出液中元素的浓度，g/L；f_i为原玻璃中元素的质量分数；S_A/V为样品表面积与浸出液体积之比，m^2/L；t为浸出时间，d。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌与吸收剂量相关性

无论是未腐蚀、8 kGy辐照还是800 kGy辐照后的NBS玻璃，其在1 d、3 d腐蚀后的宏观变化均不明显。对上述NBS玻璃进行光学与扫描电子显微形貌分析，腐蚀1 d状态下的样品如图2所示，未辐照的样品表面出现了个别尺寸较小的气泡。随着吸收剂量增加，NBS玻璃内部的气泡逐渐增加，并在800 kGy样品表面产生了更多明显的气泡。气泡存在于NBS玻璃表面靠下的位置，因此并不能通过扫描电镜发现。这种气泡的形成原因尚不清楚，可能是不稳定NBS玻璃在腐蚀过程中的O偏析造成，也有可能是易扩散的Na在玻璃体内偏析造成。相关实验证据和机理未能在任何文献中找到，因此有待进一步研究。

图3为在不同吸收剂量条件下腐蚀3 d后的样品形貌。与腐蚀1 d后的样品相比，腐蚀3 d后的NBS玻璃内部生成了更多、更密的气泡，同时表面出现裂纹。从光学图像可以看出，γ辐照对腐蚀3 d样品的影响与1 d遵循相似的规律，其中8 kGy样品与未辐照样品差异不大，800 kGy样品的腐蚀则更为严重。

在玻璃腐蚀过程中，800 kGy辐照后的NBS玻璃样品的表面出现剥落现象，如图4所示。出现分层现象可能是由于不同金属元素的浸出速率不同。由于玻璃内部存在微观缺陷，因此导致不同部位的腐蚀程度不同，并导致部分表面与基体分离。腐蚀3 d样品的脱落层相较于1 d的样品区域尺度相近但更厚，表明表面剥落程度可能随着浸出时间的增加而增大。

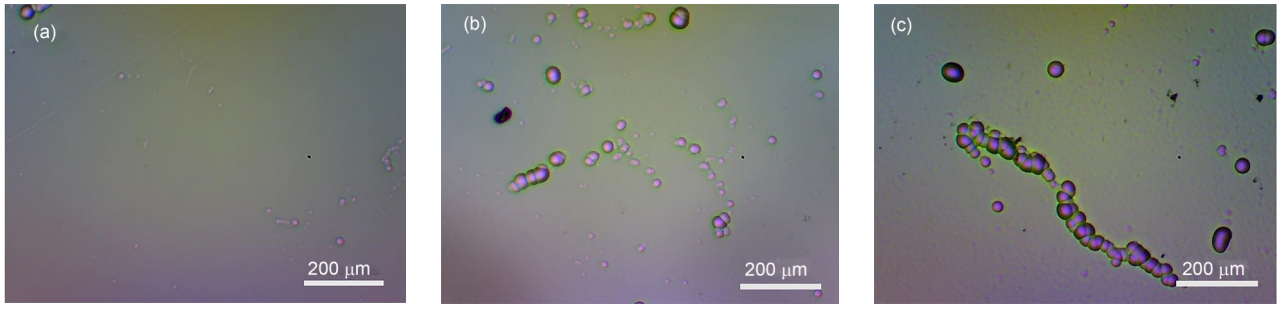

图2 腐蚀1 d后的样品形貌：(a) 0 kGy；(b) 8 kGy；(c) 800 kGy
Fig.2 Optical images of samples with corrosion time of 1 d: (a) 0 kGy; (b) 8 kGy; (c) 800 kGy

图3 腐蚀3 d后的样品形貌：(a) 0 kGy；(b) 8 kGy；(c) 800 kGy
Fig.3 Optical images of samples with corrosion time of 3 d: (a) 0 kGy; (b) 8 kGy; (c) 800 kGy

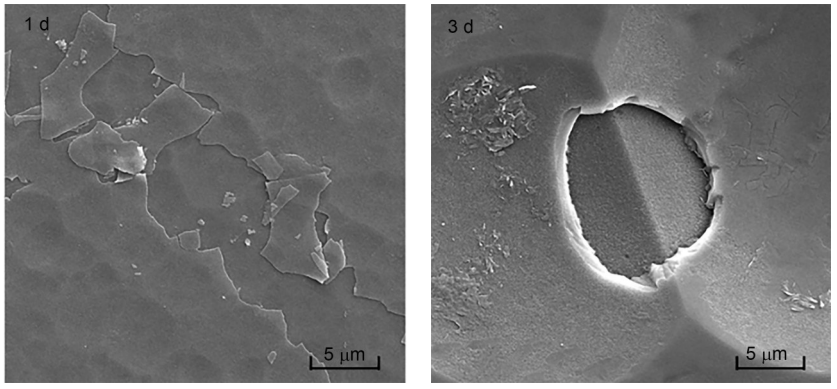

图4 吸收剂量为800 kGy，腐蚀1 d、3 d后的NBS玻璃表面图像
Fig.4 Surface images of NBS glass with corrosion time of 1 d and 3 d at an absorbed dose of 800 kGy

2.2 严重腐蚀后的玻璃形貌与元素行为

腐蚀5 d后的玻璃表面如图5所示。NBS表面直接与浸出液接触的层裂块较小且较密，而与内玻璃接触的层裂块较大且相对稀疏。表层下的玻璃层中存在气泡，但气泡数量少于腐蚀3 d的样品，且腐蚀与前者相比较轻。这可能是硼硅酸盐玻璃在腐蚀过程中产生的“凝胶层（Gel layer）”所致[12-14]，已有的研究表明，该层对碱离子的浸出速率有较大影响[15-16]。此外，所有样品表面在腐蚀5 d后破损严重，因此无法通过表面形貌研究γ辐照对玻璃腐蚀行为的影响。

随着腐蚀进一步加剧，NBS玻璃出现了严重的分层现象。其中腐蚀7 d后的样品脱落为三层，分别为最内层的玻璃基底、中间层和最外层脱落的透明外壳。其中外壳与腐蚀5 d的玻璃表层相似，存在一定的裂纹。但其在宏观上比腐蚀5 d的样品更为密集，表面结构更加稳定；中间层为一种白色絮状物质，推测其与玻璃中的Si网络结构

相关；最内层较为透明且几乎没有气泡，与未腐蚀NBS玻璃的形貌类似。此外，腐蚀16 d样品的各层与腐蚀7 d样品类似，二者均无法通过表面形貌来区分辐照/未辐照样品。

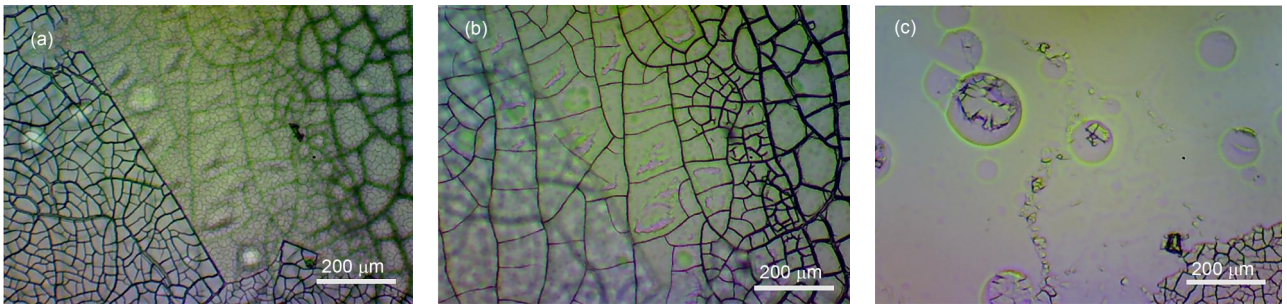

图5 腐蚀5 d后的玻璃表面：(a)样品表层；(b)样品内层；(c)样品底层
Fig.5 Optical microscopy images of glass with corrosion time of 5 d: (a) the outer surface of the front layer; (b) the inner surface of the front layer; (c) the bottom layer

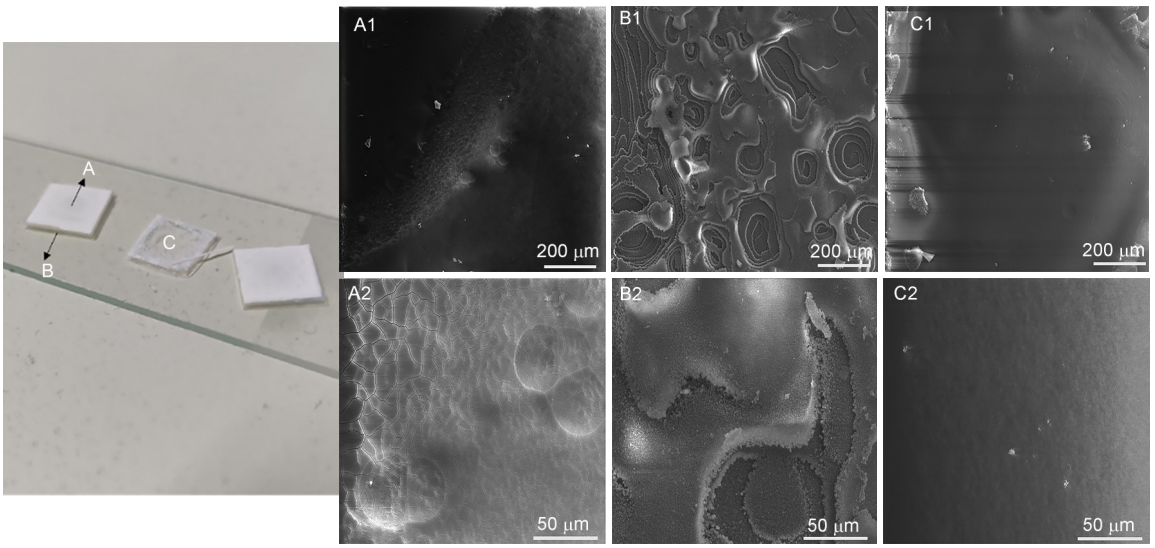

图6 腐蚀7 d后的样品(左)和表面形貌(SEM)(右)：A组、B组为样品外层脱落层的正面与背面，C组为样品内层
Fig.6 Macroscopic morphology (left) and SEMs (right) with corrosion time of 7 d: group A and group B represent the outer surface and the inner surface of the front layer, respectively, and group C represents the outer surface of the inner layer

对腐蚀7 d后的NBS玻璃截面进行EDS分析，以进一步确定其元素行为，截面样品的制备方法已在发表过的文献中描述[12]，最终测试结果如图7所示。可以看到，其明显分为三层，外壳部分的主要元素为Si、O，显示在现有测试条件下，Na元素在γ辐照-腐蚀过程中被完全浸出；中间层已无法保持块体形态，主要成分也是Si和O，其余部分被包埋树脂填充；值得注意的是，内层玻璃几乎完好无损，呈现出完整的Si、Na、O元素分布。这表明，尽管腐蚀过程中溶液进入玻璃体，但腐蚀7 d后的玻璃在内部表面可能形成一层截面扩散势垒(Interfacial diffusion barrier，IDB)[17]，其对内层玻璃起到保护从而阻止了进一步的腐蚀。

总结以上可以发现，随着腐蚀的发生，玻璃近表面处出现了气泡结构，其形貌特征与γ吸收剂量相关，此外部分位置还出现了脱落；经过5 d腐蚀后，NBS玻璃表面出现明显变化，光学显微镜下显示出明显的裂纹结构。理论研究表明，γ辐照效应有一定的阈值，当吸收剂量超过阈值时，玻璃会产生非桥氧空位中心和E'等缺陷[18-20]，从而导致了玻璃在腐蚀过程中表面形貌的差异。此外，NBS玻璃的分层发生在腐蚀过程中，并且随着时间的增加而变得更加明显。此时近表层的气泡结构与γ吸收剂量的相关性减弱；当超过7 d后，NBS玻璃被严重腐蚀，而不同吸收剂量下的NBS玻璃差异趋同。这表明NBS玻璃在γ辐照下会对腐蚀行为产生影响，但腐蚀时间足够长时，腐蚀效应可能会覆盖γ辐照产生的效应。

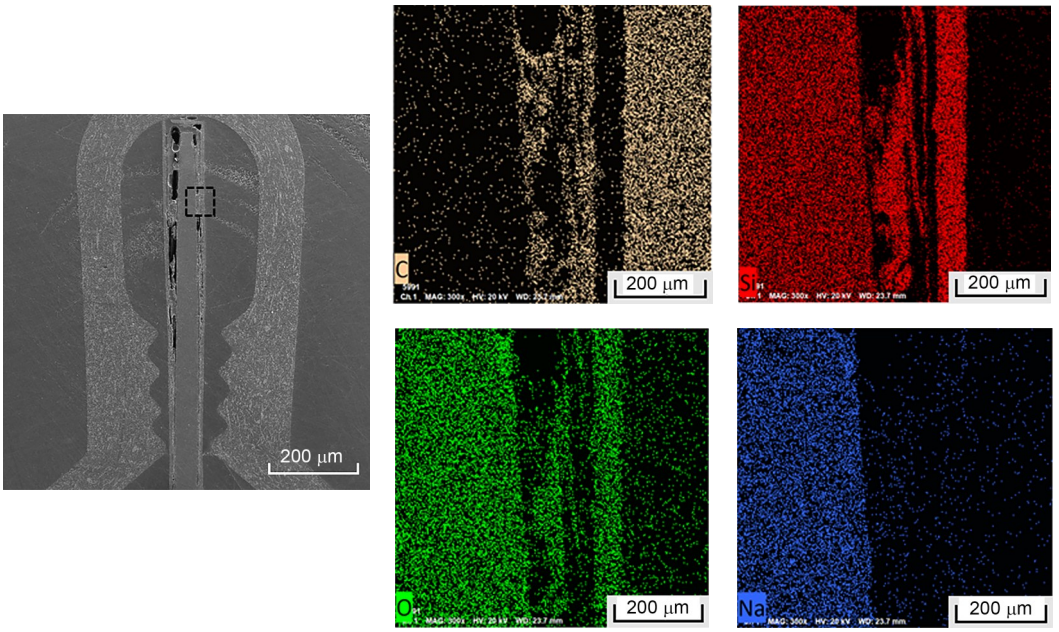

图7 腐蚀7 d后的NBS玻璃截面EDS图像，其中C元素来源于样品制备中的树脂
Fig.7 Cross-sectional EDS images of NBS glass with corrosion time of 7 d, where the carbon element originates from the resin used in sample preparation

2.3 元素浸出行为分析

NBS玻璃样品的元素归一化质量损失如图8所示。无论是Na、B，还是Si，均在γ辐照后有了更高的元素浸出量。在800 kGy辐照后，NBS玻璃的Na元素归一化质量损失从辐照前的(450±25) g/cm^{2}增加到辐照后的(559±30) g/cm^2，B元素从(450±20) g/cm^{2}增加到(534±25) g/cm^2，Si元素从(285±10) g/cm^{2}增加到(326±10) g/cm^2。此外，两种样品的元素在腐蚀7 d后归一化质量损失趋于稳定，这是截面扩散势垒与玻璃-溶液浓度梯度共同作用的结果，表明玻璃在溶液中的浸出趋于饱和。

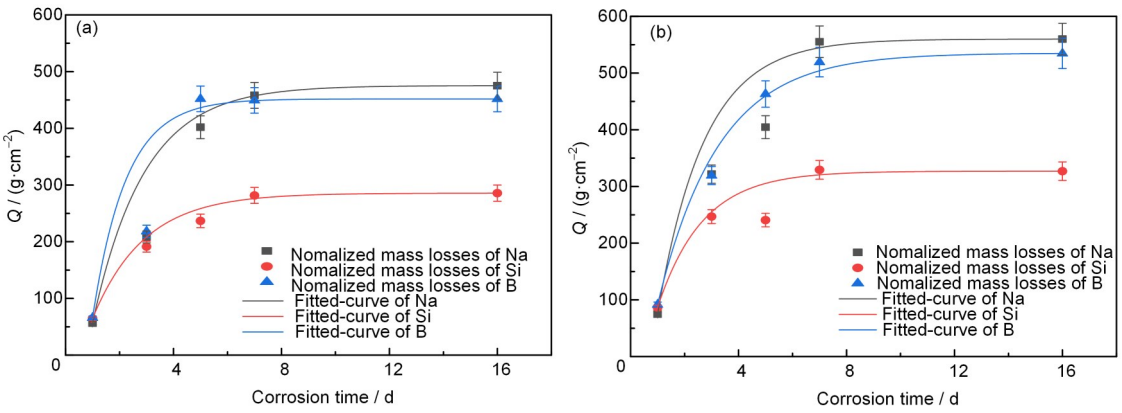

图8 NBS玻璃样品元素归一化质量损失(Q_i)：(a)0 kGy；(b)800 kGy
Fig.8 Elemental normalized mass losses (Q_i) of NBS glass samples: (a) 0 kGy; (b) 800 kGy

利用式(2)对样品的浸出率进行计算，结果如图9所示。800 kGy辐照后，元素的浸出速率明显升高。本实验条件下，未辐照样品中Na和B元素的浸出率在5 d时达到最大值，而800 kGy辐照样品的Na和B元素的浸出率在3 d时达到峰值。可以看到，尽管腐蚀效应覆盖了γ射线产生的辐照效应，但辐照仍带来显著的腐蚀增强。这种增强既包括玻璃标准浸出率的升高，也体现在最终的归一化质量损失。表明γ辐照后NBS玻璃内部存在与玻璃体内网状结构的变化相关的Na、B及Si元素

析出[9]。此外，辐照与未辐照样品在腐蚀规律上保持接近，表明其内在的腐蚀机理较为一致。

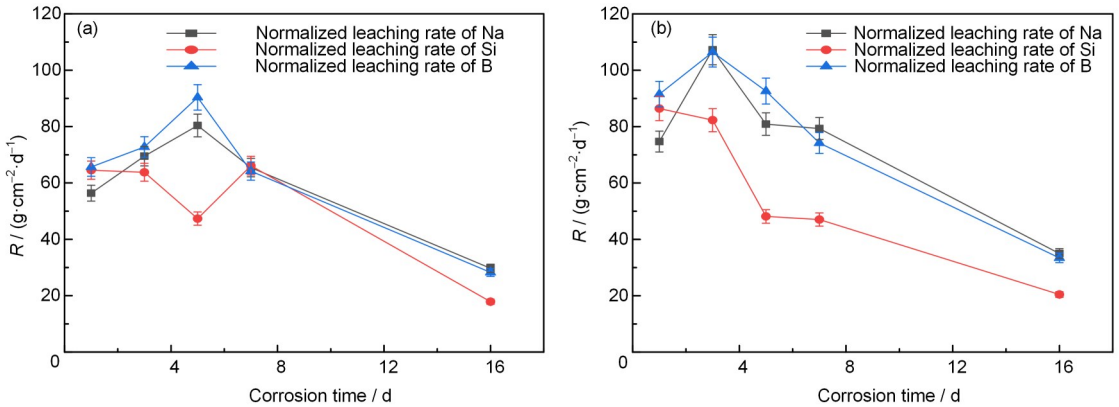

图9 NBS玻璃样品元素标准浸出率($R_{N,i}$)：(a)0 kGy；(b)800 kGy
Fig.9 Elemental normalized leaching rate ($R_{N,i}$) of NBS glass samples: (a) 0 kGy; (b) 800 kGy

3 结果讨论

玻璃浸出主要包括3个过程[21-22]：离子交换、网络水解与沉淀。当玻璃固化体与水接触时发生腐蚀，水分子扩散到玻璃基体中，水合物离子与玻璃中的碱性离子发生交换，在玻璃表面形成贫碱区；伴随着水分子进入玻璃固化体，与玻璃基体发生水解反应，导致玻璃网状结构溶解；随着反应的进行，部分离子的浸出浓度达到饱和，形成无定形扩散势垒。NBS是简单的三组分玻璃，其中Si、B构成了主要的玻璃基体，而Na是与水溶液发生离子交换的主要元素。开始腐蚀时，H^+从水中进入玻璃Na^+发生离子交换[23]，腐蚀同样促进B元素释放到浸出液中；随着腐蚀的进行，Na、B的浸出促进了玻璃与溶液之间的离子交换，也使Si元素主要通过水解反应释放到渗滤液中[24]。上述扩散满足斐克第一定律与第二定律。在γ辐照条件下，桥氧/非桥氧键被破坏，结合在$[BO_4]^-$上的Na与$[BO_3]$单元中的B在电场作用下发生扩散[9]。这促进了碱离子的迁移和偏析，从而增强了离子交换并导致辐照后碱离子的交换速率加快、浸出总量增加[14,25]。此外，Si作为基体元素很稳定，尽管在辐照还有腐蚀过程中均能观察到Si元素损失，但相较于Na、B的快速流失，Si可作为基体结构被保留下来。

由于Na、B向外扩散，腐蚀时NBS玻璃表面将形成脱碱玻璃层。与水溶液接触的硼硅酸盐玻璃发生改变，形成无定形凝胶层[26]。凝胶层通过降低玻璃内部元素的浸出速率和降低溶解速率来起到保护作用[27-28]。随着玻璃-溶液浓度差和化学作用力的逐渐降低，元素浸出速率开始变小。此外，脱碱玻璃层内还将发生缩合反应形成截面扩散势垒和沉淀矿物层[17]。随着腐蚀反应继续进行，截面扩散势垒和沉淀矿物层变得更加致密，这可能是内层玻璃几乎不发生进一步腐蚀的原因，然而该机理仍有待于进一步的实验解释。

4 结论

对γ辐照-腐蚀后的NBS玻璃样品进行了表面形貌、元素分布和元素浸出分析，以评价辐照对硼硅酸盐玻璃浸出行为的影响。随着腐蚀反应的进行，NBS玻璃的腐蚀效应对辐照效应产生覆盖，随着腐蚀时间的增加，不同吸收剂量样品间元素浸出率的差异逐渐减小。γ辐照还导致玻璃网络结构破裂，从而加速了离子交换和网络水解反应，导致辐照玻璃的元素浸出率高于原始玻璃。γ辐照对硼硅酸盐玻璃浸出行为的影响研究较少，主要是因为γ辐照效应不稳定且较离子、电子辐照效应小[9]。但在本文中，800 kGy的γ辐照明显降低了NBS玻璃的抗浸出性，因此需审慎研究以系统评价γ辐照对硼硅酸盐玻璃性能及浸出稳定性机理的影响。

作者贡献声明 张建东和贾文宝提出了本文的研究思路和实验方案；牛书通完成了工作中的辐照和腐蚀试验与论文撰写；王相龙负责了辐照、腐

蚀后的分析表征工作；凌永生、单卿、史潮为论文撰写提供了修改意见。感谢兰州大学彭海波教授对此项工作的帮助与支持。

参考文献

1 Wang J. High-level radioactive waste disposal in China: update 2010[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2010, **2**(1): 1-11. DOI: 10.3724/SP.J.1235.2010.00001.

2 沈珍瑶. 高放废物的处理处置方法[J]. 辐射防护通讯, 2002, **22**(1): 37-39. DOI: 10.3969/j. issn. 1004-6356. 2002.01.010.
SHEN Zhenyao. Method to treatment and disposal HLW [J]. Radiation Protection Bulletin, 2002, **22**(1): 37-39. DOI: 10.3969/j.issn.1004-6356.2002.01.010.

3 Ewing R C, Weber W J, Clinard F W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste[J]. Progress in Nuclear Energy, 1995, **29**(2): 63-127. DOI: 10.1016/0149-1970(94)00016-Y.

4 Zhang X Y, Yang F, Zhu S K, *et al*. Influence of ion radiation on leaching behavior of borosilicate glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2023, **602**: 122091. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122091.

5 孙梦利, 刘枫飞, 杜鑫, 等. γ辐照后硼硅酸盐玻璃的吸收光谱研究[J]. 原子核物理评论, 2017, **34**(3): 641-645. DOI: 10.11804/NuclPhysRev.34.03.641.
SUN Mengli, LIU Fengfei, DU Xin, *et al*. Study on absorption spectra of borosilicate glasses irradiated with γ rays[J]. Nuclear Physics Review, 2017, **34**(3): 641-645. DOI: 10.11804/NuclPhysRev.34.03.641.

6 Rolland S, Tribet M, Jollivet P, *et al*. Influence of gamma irradiation effects on the residual alteration rate of the French SON68 nuclear glass[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **433**(1/2/3): 382-389. DOI: 10.1016/j. jnucmat.2012.10.001.

7 Mao J J, Yang K J, Chen X, *et al*. Structural changes on the surfaces of borosilicate glasses induced by gamma-ray irradiation[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, **105**(8): 5178-5189. DOI: 10.1111/jace. 18492.

8 Ollier N, Boizot B, Reynard B, *et al*. Analysis of molecular oxygen formation in irradiated glasses: a Raman depth profile study[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, **340**(2/3): 209-213. DOI: 10.1016/j. jnucmat.2004.11.011.

9 Zhang J D, Xia X Y, Zeng F R, *et al*. Elemental behaviors of γ-irradiated borosilicate glass as a vitrification model [J]. International Journal of Applied Glass Science, 2023, **14**(3): 380-388. DOI: 10.1111/ijag.16632.

10 Abdelouas A, Ferrand K, Grambow B, *et al*. Effect of gamma and alpha irradiation on the corrosion of the French borosilicate glass SON 68[J]. MRS Online Proceedings Library, 2003, **807**(1): 397-402. DOI: 10. 1557/PROC-807-175.

11 American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard test method for static leaching of monolithic waste forms for disposal of radioactive waste: C1220-10 [S]. West Conshohocken: ASTM, 2010. DOI: 10.1520/ C1220-10.

12 Zhang J D, Zhang Y Y, Collin M, *et al*. Nanoscale imaging of hydrogen and sodium in alteration layers of corroded glass using ToF-SIMS: is an auxiliary sputtering ion beam necessary? [J]. Surface and Interface Analysis, 2019, **51**(2): 219-225. DOI: 10.1002/sia.6571.

13 Casey W H. Dynamics and durability[J]. Nature Materials, 2008, **7**(12): 930-932. DOI: 10.1038/nmat2326.

14 Cailleteau C, Angeli F, Devreux F, *et al*. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms[J]. Nature Materials, 2008, **7**(12): 978-983. DOI: 10.1038/nmat2301.

15 Gin S, Mir A H, Jan A, *et al*. A general mechanism for gel layer formation on borosilicate glass under aqueous corrosion[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, **124**(9): 5132-5144. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10491.

16 Rebiscoul D, Frugier P, Gin S, *et al*. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, **342**(1/2/3): 26-34. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.03.018.

17 Ma T Q, Jivkov A P, Li W P, *et al*. A mechanistic model for long-term nuclear waste glass dissolution integrating chemical affinity and interfacial diffusion barrier[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, **486**: 70-85. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.01.001.

18 Kumar A, Nayak C, Rajput P, *et al*. Investigation of gamma radiation induced changes in local structure of borosilicate glass by TDPAC and EXAFS[J]. Hyperfine Interactions, 2016, **237**(1): 143. DOI: 10.1007/s10751-016-1361-y.

19 Kumar A, Mishra R K, Bhardwaj Y K, *et al*. Probing electronic environment in gamma irradiated sodium borosilicate glass and simulated waste glass: a perturbed angular correlation spectroscopy study[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, **328**(2):

569-576. DOI: 10.1007/s10967-021-07686-z.

20 Kaur R, Singh S, Pandey O P. FTIR structural investigation of gamma irradiated BaO – Na_2O – B_2O_3 – SiO_2 glasses[J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, **407** (24): 4765-4769. DOI: 10.1016/j.physb.2012.08.031.

21 Gin S, Abdelouas A, Criscenti L J, *et al*. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass[J]. Materials Today, 2013, **16**(6): 243-248. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.06.008.

22 Vienna J D, Ryan J V, Gin S, *et al*. Current understanding and remaining challenges in modeling long-term degradation of borosilicate nuclear waste glasses[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2013, **4** (4): 283-294. DOI: 10.1111/ijag.12050.

23 Geneste G, Bouyer F, Gin S. Hydrogen – sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, **352**(28/29): 3147-3152. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol. 2006.04.023.

24 Conradt R. Chemical durability of oxide glasses in aqueous solutions: a review[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, **91**(3): 728-735. DOI: 10.1111/ j.1551-2916.2007.02101.x.

25 Boizot B, Petite G, Ghaleb D, *et al*. Migration and segregation of sodium under β -irradiation in nuclear glasses[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000, **166/167**: 500-504. DOI: 10.1016/ S0168-583X(99)00787-9.

26 Valle N, Verney-Carron A, Sterpenich J, *et al*. Elemental and isotopic (^{29}Si and ^{18}O) tracing of glass alteration mechanisms[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, **74**(12): 3412-3431. DOI: 10.1016/j. gca. 2010. 03.028.

27 Angeli F, Charpentier T, Gin S, *et al*. ^{17}O 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel[J]. Chemical Physics Letters, 2001, **341**(1/2): 23-28. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00423-7.

28 Gin S, Jégou C, Vernaz E. Use of orthophosphate complexing agents to investigate mechanisms limiting the alteration kinetics of French SON 68 nuclear glass[J]. Applied Geochemistry, 2000, **15**(10): 1505-1525. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00013-5.