

УДК 542.05,666.11.01,621.039.736

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЦЕЗИЯ И/ИЛИ СТРОНЦИЯ

© 2024 г. Карпович Н. Ф.^{1,*}, Алой А. С.¹, Сластихина П. В.¹, Кольцова Т. И.¹,
Орлова В. А.¹, Тюрнина Н. Г.², Тюрнина З. Г.²

¹АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
Россия, 198021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28
²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
*e-mail: knf@khlopin.ru

Поступила в редакцию 27.05.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Объектом исследования являются боросиликатные стекла с отдельным и совместным включением оксидов Cs и/или Sr в количестве 5, 10 и 15 мас. %, которые могут быть использованы в схеме фракционирования жидких высокоактивных отходов от переработки отработанного ядерного топлива. При изучении физико-химических, теплофизических и механических свойств синтезированных стекол основное внимание уделялось их соответствию критериям качества, установленным в нормативном документе НП-019-15. Исследования стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что их структура меняется незначительно относительно структуры исходной стеклофритты. Исключением стало стекло с включением 15 мас. % Cs₂O, на КР-спектрах которого появились новые полосы, а также происходило увеличение его молярного объема и уменьшение температуры стеклования. Однако эти изменения практически не отразились на теплофизических и механических характеристиках. Полученные данные показали, что свойства стекол в изученном интервале концентраций оксидов Cs и/или Sr удовлетворяют действующим критериям качества продукта в виде остеклованных концентратов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr после фракционирования жидких ВАО.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, оксид цезия, оксид стронция, структура, термическая устойчивость, механическая прочность

DOI: 10.31857/S0132665124060041, **EDN:** DWPTXU

ВВЕДЕНИЕ

Замыкание ядерного топливного цикла является стратегической государственной задачей, направленной на обеспечение ядерной и радиационной безопасности Российской Федерации. Одним из сдерживающих факторов реализации масштабной переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является образование жидких высокоактивных отходов (ВАО). В настоящее время в процессе переработки ОЯТ образующийся рафинат ВАО подлежит остекловыванию. После длительного хранения в контролируемых условиях остеклованные ВАО направляются в пункт глубинного захоронения.

Уменьшение периода потенциальной опасности остеклованных ВАО, направляемых на захоронение, может быть решено за счет фракционирования ВАО,

в ходе которого наиболее тепловыделяющие, долгоживущие и радиотоксичные радионуклиды (радиоактивные изотопы цезия, стронция, йода, технеция и др.) выделяются в отдельные фракции в соответствии с их периодом полураспада и свойствами.

Для достижения минимального объема захораниваемых ВАО необходима оптимизация составов стекол, которые могут включать как один единственный радионуклид, так и несколько групп изотопов. Перспективность использования боросиликатного стекла в качестве такой матрицы обусловлена простотой технологии и высоким коэффициентом сокращения объема ВАО [1, 2].

Выделение цезий-стронциевой фракции и ее остекловывание в форме боросиликатного стекла позволяет перейти к приповерхностному захоронению и улучшает геохимический баланс между отвержденной формой отходов и окружающей средой [3, 4]. Согласно различным оценкам, расходы на окончательное захоронение отходов при таком подходе могут быть сокращены на 50–60%. Учитывая, что цезий и стронций выделяются в отдельную фракцию, исследования, направленные на разработку состава боросиликатного стекла с повышенным содержанием этих радионуклидов, являются весьма актуальными [4, 5]. Практически все работы, проводимые в области изучения поведения стекла в применении к иммобилизации РАО, нацелены на получение данных, позволяющих проводить долгосрочное моделирование процессов хранения остеклованных отходов, а также на оптимизацию и унификацию условий проведения указанного выше технологического цикла.

В настоящей работе приведены результаты исследования структуры и ряда свойств боросиликатных стекол, полученных с использованием фритты, разработанной для РАО опытно-демонстрационного центра Горно-химического комбината (ОДЦ ГХК) [5], содержащих 5, 10, 15 мас. % оксидов Cs и/или Sr.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ОБОРУДОВАНИЕ

Оценка аморфности синтезированных стекол проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра D2 PHASER BRUKER. Состав и однородность образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) при помощи сканирующего электронного микроскопа MIRA3 XM фирмы TESCAN. Характеристика однородности – коэффициент вариации – рассчитывалась по формуле

$$K = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где K – коэффициент вариации, отражающий степень отклонения содержания рассматриваемого компонента стекла от среднего значения его содержания в стекле, %; S – среднеквадратичное отклонение, которое дает абсолютную оценку меры разбросанности значений; \bar{x} – среднее содержание рассматриваемого компонента в стекле. Коэффициент вариации определялся для элементов Na, Si, Al, Ca, Mn, Sr, Cs.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на рамановском спектрометре Bruker Senterra II в спектральном диапазоне от 50 до 1450 см^{-1} с длиной волны лазера 785 нм (спектральное разрешение – 1.5 см^{-1} , мощность лазера – 100 мВт). Регистрацию и обработку спектров проводили с использованием программы OPUS 8.2. Для каждого спектра выполнена процедура коррекции базовой линии.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ [6] с использованием аналитических весов OHAUS Explorer E 1214 (ошибка измерения – $\pm 0.2\%$). Расчет молярного объема (V) выполняли по формуле $V = M/\rho$, где M – молярная масса стекла, ρ – плотность стекла [7].

Определение микротвердости по Виккерсу проводили по ГОСТ [8] с помощью микротвердомера Tinius Olsen с цифровым индикатором FH-006. Измерения осуществляли при нагрузке 0.98 Н (0.05 кгс), время нагружения составляло 10 с. Величина микротвердости рассчитывалась по результатам измерений 15 отпечатков.

Температуры стеклования (T_g) и кристаллизации определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500 (МОМ), при динамическом нагреве до температуры 1050 °С со скоростью нагрева 10 °С в мин в воздушной атмосфере.

Кристаллизационную устойчивость стекла оценивали с использованием РФА после изотермической выдержки в течение 600 ч при температуре 450 °С. Исследования проводили на образцах стекол в виде пластинок, которые размещались в печи на керамической подложке.

Механическую прочность на сжатие и изгиб определяли по методике [9] с использованием разрывной машины Shimadzu AG-300kNX. Прочность на сжатие определяли на образцах, имеющих размеры 10 × 10 × 10 мм, согласно формуле

$$\sigma_{\text{сж.}} = \frac{P \cdot a}{(b \cdot h)}. \quad (2)$$

Прочность на изгиб определяли на образцах исследуемых стекол, имеющих размеры 5 × 5 × 45 мм, согласно формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = 3/2 \cdot \frac{P \cdot K \cdot a}{(b \cdot h^2)} \quad (3)$$

где $\sigma_{\text{изг}}$ – прочность при изгибе, МПа; P – разрушающая сила, Н; K – коэффициент базы испытаний; b – ширина образца, м; h – высота образца, м; a – ускорение свободного падения, 9.81 м/с².

Модуль Юнга определяли акустическим методом на образцах в виде брусков, имеющих размеры 5 × 5 × 45 мм, для этого использовали прибор «Звук-130». Количество измерений – не менее трех.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол

Навеска, представляющая собой смесь фритты, разработанной для РАО ОДЦ ГХК [5], и нитратов цезия и/или стронция марок «ч.д.а.» в необходимых пропорциях, перемешивалась в фарфоровом барабане с мелющими телами в шаровой мельнице ВМЛ-2 в течение 2 ч с целью гомогенизации. Синтез стекол проводили методом плавки шихты в платиновых тиглях в воздушной атмосфере в печи с силитовыми нагревателями при температуре 1150 °С, длительность изотермической выдержки составляла 2 ч. Расплав стекла отливали в стальную изложницу, предварительно разогретую на электрической плите до температуры 250–300 °С во избежание растрескивания образца при охлаждении. Отжиг стекол после отливки проводили в электропечи СНОЛ 12/12 при температуре 420 °С в течение 2 ч с дальнейшим остыванием до комнатной температуры вместе с печью.

Таблица 1. Химический состав синтезированных стекол (по синтезу), мас. %

№ состава	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	B ₂ O ₃	Li ₂ O	MnO ₂	SrO	Cs ₂ O
Фритта	12.50	57.00	3.00	3.00	18.00	3.50	3.00	–	–
1	11.88	54.15	2.85	2.85	17.10	3.33	2.85	5.00	–
2	11.25	51.30	2.70	2.70	16.20	3.15	2.70	10.00	–
3	10.63	48.45	2.55	2.55	15.30	2.98	2.55	15.00	–
4	11.88	54.15	2.85	2.85	17.10	3.33	2.85	–	5.00
5	11.25	51.30	2.70	2.70	16.20	3.15	2.70	–	10.00
6	10.63	48.45	2.55	2.55	15.30	2.98	2.55	–	15.00
7	11.88	54.15	2.85	2.85	17.10	3.33	2.85	1.57	3.43
8	11.25	51.30	2.70	2.70	16.20	3.15	2.70	3.15	6.85
9	10.63	48.45	2.55	2.55	15.30	2.98	2.55	4.72	10.28

Всего было синтезировано 9 образцов стекол, составы которых приведены в табл. 1.

Для составов 7–9 (табл. 1) соотношение оксидов Cs и Sr было определено исходя из их количеств в жидких ВАО.

Синтезированные стекла имели темно-фиолетовый цвет, признаков кристаллизации, пузырей, свилей и непровара не наблюдалось.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Однородность

По результатам РФА на дифрактограммах всех синтезированных стекол присутствовал один диффузионный максимум, что свидетельствует об их аморфности и отсутствии кристаллических фаз.

Коэффициент вариации, рассчитанный по формуле (1), по результатам анализа СЭМ/РСМА всех элементов, входящих в составы стекол, включая Cs и Sr, находился в пределах 10%, что говорит об однородном их распределении.

Дополнительно однородность оценивали по величине микротвердости по Виккерсу, значения которых приведены в табл. 2. Незначительный разброс этих значений и невысокие показатели величин стандартного отклонения свидетельствуют об однородности исследуемых стекол по составу и структуре, отсутствии зон ликвации и микротрещин.

Структура

Спектры КР, полученные в диапазоне 200–1450 см⁻¹, приведены на рис. 1–3. На спектрах всех образцов имеется выраженный широкий максимум 1300–1420 см⁻¹. Высокочастотный интервал 1250–1600 см⁻¹ на КР-спектрах боросиликатных стекол характеризует колебания ассиметричных и симметричных боратных группировок в тройной [BO₃] и четверной координации [BO₄] [10, 11]. Наибольшее количество выраженных полос наблюдается на спектрах образцов с Cs, при увеличении его содержания полоса 1354 см⁻¹ смещается в область

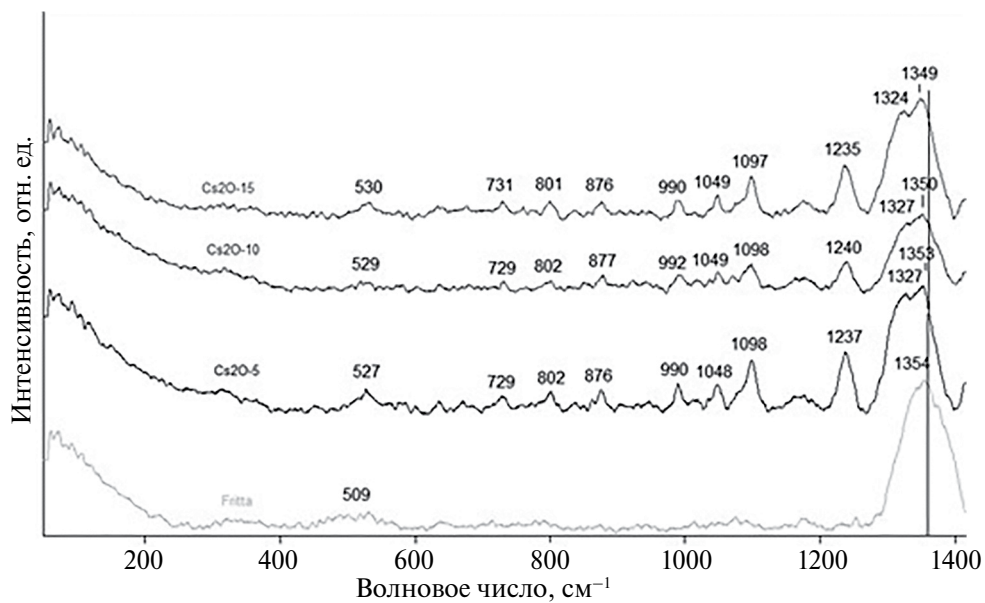
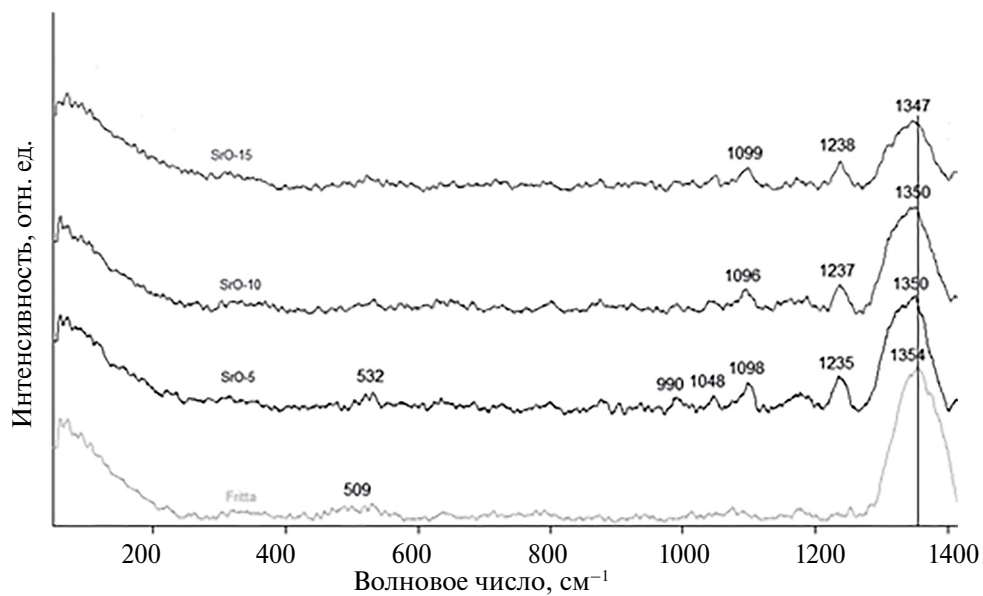
Таблица 2. Микротвердость по Виккерсу (\pm величина стандартного отклонения)

Содержание Cs ₂ O и/или SrO	мас., %	Микротвердость по Виккерсу, ГПа
Фритта	–	Не определяли
SrO	5	7.68 \pm 0.26
	10	7.66 \pm 0.35
	15	7.65 \pm 0.41
Cs ₂ O	5	8.00 \pm 0.18
	10	7.88 \pm 0.23
	15	7.65 \pm 0.40
Cs ₂ O + SrO	5	7.37 \pm 0.29
	10	7.96 \pm 0.42
	15	7.63 \pm 0.31

низких частот с появлением новой полосы 1327 при концентрациях 5 и 10 мас. % и 1324 см⁻¹ при концентрации 15 мас. % оксида Cs. КР-спектры стронциевых и стекол с суммой Cs и Sr имеют примерно одинаковый вид. Высокочастотные области для цезиевых стекол и образцов, содержащих стронций, различаются. В случае стекол со стронцием высокочастотная полоса носит ассиметричный характер, при этом она не разрешается, доминирует более высокочастотная область. Согласно работе [11], полоса 1340–1360 см⁻¹ относится к колебаниям дипентаборатной группировки, в которой возможны различные сочетания [BO₄] и [BO₃], а смещение полосы в низкочастотную область и появление линии 1324 см⁻¹ могут указывать на увеличение бора в тройной координации [BO₃] с уменьшением бора в четвертной координации [BO₄] [10].

На спектрах всех исследованных образцов проявляются хорошо выраженные полосы 1240 и 1098 см⁻¹, для цезиевых стекол также имеются полосы 1049, 990, 878, 802, 730, хорошо выражена полоса в диапазоне 520–535 см⁻¹ при всех концентрациях цезия. Максимумы в области 1200, 1035–1100 см⁻¹ относят к колебаниям тетраэдров [SiO₄] с одним (структурные единицы Q₃), двумя (Q₂) и тремя (Q₁) немостиковыми атомами кислорода [12]. Полоса около 990 см⁻¹ возникает вследствие валентных колебаний связи В–О–Si, полоса 877 см⁻¹ связана с колебаниями связи Si–O–Si и отождествляется с параметром Q₁ [13]. Полосы в области 500–600 см⁻¹ приписываются деформационным колебаниям связей двух типов Si–O–Si и Si–O–В [14], а полосы в диапазоне 450–570 см⁻¹ относят к валентным колебаниям В–О–В в тетраэдрах [BO₄] [15] или, в алюмоборосиликатных стеклах, к Al–O–Al в [AlO₄] (табл. 3) [16, 17].

В обзоре [10] показано, что структурная организация бора в щелочно-боросиликатных стеклах зависит от количества щелочных оксидов. При содержании SiO₂ \approx 50 мас. % оптимальное соотношение количества щелочных оксидов и оксида бора (R₂O/B₂O₃, где R – ион щелочного металла) для образования группировок [BO₄] и Al^{IV}–O–B^{IV} – менее 1, но более 0.5 (в мол. %); увеличение содержания щелочи способствует образованию бора в тройной координации и появлению немостиковых атомов кислорода, связанных с тетраэдрами SiO₄ [10].

Рис. 1. КР-спектры стекол с Cs_2O .Рис. 2. КР-спектры стекол с SrO .

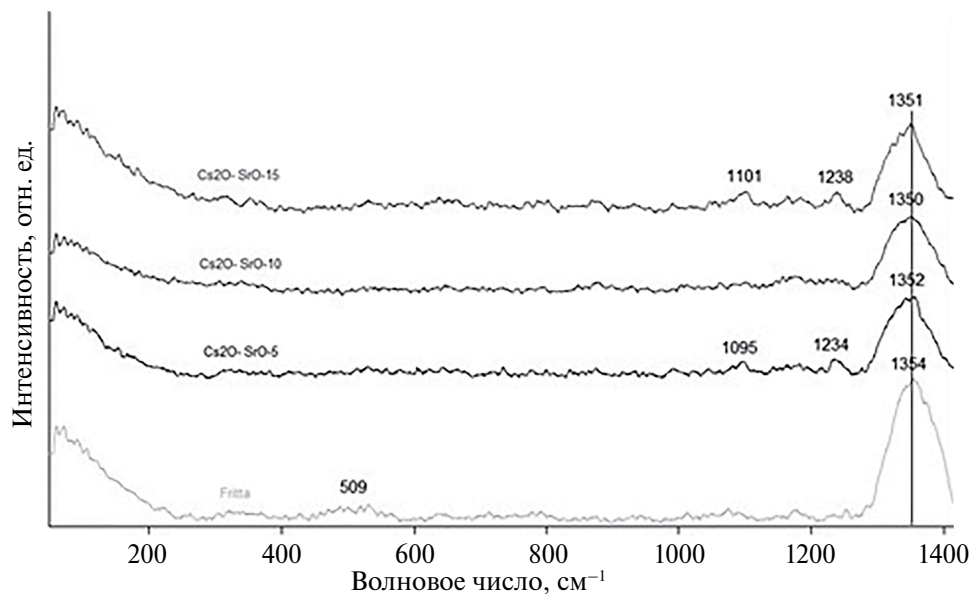


Рис. 3. КР-спектры стекол с $\text{Cs}_2\text{O}+\text{SrO}$.

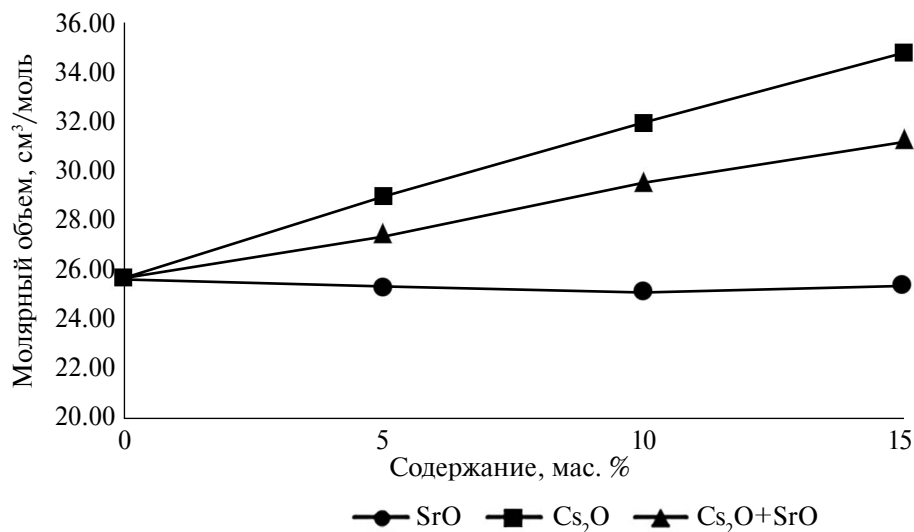
Таблица 3. Характеристические полосы на КР-спектрах серий стекол с включением Cs_2O и/или SrO

Стекло с содержанием			Структурная единица
Cs_2O	SrO	$\text{Cs}_2\text{O}+\text{SrO}$	
509–530	530	530	$\text{B}-\text{O}-\text{B}$ в тетраэдрах BO_4 [14]
530	532	532	$[\text{AlO}_4]$ $\text{Al}-\text{O}-\text{B}$ [16, 17]
730	–	–	$[\text{AlO}_4]$ [17]
802	802	–	$[\text{SiO}_4]$ [12]
876	–	–	$[\text{SiO}_4]$ [13]
990	–	–	SiO_2 (Q_2) [12]
1050	1050	–	SiO_2 (Q_3) [14]
1097	1098	1095	мостики в единицах BO_4 , дибораты [10]
1216–1240	1237	1238	Пиро-бораты [11]
1327–1324	–	–	$[\text{BO}_3]$ [13, 14]
1350–1400	1350	1350	VO_2O^- связанным со звеньями $[\text{BO}_4]$ [10]

В образцах с содержанием Sr соотношение $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \approx 0.8$, с суммой Cs и Sr это соотношение составило от 1 до 1.5, в образцах цезиевых стекол $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ – от 1.2 (5 мас. % Cs) до 1.9 (15 мас. % Cs). По-видимому, избыток щелочных оксидов в образцах цезиевых стекол вызывает изменения структуры – увеличение бора в тройной координации, присутствие немостиковых атомов кислорода, что подтверждается на КР-спектрах при смещении линии 1350 см^{-1} в область низких частот и наличии линий 1050, 990, 876, 802 см^{-1} , что может свидетельствовать о частичной деполимеризации сетки стекла.

Таблица 4. Плотность образцов стекол (г/см³)

Содержание Cs ₂ O и/или SrO	мас. %	Плотность ±0.01, г/см ³
Фритта	–	2.46
SrO	5	2.59
	10	2.66
	15	2.70
Cs ₂ O	5	2.57
	10	2.68
	15	2.72
Cs ₂ O + SrO	5	2.60
	10	2.66
	15	2.72

Рис. 4. Изменение молярного объема при увеличении содержания SrO и/или Cs₂O.

Плотность и молярный объем

Значения плотности исследуемых стекол с увеличением концентрации оксидов Sr и/или Cs линейно возрастают (табл. 4).

Изменение величины молярного объема стекол, характеризующего плотность упаковки боросиликатной сетки, варьировалось от 26.5 (фритта) до 35 см³/моль (см. рис. 4).

При включении SrO молярный объем не изменялся, тогда как при включении суммы Cs₂O и SrO (особенно Cs₂O) происходило его значительное увеличение.

По-видимому, ионы цезия, радиус которых на 30 % больше, чем радиус ионов стронция [18], встраиваясь в стеклообразующую сетку, разрыхляют ее более

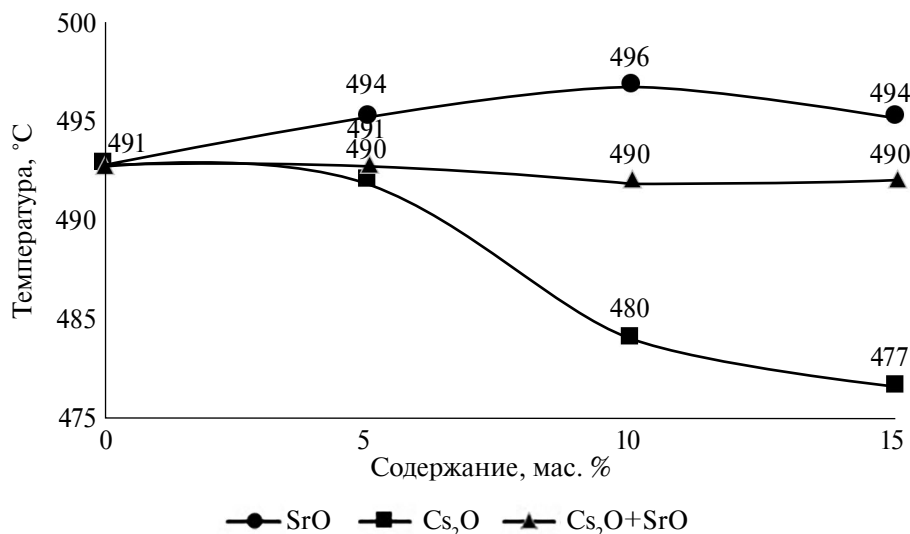


Рис. 5. Температура стеклования образцов стеклофритты и стекло с содержанием SrO и/или Cs₂O.

значительно, чем ионы стронция. Происходящее при этом изменение структуры цезийсодержащих стекол подтверждается наличием на КР-спектрах полос, относящихся к колебаниям тетраэдров [SiO₄] с немостиковыми кислородами, а также сдвигом высокочастотной полосы [BO₄] в низкочастотную область.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Температура стеклования (T_g)

На рис. 5 приведены данные T_g исходной фритты и стекло, содержащих Cs₂O и/или SrO. Анализ полученных данных показал, что добавка Sr и суммы оксидов Cs и Sr практически не изменяет температуру стеклования. Добавление оксида Cs до 15 мас. % уменьшает T_g до 477 °С.

Согласно литературным данным, в силикатных системах увеличение содержания цезия может приводить к снижению температуры стеклования вследствие деполимеризации кремний-кислородной сетки стекла. Стронций, подобно кальцию, может увеличивать степень полимеризации за счет перевода бора в четвертную координацию [19].

Кристаллизационная устойчивость

Одной из важных характеристик стекол, перспективных для захоронения РАО, является их изотермическая устойчивость. После длительной выдержки в течение 600 ч при температуре 450 °С образцы стекол сохранили форму и стеклянный блеск, не оплавившись (рис. 6). Результаты РФА показали, что стекла остались аморфными, кристаллические включения в них отсутствовали.

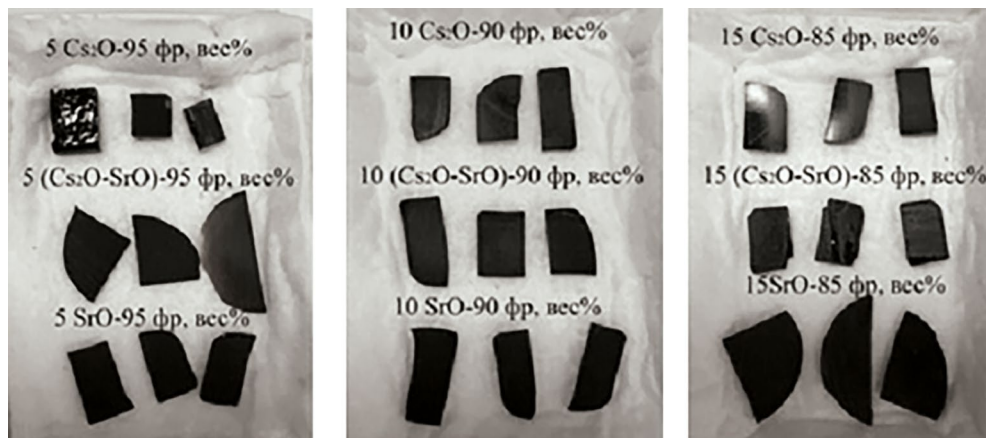


Рис. 6. Образцы стекол после 600 ч изотермической выдержки при температуре 450 °С.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Прочность на сжатие и на изгиб

Анализ величин прочности показал, что увеличение содержания оксидов Cs и Sr практически не оказывает влияния на прочность на изгиб и находится в пределах 95–116 МПа. По требованиям безопасности НП-019-15, нормирующих показатели качества стеклоподобного компаунда с РАО, эта величина должна быть не менее 9 МПа [20].

Увеличение содержания цезия понижает прочность на сжатие от 441 (5 мас. % Cs_2O) до 297 МПа (15 мас. % Cs_2O), стронция – от 435 (5 мас. % SrO) до 385 МПа (15 мас. % SrO), суммы оксидов – от 494 до 307 МПа.

Несмотря на то, что при увеличении содержания цезия до 15 мас. % прочность на сжатие значительно уменьшается, ее значение остается в пределах нормируемого – не менее 41 МПа [20].

Модуль Юнга

Значения модуля Юнга для всех исследованных стекол находятся в интервале $(6.5\text{--}7.5)\cdot 10^{10}$ Па, по нормам НП-019-15 это значение не должно быть менее $5.4\cdot 10^{10}$ Па [20].

Модуль Юнга образцов стекол при увеличении содержания Sr практически не изменяется (см. рис. 7). Модуль Юнга стекол с Cs имеет наименьшие значения и при увеличении его содержания уменьшается. Модуль Юнга образцов, содержащих сумму стронция и цезия, изменяется подобно значениям образцов, содержащих цезий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы боросиликатные стекла с высоким содержанием цезия и стронция (5, 10, 15 мас. % оксидов).

Изучение структуры цезиевых стекол методом комбинационного рассеяния выявило частичную деполимеризацию сетки стекла. На КР-спектрах при

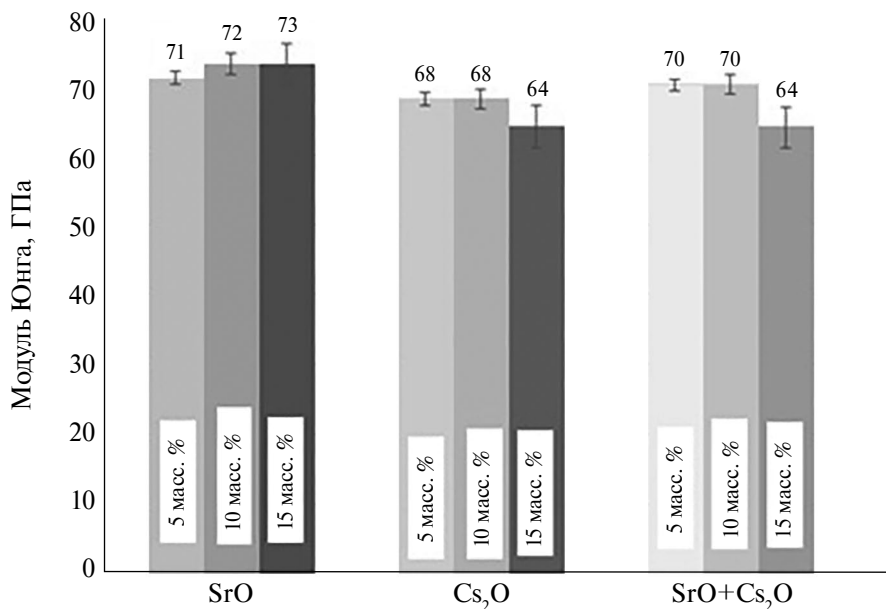


Рис. 7. Модуль Юнга образцов стекол.

увеличении содержания Cs₂O до 15 мас. % появляются полосы, подтверждающие переход бора в тройную координацию, с уменьшением бора в четвертной координации, количество немостиковых кислородов, связанных с тетраэдрами [SiO₄] в сетке, возросло.

В образцах стекла со стронцием полос, отвечающих таким эффектам, на КР-спектрах не наблюдалось, что может указывать на положительную роль иона Sr²⁺ на стабильность стекла, который, подобно иону Ca²⁺ [19], одновременно повышает его химическую стойкость.

Результаты исследований характеристик стекол показали, что образцы стекол со стронцием сохраняли свои свойства – температуру стеклования, механические свойства. При увеличении содержания цезия величина температуры стеклования понижалась, также уменьшались величины прочности на сжатие и модуль Юнга.

Проведенный комплекс исследований показал, что теплофизические и механические свойства стекол в исследованном интервале концентраций оксидов цезия и стронция удовлетворяют действующим требованиям к качеству стеклоподобного компаунда с ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr [20].

Для окончательного подтверждения данного вывода проведены исследования водостойкости и радиационной стойкости этих стекол, результаты которых будут приведены в следующей публикации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов выражает благодарность д.т.н. С.Н. Перевислову за помощь в измерении механической прочности стекол.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Алой А.С., Пузиков Е.А., Шадрин А.Ю., Аляпышев М.Ю. Проблемы модернизации экстракционной переработки отработавшего топлива // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Современные проблемы ядерного топливного цикла. 2010. Т. LIX. № 3. С. 12–23.
2. Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1985. (Technical Reports Series, № 257).
3. Feasibility of Separation and Utilization of Cesium and Strontium from High Level Liquid Waste. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1993. (Technical Report Series, № 356).
4. Aloy A.S., Koltsova T.I., Trofimenko A.V. Glass Waste Form Performance for Disposal of the Cesium and Strontium Concentrate Resulting from the Partitioning of HLW // MRS Proceedings. 1997. V. 506. P. 901–906.
5. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 67–75.
6. ГОСТ 9553-2017. Стекло и изделия из него. Метод определения плотности. М.: Стандартинформ, 2018. 8 с.
7. Голуе В.И., Шульга Т.Ф. Расчет молярного объема оксидных стекол в зависимости от их состава // Вопросы химии и химической технологии. 2010. № 4. С. 149–153.
8. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Изд-во стандартов, 1993. 35 с.
9. ГОСТ 32281.1-2013. Стекло и изделия из него. Определение прочности на изгиб. Основные принципы проведения испытаний. М.: Стандартинформ, 2014. 19 с.
10. Hubert M., Faber A.J. On the structural role of boron in borosilicate glasses // Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology, Part B. 2014. V. 55 (3). P. 136–158.
11. Yadav A.K., Singha P. A Review of Structure of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 67583–67609.
12. El Felss N., Gharzouni A., Colas M., Cornette J., Sobrados I., Rossignol S. Structural study of the effect of mineral additives on the transparency, stability and ageing of silicate gels // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2020. V. 96. № 1. P. 265–275.
13. Meera B.N., Sood A.K., Chandrabhas N., Ramakrishna J. Raman study of lead borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1990. V. 126. № 3. P. 224–230.
14. McMillan P.F. Structural Studies of Silicate Glasses and Melts—Applications and Limitations of Raman Spectroscopy // American Mineralogist. 1984. V. 69. № 6. P. 622–644.
15. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 321. P. 157–168.
16. Kidari A., Dussoy J.-L., Brackx E., Caurant D., Magnin M., Bardez-Giboire I. Lanthanum and Neodymium Solubility in Simplified SiO₂–B₂O₃–Na₂O–Al₂O₃–CaO High Level Waste Glass // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. Is. 8. P. 2537–2544.

17. Wang S., Rani E., Gyakwaa F., Singh H., King G., Shu Q., Cao W., Huttula M., Fabritius T. Unveiling Non-isothermal Crystallization of CaO–Al₂O₃–B₂O₃–Na₂O–Li₂O–SiO₂ Glass via *In Situ* X-ray Scattering and Raman Spectroscopy // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 18. P. 7017–7025.
18. Жабрев В.А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. СПб.: Отдел оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ, 1998. 188 с.
19. Stoch P. Cs containing borosilicate waste glasses // *Optica Applicata.* 2008. V. XXXVIII. № 1. С. 237–243.
20. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15) (В редакции приказа Ростехнадзора от 13.09.2021 № 299) : Утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору Утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 июня 2015 г. № 242.