

氧化钆对铁磷酸盐玻璃结构的影响

赖元明¹ 梁晓峰^{*,1,2} 钱斌¹ 高龙¹ 杨世源¹ 尹光福²

(¹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,绵阳 621010)

(²四川大学材料科学与工程学院,成都 610065)

摘要: 为探究 Gd₂O₃ 含量对 40Fe₂O₃-60P₂O₅(mol%)基础玻璃结构的影响,采用传统熔融-冷却法制备 $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(100-x)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ ($0 \leq x \leq 12\text{mol}\%$)系列玻璃。利用 XRD、SEM、FTIR 和 Raman 等手段对玻璃结构进行表征,并测试了玻璃密度和维氏硬度。结果表明,在 Gd₂O₃ 含量小于等于 4mol%时,易形成均质玻璃,在此范围内,玻璃密度和硬度都随 Gd₂O₃ 含量的增加而增加,玻璃结构以焦磷酸盐结构为主,并伴随少量的正磷酸盐和偏磷酸盐结构。在磷酸盐玻璃结构中,Gd³⁺作为网络修饰离子,位于玻璃网络结构间隙。

关键词: 铁磷酸盐;氧化钆;玻璃结构

中图分类号: TQ171; TL94

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)04-0721-06

Influence of Gadolinium Oxide on Structure of Iron Phosphate Glasses

LAI Yuan-Ming¹ LIANG Xiao-Feng^{*,1,2} QIAN Bin¹

GAO Long¹ YANG Shi-Yuan¹ YIN Guang-Fu²

(¹State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The glass samples with composition $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(100-x)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ ($0 \leq x \leq 12\text{mol}\%$) have been prepared by the conventional melt quench method. The structure of the studied glasses have been investigated using X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectra. The compositions containing up to 4mol% of Gd₂O₃ formed glasses. Density and hardness of the studied glasses increase with addition Gd₂O₃ content. FTIR and Raman data suggest that the addition 4mol% Gd₂O₃ in the 40Fe₂O₃-60P₂O₅ (mol%) glass does not produce any fundamental change in structure of the phosphate network, which consists of predominantly pyrophosphate groups with a small proportion of metaphosphate and orthophosphate groups. From all these considerations we can conclude that Gd₂O₃ enters in the structure of studied glasses as a network modifier.

Key words: iron phosphate; gadolinium oxide; glass structure

铁磷酸盐玻璃具有良好的化学稳定性和较低的熔融温度^[1],对磷酸盐、硫酸盐、氧化铁、氧化铬和

其他一些重金属元素具有较大的包容量^[2],被认为是一种新型高放射性核废物玻璃固化载体。研究表

收稿日期:2011-09-16。收修改稿日期:2011-10-27。

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开放基金 (No.10zxk14);西南科技大学研究生创新基金 (No.11ycj01)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:liangxiaofeng@swust.edu.cn;会员登记号:S06N4938M1007。

明^[3-5], $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5(\text{mol}\%)$ 铁磷酸盐基础玻璃可用来固化包含 Cr、Cs、U 等氧化物的核废物^[6-8]。

由于锕系放射性核素 Pu 具有高放射毒性, 为避免辐射危害, 研究人员常用结构和性质相似的非放射性元素进行模拟实验。作为非放射性元素, Gd 在离子半径、电子排布和元素价态等方面的性质与高放射毒性的锕系核素 Pu 相似, 并且具有良好的中子吸收效果, 采用 Gd 替代 Pu 进行模拟固化研究有较大的实用价值^[9-11]。Karabulut 等^[12]研究认为, 铁磷酸盐玻璃可用于固化含 Pu 的废物。但对核素 Pu 在铁磷酸盐玻璃中的含量, 及赋存状态等研究较少, 因此了解 Gd 在铁磷酸盐玻璃固化体中的赋存状态对于进一步研究和改进放射性核素 Pu 的固化具有重要意义。本文通过测试含氧化钆的铁磷酸盐玻璃的 XRD、SEM、FTIR、Raman、密度和硬度, 探讨了氧化钆对铁磷酸盐玻璃结构的影响, 为铁磷酸盐玻璃固化 Pu 提供了一定的参考。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用传统熔融-冷却的方法制备 $x\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-(}100-x\text{)(}40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5\text{)}(0 \leq x \leq 12\text{mol}\%)$ 系列玻璃。以分析纯的化学试剂 Gd_2O_3 、 Fe_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 按上述化学计量比准确称量, 将 40 g 原料充分研磨均混后分别装入刚玉坩埚, 配合料经 250 °C 加热使 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 充分分解排除 NH_3 和 H_2O , 于高温炉中以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 1200 °C, 并在 1200 °C 保温 2 h, 将玻璃熔体浇注于不锈钢模具, 于 475 °C 退火 3 h, 再随炉降至室温, 获得样品。将部分样品研磨成粉末状, 供分析测试。

1.2 分析测试

利用 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射分析仪分析试样是否晶化, 铜靶 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 扫描角度为 $2\theta: 5^\circ\sim 80^\circ$, 步宽为 0.03° 。利用日本 Hitachi 仪器公司生产的 TM-1000 型扫描电子显微镜观察样品微观形貌。用美国 PE 公司生产的 Spectrum One 型智能傅立叶变换红外光谱仪测试样品的红外光谱, KBr 粉末压片法, 采谱范围为 $400\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。在室温条件下, 利用 Renishaw InVia 型拉曼光谱仪测试了样品的拉曼光谱, 测试范围: $250\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, 激发光波长为 514.5 nm。以水作为悬浮介质, 用阿基米德原理在常温条件下测试玻璃样品的密度, 所用天平精度为 0.1 mg。利用 HV-1000A 型显微硬度计

测试玻璃样品的维氏硬度, 载荷 300 g, 保荷时间 15 s, 每个玻璃样品测试 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 固化体的成玻璃性能

均质玻璃结构是放射性废物玻璃固化的基本要求, 通过分析玻璃固化体的结晶情况和微区形貌, 可以获得固化体的成玻璃特性^[13-15]。图 1 为样品的 XRD 图。由图可看出, 未加 Gd_2O_3 的样品 XRD 图中没有衍射峰。在添加 1mol%~4mol% Gd_2O_3 的样品中, XRD 未能检测到晶相(图 1, $x=1\text{mol}\%$, $2\text{mol}\%$, $3\text{mol}\%$, $4\text{mol}\%$), 样品仍为非晶态结构。当 Gd_2O_3 含量达到 6mol% 时, XRD 图中出现了磷酸钆和磷酸铁晶相结构 (GdPO_4 , PDF No.32-0386; FePO_4 , PDF No. 77-0094) 的衍射峰, 进一步增大 Gd_2O_3 含量, 衍射峰的强度增加, 没有出现其他衍射峰。图中没有出现 Gd_2O_3 的特征衍射峰, 说明 Gd_2O_3 全部与玻璃基体发生反应。未加入 Gd_2O_3 的基础玻璃中, n_0/n_p 比为 3.50, 此时体系属于焦磷酸盐玻璃, 引入 Gd_2O_3 使体系中 n_0/n_p 比逐渐增大。 n_0/n_p 比增加导致磷酸盐玻璃网络结构的解聚, 使磷酸盐玻璃体系成玻璃能力下降。本实验中, 当 Gd_2O_3 含量不超过 4mol% 时, 即体系 $n_0/n_p=3.50\sim 3.60$, 此时体系易形成均质玻璃。当 $x=6\text{mol}\%$ 时, 体系的 $n_0/n_p=3.66$, 此时基体中已出现晶相。除此之外, 金属阳离子同铁磷酸盐形成玻璃的能力还与阳离子场强 Z/r^2 (Z 为电价, r 为离子半径) 呈线性增加关系^[16], 钆离子的离子场强低于铁离子的离子场强, 因此伴随 Gd_2O_3 加入量的增加, 磷酸盐玻璃形成能力减弱。

图 2 为部分样品 SEM 图。可以看出, 当 Gd_2O_3

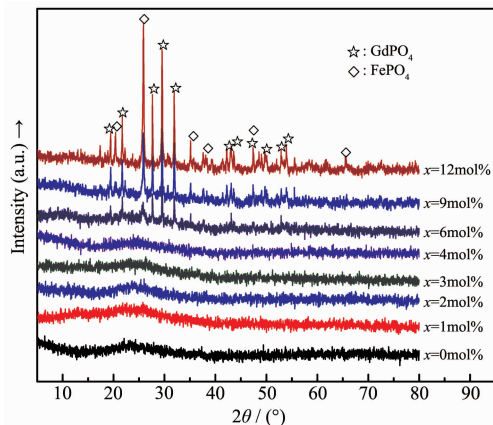


图 1 $x\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-(}100-x\text{)(}40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5\text{)}$ 样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of $x\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-(}100-x\text{)(}40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5\text{)}$ samples

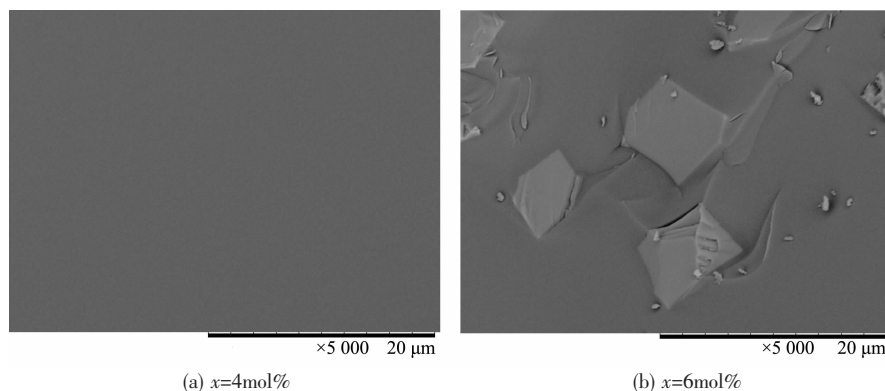


图 2 $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(100-x)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of the $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(100-x)(\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ samples

含量为 4mol%时,样品为均质玻璃,而当 Gd_2O_3 含量为 6mol%时,玻璃基体中出现了晶体。晶相的出现使磷酸盐玻璃从均质结构变成由磷酸钆和磷酸铁微晶与磷酸盐玻璃基体组成的混合结构。

2.2 氧化钆对铁磷酸盐玻璃微结构的影响

玻璃固化体的振动光谱包含了玻璃固化体微结构的变化信息^[17-20]。图 3 为 $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(100-x)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ 玻璃样品在 $400\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱图。可以看出,所有玻璃样品具有相似的红外光谱,这说明加入 Gd_2O_3 , 固化体结构变化较小。由于红外光谱交叠较严重,为了能够更深入了解氧化钆对铁磷酸盐玻璃微结构的影响,采用 Gaussian 拟合法对红外吸收光谱进行去卷积处理。

以未添加 Gd_2O_3 和添加 4mol% Gd_2O_3 的玻璃固化体为例,图 4 给出了玻璃样品的红外光谱去卷积图。对于未添加 Gd_2O_3 的玻璃固化体(见图 4a), 红外光谱位于在 513 cm^{-1} 和 573 cm^{-1} 处的 2 个弱峰分别归属于 $\text{O}=\text{P}-\text{O}$ 弯曲振动和 Q^1 四面体中 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 弯

曲振动模式^[21-26], 630 cm^{-1} 和 1195 cm^{-1} 对应 $\text{Fe}-\text{O}-\text{P}$ 伸缩振动^[27-28], 746 cm^{-1} 属于磷酸盐环状结构中 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 对称伸缩振动^[28], 845 cm^{-1} 和 929 cm^{-1} 分别属于

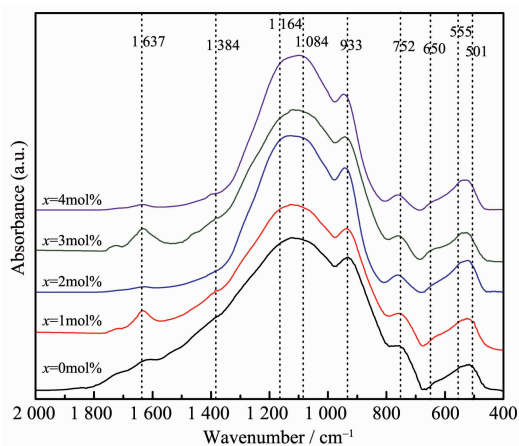


图 3 $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(100-x)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ 玻璃的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(100-x)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ glasses

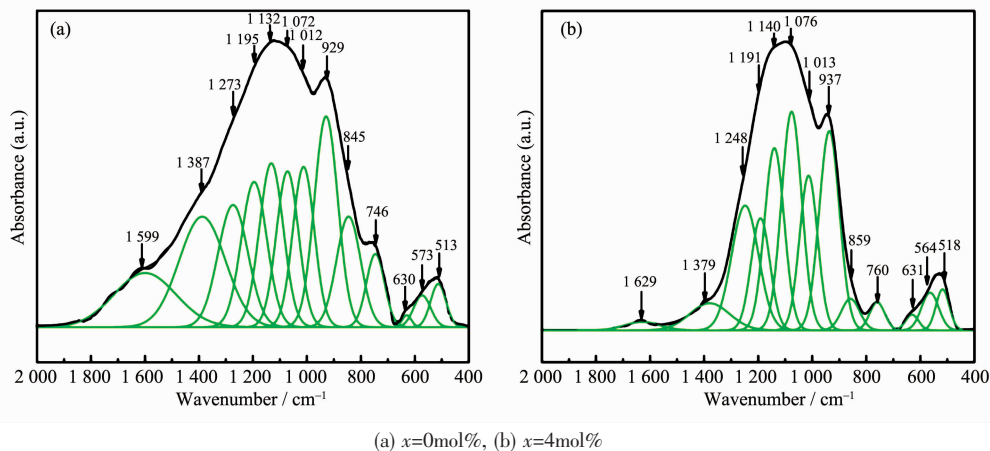


图 4 $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(100-x)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ 玻璃的红外光谱去卷积图

Fig.4 Deconvolution of IR spectrum for $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(100-x)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ glasses

Q^1 四面体中 P-O-P 键对称和反对称伸缩振动^[29-30], 1012 cm^{-1} 和 1072 cm^{-1} 分别归属于 Q^0 和 Q^1 四面体末端 P-O 振动^[31-33], 1132 cm^{-1} 归属于 PO_2 反对称伸缩振动^[34], 1273 和 1387 cm^{-1} 分别归属于 P=O 反对称和对称伸缩振动^[34-35], 1599 cm^{-1} 归属于样品测试过程中吸附游离水的 -OH 弯曲振动模式^[36-37]。40mol% Fe_2O_3 -60mol% P_2O_5 铁磷酸盐玻璃表现出明显的焦磷酸盐特征, 但仍有少量的正磷酸盐和偏磷酸盐结构。当 $n_o/n_p=3.50$ 时, 理论上磷酸盐玻璃为焦磷酸盐结构, 出现正磷酸盐(Q^0)和偏磷酸盐(Q^2)结构是因为在玻璃熔体中焦磷酸盐(Q^1)发生如下歧化反应^[38-41]: $2Q^1 \rightleftharpoons Q^0 + Q^2$ 。由图 4b 可以看出, 845 cm^{-1} 和 929 cm^{-1} 附近属于 P-O-P 键对称和反对称振动的吸收带向高频方向移动, 这是由于添加 Gd_2O_3 使得 P-O-P 键增强所引起的。

图 5 为玻璃的拉曼光谱。根据文献^[42], 634 和 1247 cm^{-1} 附近的谱带归属于 Q^2 四面体中桥氧基团 P-O-P 对称伸缩振动和非桥氧基团(PO_2)反对称伸缩振动, 768 和 1049 cm^{-1} 处振动峰分别归属于 Q^1 四面体中桥氧基团 P-O-P 和非桥氧基团(PO_2)对称伸缩振动, 938 cm^{-1} 处振动峰归属于 Q^0 结构单元的反对称伸缩振动, 1356 cm^{-1} 附近谱带归属于 P=O 双键的伸缩振动。随着 Gd_2O_3 含量的增加, 位于 1049 cm^{-1} 处振动峰移至 1069 cm^{-1} , 这是由于 Gd^{3+} 部分取代铁离子作为磷酸盐玻璃网络修饰离子使得 Q^1 四面体中 P-O-P 键增强。 1132 cm^{-1} 处属于 Q^2 四面体中非桥氧基团的对称振动峰逐渐增强, 而 1247 cm^{-1} 附近的谱带归属于 Q^2 四面体中非桥氧基团

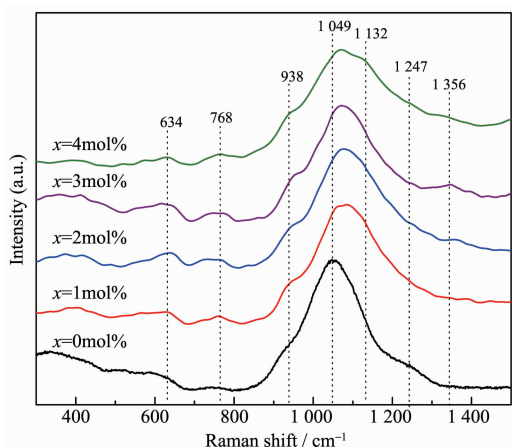


图 5 xGd_2O_3 -(100-x)(40 Fe_2O_3 -60 P_2O_5)玻璃的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of xGd_2O_3 -(100-x)(40 Fe_2O_3 -60 P_2O_5) glasses

(PO_2)反对称伸缩振动峰逐渐减弱, 表明 Gd_2O_3 含量的增加导致磷酸盐结构单元的有序度增加。拉曼光谱分析表明, 玻璃网络结构中以焦磷酸盐基团为主, 同时有正磷酸盐和偏磷酸盐基团存在, 这与红外光谱分析结果一致。

红外和拉曼光谱分析结果表明, 铁磷酸盐玻璃网络受 Gd_2O_3 含量影响较小。磷酸盐玻璃微结构主要受修饰阳离子性质和 n_o/n_p 比的影响, 一般地, 在玻璃结构中 Gd^{3+} 配位数分别是 6(离子半径为 93.8 pm)和 9(离子半径为 110.7 pm), 基于 Gd^{3+} 在玻璃中的高配位数, Gd^{3+} 只能作为磷酸盐玻璃网络修饰离子, 填充于网络间隙中^[15], 因而对磷酸盐玻璃网络结构影响较小; 另一方面, 添加 4mol% Gd_2O_3 后, 玻璃固化体 n_o/n_p 从原来的 3.50 增大到 3.60, n_o/n_p 比变化较小, 对磷酸盐玻璃网络结构影响不明显。

2.3 氧化钆对铁磷酸盐玻璃固化体密度和硬度的影响

玻璃密度和维氏硬度大小测定结果如图 6 所示。玻璃密度在 $3.03\sim 3.24\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间。添加 Gd_2O_3 后玻璃固化体的密度增加, 且随 Gd_2O_3 含量增加而增大。一方面, 由于 Gd^{3+} 作为网络修饰离子, 位于网络结构间隙, 没有改变铁磷酸盐网络结构, 也没改变网络体积, 使得磷酸盐玻璃网络在相同体积条件下更加致密, 从而导致铁磷酸盐玻璃密度随 Gd_2O_3 含量增加而增加。另一方面, 玻璃固化体中引入更多重金属元素也将导致玻璃密度增加。铁磷酸盐玻璃维氏硬度也随 Gd_2O_3 含量增加而增大, 同样, 由于 Gd^{3+} 作为网络修饰离子, 填充玻璃网络结构间隙, 当含量 4mol% 时, 由于离子间的相互作用增强, 使得玻璃结构的致密性增加, 从而使磷酸盐玻璃网络强

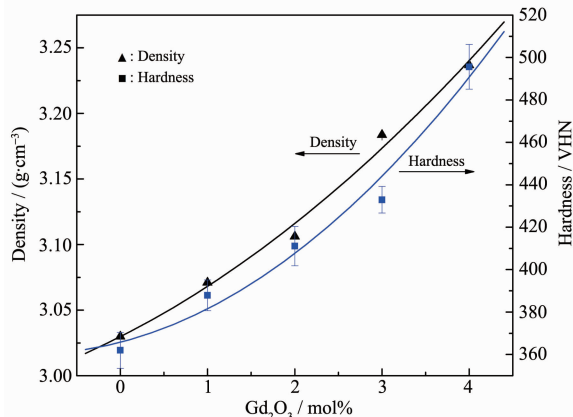


图 6 Gd_2O_3 含量对玻璃密度和维氏硬度影响

Fig.6 Effect of Gd_2O_3 content on the density and Vickers hardness of the glasses

度增加,宏观表现为磷酸盐玻璃硬度增加。玻璃密度增加,将有利于减小固化体的体积。玻璃的硬度增加,表明玻璃固化体具有较强的网络结构,有利于改善玻璃固化体的化学稳定性和抗压性能。

3 结 论

当 Gd_2O_3 的含量不超过 4mol% 时,样品易于形成均质玻璃;而当 Gd_2O_3 含量大于等于 6mol% 时,样品中存在部分晶相嵌入玻璃基体中。添加 4mol% Gd_2O_3 对均质磷酸盐玻璃的网络结构影响较小,玻璃固化体以短链的焦磷酸盐(Q^1)结构单元为主,伴随少量的正磷酸盐(Q^0)和偏磷酸盐(Q^2)。 Gd_2O_3 位于磷酸盐玻璃网络结构空隙中,起网络修饰体作用。对于钆铁磷酸盐玻璃,随着 Gd_2O_3 含量增加,玻璃固化体密度和维氏硬度均增大,表明玻璃固化体具有优良的机械性能。

参考文献:

- [1] Day D E, Wu Z, Ray C S, et al. *J. Non-Cryst. Solides*, **1998**, **241**(1):1-12
- [2] Kim C W, Day D E. *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**,**33**:20-31
- [3] Karabulut M, Marasinghe G K, Ray C S, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**,**249**:106-116
- [4] Marasinghe G K, Karabulut M, Ray C S, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**,**222**:144-152
- [5] Ray C S, Fang X, Karabulut M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**,**249**:1-152
- [6] Joseph K, Govindan Kutty K V, Chandramohan P, et al. *J. Nucl. Mater.*, **2009**,**384**:262-267
- [7] González Oliver C J R, Lovey F C, Caneiro A, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2010**,**356**:2986-2993
- [8] HUANG Wen-Hai (黄文崑), ZHOU Nai(周奈), Day D E, et al. *Chin. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(4):842-850
- [9] Fortner J A, Buck E C, Ellison A J G, et al. *Ultramicroscopy*, **1997**,**67**:77-81
- [10] Zhang Y, Navrotsky A, Li H, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**,**296**:93-101
- [11] Davis L L, Darab J G, Qian M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**,**328**(1/2/3):102-122
- [12] Karabulut M, Yuksek M, Marasinghe G K, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2009**,**355**:1571-1573
- [13] Zhang L, Brow R K, Schlesinger M E, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2010**,**356**:1252-1257
- [14] Šantić A, Moguš-Milanković A, Furi K, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**,**353**:1070-1077
- [15] MENG Xian-Feng(孟献丰), ZHANG Qi-Tu(张其土), LU Chun-Hua(陆春华), et al. *Chinese Rare Earths(Xitu)*, **2006**, **27**(1):43-46
- [16] Bingham P A, Hand R J, Hannant O M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2009**,**355**:1526-1538
- [17] ZHAO Hong-Sheng(赵宏生), LI Yan-Qing(李艳青), ZHOU Wan-Cheng(周万城), et al. *Chin. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2003**,**18**(1):27-33
- [18] HU Tang-Hua(胡唐华), BAO Wei-Ming(鲍卫民), SONG Chong-Li(宋崇立), et al. *Radiat. Prot.(Fushe Fanghu)*, **2001**, **21**(6):354-358
- [19] LIAO Qi-Long(廖其龙), WANG Fu(王辅), PAN She-Qi(潘社奇), et al. *Chin. J. Nucl. Radiochem. (Hehuaxue Yu Fangshe Huaxue)*, **2010**,**32**(6):336-341
- [20] LIANG Xiao-Feng(梁晓峰), LAI Yuan-Ming(赖元明), YIN Guang-Fu(尹光福), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(1):35-39
- [21] Magdas D A, Cozar O, Chis V, et al. *Vib. Spectrosc.*, **2008**, **48**:251-254
- [22] Doweidar H, Moustafa Y M, El-Egili K, et al. *Vib. Spectrosc.*, **2005**,**37**:91-96
- [23] Pascuta P, Borodi G, Popa A, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**,**123**:767-771
- [24] Shaim A, Et-tabirou M. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**,**80**:63-67
- [25] Had M, Jermoumi T, Toreis N, et al. *Mater. Lett.*, **2002**,**56**:486-490
- [26] Jermoumi T, Hassan S, Had M. *Vib. Spectrosc.*, **2003**,**32**:207-213
- [27] Joseph K, Govindan K K V, Chandramohan P, et al. *J. Nucl. Mater.*, **2009**,**384**:262-267
- [28] Bergo P, Reis S T, Pontuschka W M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**,**336**:159-164
- [29] Rani S, Sanghi S, Agarwal A, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **477**:504-509
- [30] Rani S, Sanghi S, Agarwal A, et al. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2009**,**74**:673-677
- [31] Kim C K, Ray C S, Zhu D, et al. *J. Nucl. Mater.*, **2003**,**322**:152-164
- [32] Sun H T, Zhang L Y, Xu S Q. *J. Alloys Compd.*, **2005**,**391**:151-155
- [33] Silva A M B, Correia R N, Oliveira J M M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2010**,**30**:1253-1258
- [34] Baia L, Muresan D, Baia M. *Vib. Spectrosc.*, **2007**,**43**:313-318
- [35] GUO Gong-Yi(郭公毅), CHEN Yu-Li(陈玉莉). *Chin. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **1997**,**12**(2):223-227
- [36] Abid M, Et-tabirou M, Taibi M. *Mater. Sci. Eng., B*, **2003**, **97**:20-24

- [37]Moustafa Y M, El-Egili K. *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**,**240**: 144-153
- [38]Chahine A, Et-tabiroua M, Pascal J L. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**: 2776-2780
- [39]Brow R K, Tallant D R, Myers S T. *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**,**191**:45-55
- [40]Fang X Y, Ray C S, Moguš-Milanković A. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**,**283**:162-172
- [41]Moguš-Milanković A, Pavić L, Reis S T. *J. Non-Cryst. Solids*, **2010**,**356**:715-719
- [42]Reis S T, Moguš-Milanković A, Ličina V, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**,**353**:151-158