

УДК 666.112.9:539.42:534:16

## ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

© 2022 г. А. Ю. Колобов<sup>1</sup>, Е. А. Семенова<sup>2</sup>, Г. А. Сычева<sup>2</sup>, \*

<sup>1</sup>ОАО «ДИНУР», ул. Ильича, 1, Первоуральск, Свердловская обл., 623103 Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: sycheva\_galina@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 17.06.2022 г.

Исследовано стеклообразование и кристаллизация стекол в системе  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Стекла получены в диапазоне составов с содержанием  $\text{CdO}$  от 21.12 до 87.00 мол. %. Для системы  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  фазовая диаграмма отсутствует, поэтому режимы синтеза выбирали на основе существующих фазовых диаграмм тройных щелочноземельных боросиликатных систем, а также подбирали эмпирическим путем. Установлена область стеклообразования в системе  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и идентифицированы кристаллические фазы, образующиеся при выработке стекол.

**Ключевые слова:** система  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , область стеклообразования, структура, кристаллизация

**DOI:** 10.31857/S0002337X22100086

### ВВЕДЕНИЕ

Боратные стекла привлекают к себе повышенное внимание, во-первых, в связи с обнаружением нелинейно-оптических свойств у многих кристаллов, полученных на их основе [1]. Кадмиево-боратные составы используются для получения «лантановой» оптики, создавая уникальность оптических постоянных [2]. Во-вторых, они представляют большой интерес для практики, так как являются основой для синтеза стекол, керамики и огнеупорных материалов. Изучение областей стеклообразования в этих системах актуально также в связи с проблемами захоронения радиоактивных отходов в боросиликатные матрицы. Одно из первых упоминаний о системе  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3$  приведено в работе [3, С. 55]. Именно там приведена таблица (рис. 1), в которой среди прочих указана информация о  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3$ . Рядом мелким шрифтом в скобках указана цифра 156, смысл которой раскрывается на стр. 76 в разделе «Литература»: Mazzetti and de Carli // *Gazzetta chimica italiana*. 1926. Т. 56 II. Р. 19–29. Таким образом, одними из первых исследователей, обративших внимание на кадмиевоборатную систему, были итальянские ученые Мазетти и де Карли. Затем после долгого перерыва в 1956 г. выходит работа Субарро и Хаммеля [4], посвященная изучению системы  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3$ ; в 1962 г. – Хэнда и Крэг–Му [5]: новые данные о кадмиевоборатной системе; а в 1964 г. – Хаяши, Накаяма и др. [6]: фазовые превращения в кадми-

евом оливине. Систематический анализ накопленного к настоящему времени экспериментального материала о стеклообразовании в системе  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  представляет собой достаточно трудную задачу, что можно проиллюстрировать на некоторых примерах. В литературе представлены физико-химические свойства отдельных составов стекол этой системы. О стеклообразовании в двойных системах можно составить представление по данным электронного информационного справочника [7] из разделов, посвященных определению температур стеклования и плотностей стекол  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$ , существующих в достаточном объеме. Отдельные составы системы  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  приведены в [8]. Однако содержание  $\text{CdO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  в них не анализировалось, составы приводятся по синтезу. Из экспериментальных работ авторов по синтезу стекол в боратных системах следует, что в процессе их синтеза происходит улетучивание боратной составляющей, что ведет к изменению содержания  $\text{CdO}$  и  $\text{SiO}_2$  в синтезированных стеклах.

Целью настоящего исследования было проведение синтеза кадмиевоборосиликатных стекол, их химический анализ, установление области стеклообразования в системе  $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и идентификация кристаллических фаз, образующихся при выработке стекол.

(a)

(б)

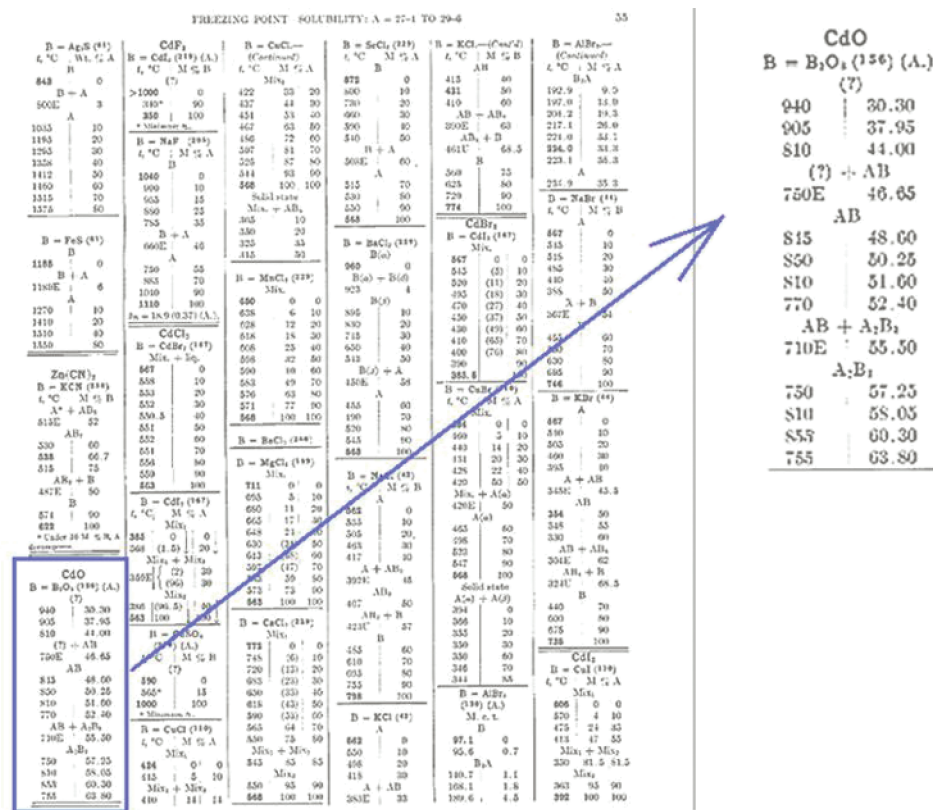


Рис. 1. Изображение стр. 55 (а) и увеличенный фрагмент о системе CdO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методы исследования и аппаратура.** Химический анализ проводился по классическим методикам “мокрой химии”. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на установках ДРОН-7 и “Дифрей-401”. Оптическая микроскопия в отраженном свете осуществлялась на микроскопе Neophot 32, в проходящем – на микроскопе Jenaval (оба производства фирмы Carl Zeiss, Jena, Германия).

Для синтеза стекол использовали реактивы квалификаций “ос. ч.” и “х. ч.”: карбонат кадмия (CdCO<sub>3</sub>), борную кислоту (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) и аморфный диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>). Количество исходного материала для приготовления шихты рассчитывали на 75 г готового продукта. При синтезе щелочноборатных стекол рекомендуется температуру синтезу выбирать выше температуры ликвидуса на фазовой диаграмме в среднем на 50°C, однако фазовая диаграмма для системы CdO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> не найдена. Варку стекол проводили в платиновом тигле в силитовой печи при температурах синтеза 850–1250°C в течение 1–2 ч в зависимости от заданного состава. Выработку стекол выполняли

методом “молота и наковальни”: быстрая закалка на металлическую плиту с последующим прижатием расплава молотом. Сразу после выработки свежеприготовленные стекла из-за их гигроскопичности помещали в эксикатор, в который добавляли пентаоксид фосфора и гидроксид калия для поглощения углекислоты и влаги воздуха.

На рис. 2 приведен внешний вид синтезированных стекол. Видно, что образцы 1–6 – прозрачные с легким желтоватым оттенком. В образцах 7 и 8 наблюдается частичная кристаллизация, образцы 9 и 10 полностью закристаллизованы, образец 10 разрушается в процессе выработки.

**Определение содержания компонентов в исследуемых стеклах.** Для определения содержания компонентов в исследуемых стеклах использовали классические методы “мокрой химии”: гравиметрический (кремний) [9], комплексонометрический (кадмий) [10] и потенциометрический (бор) [11] методы анализа.

**Определение содержания кремния.** Кремний определяли в виде хинолята кремнемолибденовой кислоты после сплавления навески образца с содой и борной кислотой и последующего растворения

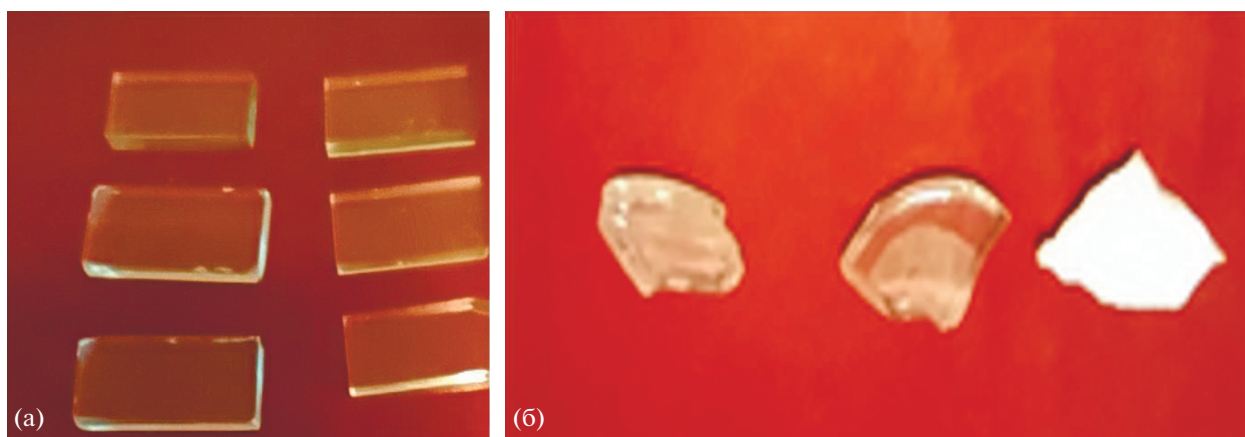


Рис. 2. Внешний вид синтезированных стекол: 1–6 (а), 7–9 (б).

плава в HCl [9]. Погрешность определения кремния составила  $\pm 0.4$  отн. %.

**Определение содержания кадмия.** В литературе предлагается много разнообразных методов комплексометрического титрования кадмия [10, 11]. Выбор того или иного способа зависит в первую очередь от состава анализируемого материала. Отсутствие в образцах мешающих элементов, вступающих в реакцию с комплексоном III, позволяет успешно проводить титрование кадмия при pH 5 как прямым титрованием комплексоном III, так и обратным титрованием его избытка. Предварительные испытания показали, что второй способ предпочтительнее, так как в этом случае переход окраски индикатора более четкий, что позволяет получить точные результаты.

Содержание кадмия определяли в том же растворе, что и кремния. Кадмий образует достаточно прочный комплекс с комплексоном III в широком диапазоне pH. Поэтому определение кадмия проводили следующим образом: к аликвотной порции раствора добавляли избыток раствора комплексона III, буферный раствор с pH 5 и индикатор – ксиленоловый оранжевый. Титрование проводили раствором сернокислого цинка до перехода окраски из желтой в персиковую. Погрешность составляла  $\pm 1$  отн. %.

**Определение содержания бора.** Для определения бора отдельную навеску стекла сплавляли с содой и растворяли в соляной кислоте. Для устранения влияния мешающих ионов авторы [12] предлагали добавлять комплексон III при растворении плава в незначительном избытке, так как большой его избыток завышает результаты. Наши предварительные испытания показали, что предпочтительнее добавлять комплексон III непосредственно в титруемый раствор. Было установлено, что его избыток не должен превышать 0.5 мл, так как в противном случае скорость титрования замедляется и возможно искажение результатов.

Определение бора проводили следующим образом: к аликвотной порции раствора добавляли рассчитанный по отношению к кадмию в анализируемом растворе объем комплексона III с небольшим превышением необходимого количества, но не более 0.5 мл. Нейтрализовали раствором гидроксида натрия примерно до pH 5 и кипятили в течение 2–3 мин для удаления углекислого газа. Охлажденный раствор нейтрализовали раствором гидроксида натрия до pH 6.9. Затем добавляли маннит и образовавшуюся борноманнитовую кислоту титровали раствором гидроксида натрия до pH 6.9. Величину pH устанавливали с помощью pH-метра (pH-метр–милливольтметр pH-673.М). Погрешность составляет  $\pm 0.4$  отн. %.

Составы полученных стекол по анализу приведены в табл. 1.

**РФА синтезированных стекол.** РФА показал, что образцы 1–6 рентгеноаморфны. В образцах стекол 7, 8 наблюдается некоторое количество кварца и (или) кристобалита. На рентгенограм-

Таблица 1. Результаты химического анализа стекол

| Образец | С, мол. % |                               |                  |
|---------|-----------|-------------------------------|------------------|
|         | CdO       | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| 1       | 21.12     | 11.53                         | 67.35            |
| 2       | 27.81     | 6.61                          | 65.58            |
| 3       | 34.47     | 23.46                         | 42.07            |
| 4       | 37.45     | 9.53                          | 53.01            |
| 5       | 40.28     | 10.48                         | 49.24            |
| 6       | 47.50     | 29.40                         | 23.09            |
| 7       | 48.44     | 14.71                         | 36.86            |
| 8       | 48.92     | 10.45                         | 40.64            |
| 9       | 85.44     | 14.56                         | –                |
| 10      | 87.00     | 13.00                         | –                |

мах образцов 9 и 10 присутствовали четкие кристаллические пики кварца и (или) кристобалита (рис. 3). Кроме того, образцы синтезированных стекол просматривали в оптических микроскопах НЕОРНОТ-32 (в отражающем свете) и JENAVAL (в проходящем свете). Рентгеноаморфные образцы 1–6 были оптически прозрачны, в образцах 7, 8 наблюдались единичные кристаллы кварца и кристобалита.

Измерения массовой доли кварца и (или) кристобалита в исследуемых пробах выполняли с помощью РФА методом внешнего стандарта.

Метод количественного определения кристобалита и кварца, использованный в работе, основан на измерении интенсивности дифракционного отражения в зависимости от содержания остаточного кварца и (или) кристобалита. В общем виде задача количественного определения остаточного кварца (кристобалита) представляет собой несложную задачу РФА.

*Подготовка проб для РФА.* Полученные пробы измельчали до полного прохождения через сетку с номером 0063 по ГОСТ 6613 [13] в агатовых ступках, исключая загрязнение пробы. Пробы материала перед проведением анализа высушивали в сушильном шкафу при 105–110°C (точность поддержания температуры  $\pm 5^\circ\text{C}$ ). После высушивания пробы охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. После истирания в агатовой ступке пробу материала засыпали в лунку кюветы, набивали, припрессовывали и смачивали спиртом. При этом достигается значительная разориентация, т. к. быстрое улетучивание спирта препятствует возникновению преимущественной ориентации кристалликов образца. Измерения и обработку результатов проводили в соответствии с руководствами по эксплуатации [14, 15]. Съемку рентгенограммы проводили в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$ , качественный анализ исследуемых образцов выполняли, используя базу порошковых дифракционных данных PDF-2.

*Определение количества кварца и кристобалита в исследуемых образцах.* Для дифрактометра ДРОН-7 устанавливали следующий режим работы рентгеновской трубки:  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА. Воспользовавшись программой модифицированного сбора, задавали следующие параметры съемки дифрактограмм для определения содержания кварца и кристобалита на дифрактометре ДРОН-7 (элемент анода Cu, элемент фильтра Ni): угол сканирования  $2\theta$  для кристобалита  $20.6^\circ$ – $22.6^\circ$ , для кварца  $26.0^\circ$ – $27.2^\circ$ ; шаг сканирования  $0.02^\circ$ ; время экспозиции в одной точке 10 с.

Для дифрактометра “Дифрей-401” (элемент анода Ст) угол рентгеновской трубки  $2\theta$  выставляли на  $15^\circ$ , угол детектора – на  $20^\circ$ . Напряжение на рентгеновской трубке  $U = 20$ – $25$  кВ, ток  $I = 5$ – $10$  мА выставляли в зависимости от конкретных

задач съемки, содержания кварца, кристобалита и аморфной фазы в исследуемом образце после приблизительной их оценки.

На одной пробе проводили съемку двух дифрактограмм в идентичных условиях. После завершения измерений при помощи программы предварительной обработки вычитали фон и определяли интегральную интенсивность пика.

*Определение массовой доли кварца и (или) кристобалита* в исследуемых пробах проводили методом внешнего стандарта при помощи программы количественного анализа в следующей последовательности: загружали в программу Data Collection для ДРОН-7 файл полученных первичных данных; вводили параметры геометрии съемки; запускали процесс обработки данных; записывали полученные результаты измерений фазового состава и содержания (мас. доли) остаточного кварца (кристобалита) в образце.

Содержание кварца и (или) кристобалита в исследуемых пробах рассчитывали по формуле

$$W = W_{\text{эт}} I_{\text{пр}} / I_{\text{эт}}, \quad (1)$$

где  $W_{\text{эт}}$  – содержание фазы в эталоне, %;  $I_{\text{пр}}$ ,  $I_{\text{эт}}$  – интегральные интенсивности фазы в исследуемой пробе и эталоне соответственно, отн. ед.

В расчетах использовали следующие эталоны: для кварца – кварц молотый пылевидный с массовой долей оксида кремния не менее 99.0% по ГОСТ 9077 [16]; для кристобалита – кварцевое стекло, обожженное при температуре  $1600^\circ\text{C}$  с выдержкой 4 ч. Для количественной оценки содержания кристобалита в кварцевом стекле был выбран наиболее интенсивный кристобалитовый рефлекс 101 ( $d = 4.04 \text{ \AA}$ ). Для получения точных результатов интегральную интенсивность эталона кварца или кристобалита измеряли 1 раз в неделю. Это позволило с высокой точностью определить содержание кварца и кристобалита в образцах 7 ( $48.44\text{CdO} \cdot 14.71\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 36.86\text{SiO}_2$ ) и 8 ( $48.92\text{CdO} \cdot 10.45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40.64\text{SiO}_2$ ). В образце 7 содержание кристобалита составило 4 мас. %, в образце 8 кристобалита – 2 мас. % и кварца – 1 мас. %.

*Расчет содержания аморфной фазы.* Хотя рентгеновская дифрактометрия не предназначена для определения содержания аморфной фазы, без учета последней любое заключение по РФА будет неинформативно [17]. Можно сформулировать по крайней мере три непрямых подхода для расчета содержания аморфной фазы.

Аморфную фазу можно рассчитать, во-первых, как разность 100% и суммы кристаллических фаз в образце:

$$\begin{aligned} \sum (\text{аморфных фаз}) &= \\ &= 100\% - \sum (\text{кристаллических фаз}). \end{aligned} \quad (2)$$

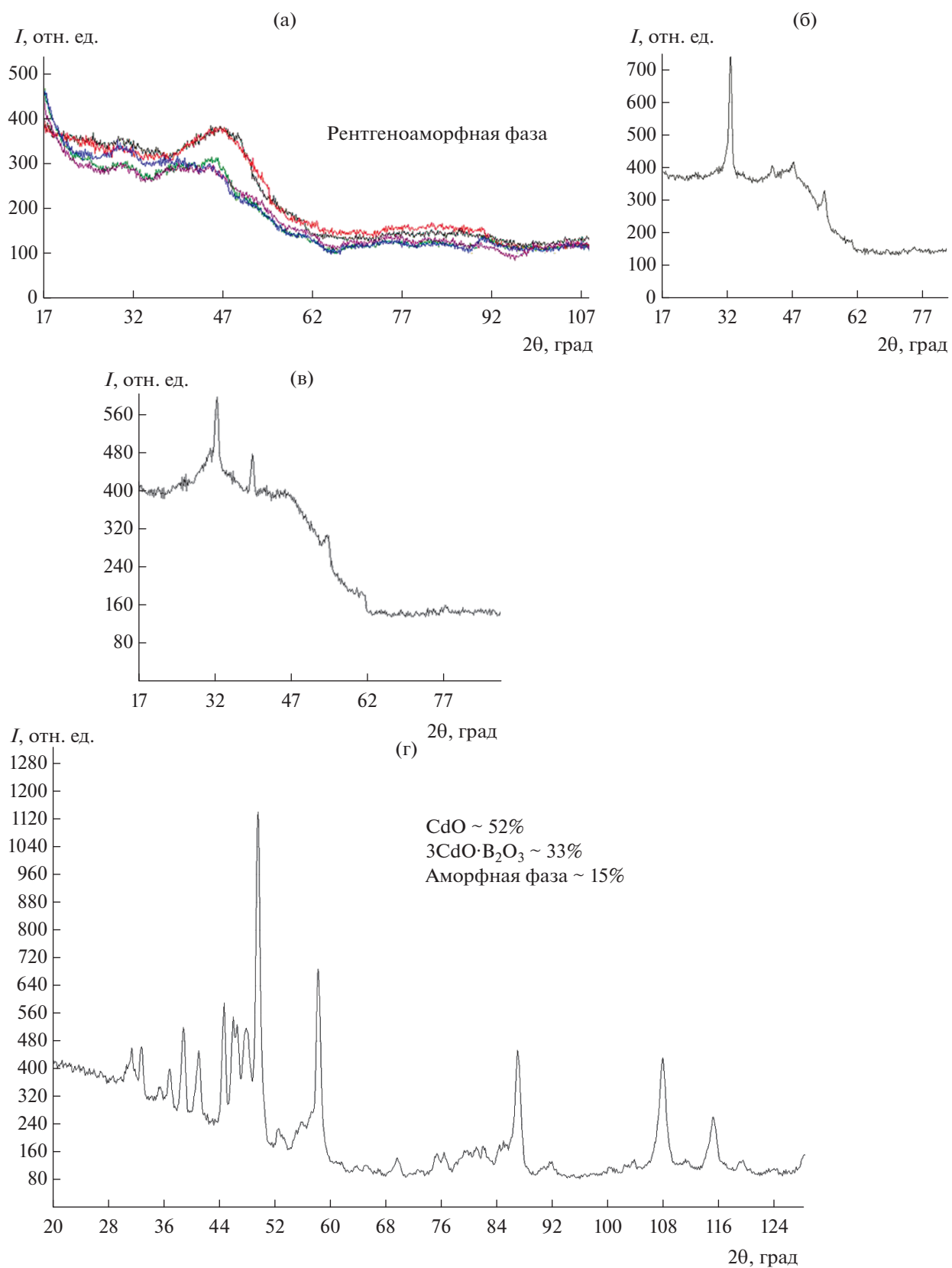
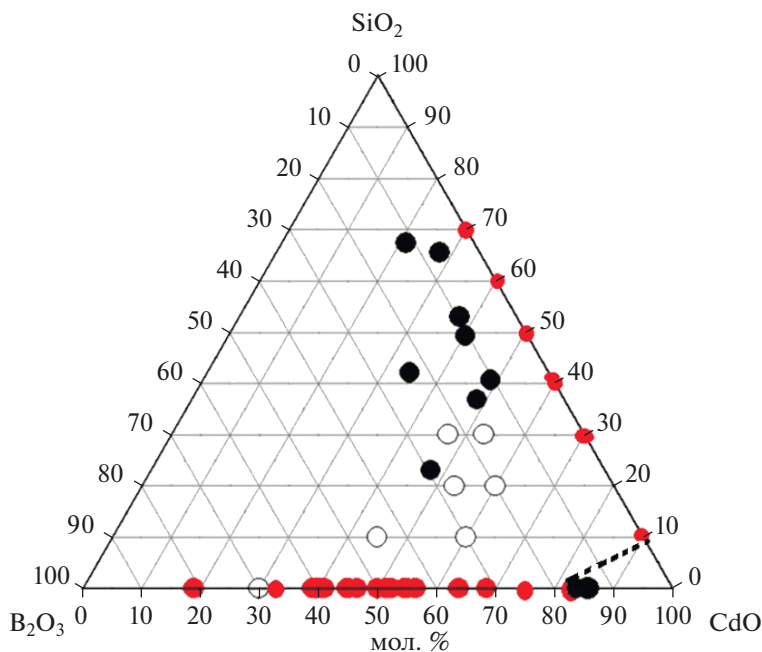


Рис. 3. Дифрактограммы образцов 1–6 (а), 7 (б), 8 (в), 9 (г).



**Рис. 4.** Область стеклообразования в системе  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : красные кружки – данные [7], белые кружки – данные [8], черные кружки – данные настоящей работы, штриховая линия – граница стеклообразования, предложенная в настоящей работе.

Каждую из кристаллических фаз в отдельности, если есть возможность, можно определить с использованием метода внешнего стандарта, в нашем случае для образцов 7 и 8, – это эталонный образец кварца или кристобалита со 100%-ным содержанием чистой фазы.

Во-вторых, можно воспользоваться отношением интенсивности нелинейного фона исследуемого образца к интенсивности нелинейного фона известной рентгеноаморфной фазы. Расчет возможен с использованием специального программного обеспечения. Данный подход также использовался в нашей работе.

В-третьих, с использованием данных химического анализа, если известна структура аморфной фазы и процентное содержание в ней конкретного оксида. Зная содержание данного оксида (за вычетом его содержания в имеющихся кристаллических фазах), можно без труда посчитать содержание аморфной фазы в исследуемом образце.

*Определение массовой доли* кристаллических фаз было проведено в образце 9  $85.44\text{CdO} \cdot 14.56\text{B}_2\text{O}_3$ . Сначала с помощью автоматизированного программного комплекса с возможностью ручной корректировки и вводом необходимых параметров качественно (по трем совпавшим линиям) идентифицировали кристаллические фазы. О наличии стеклофазы в образце можно судить по гало (рис. 3г). Расчет аморфной фазы проводили с учетом интенсивности нелинейного фона образца 9 и анализа содержания аморфной фазы в образцах 1–8. Следует

отметить, что метод Ритвельда [18] и другие количественные и полуколичественные нестандартные методы не позволяют определить содержание аморфной фазы. После оценки содержания аморфной фазы сумму кристаллических фаз в образце 9 вычислили по формуле

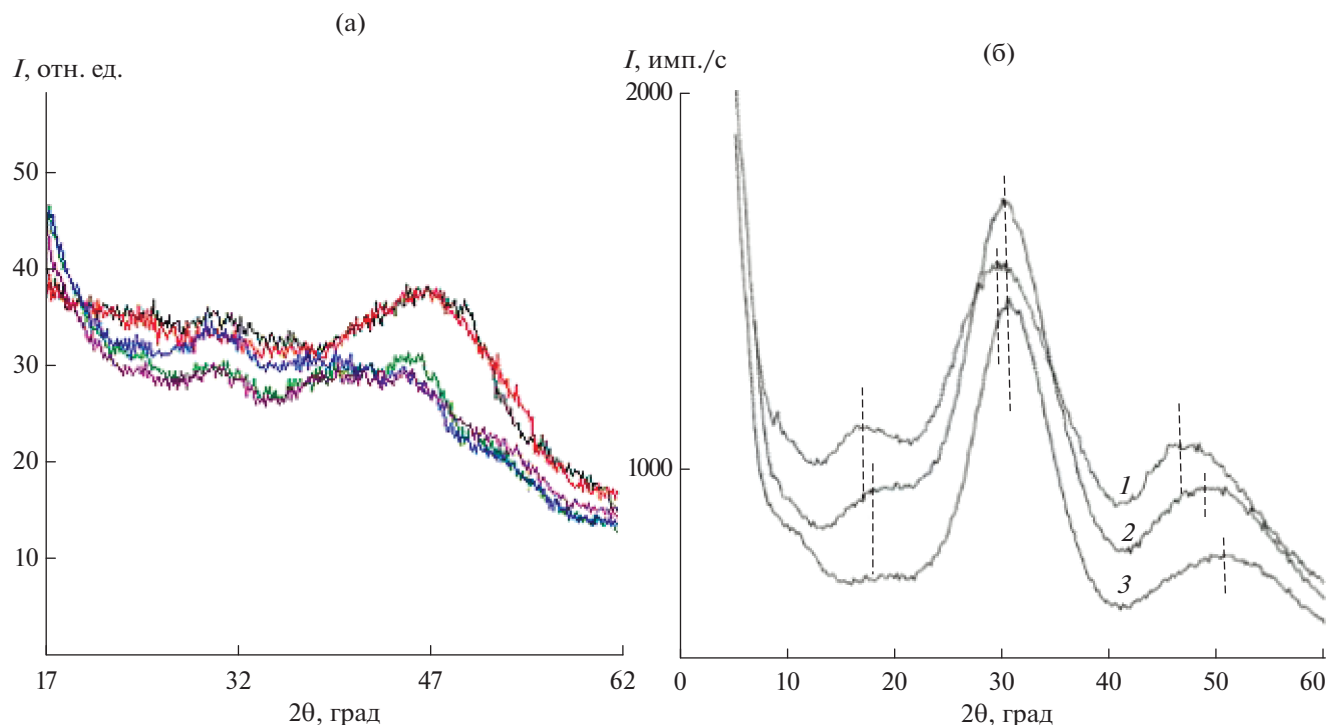
$$\begin{aligned} \sum (\text{кристаллических фаз}) &= 100 \% - \\ - \sum (\text{аморфных фаз}) &= 100 - 15 = 85\%. \end{aligned} \quad (3)$$

Затем идентифицированные и рассчитанные с помощью встроенного программного комплекса дифрактометра кристаллические фазы были нормированы на коэффициент 0.85 для учета вклада аморфной фазы. В результате расчетов содержания кристаллических и аморфных фаз в образце 9 получены следующие значения (мас. %):  $\text{CdO}$  – 52,  $3\text{CdO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  – 33, аморфная фаза – 15. Определение кристаллических фаз в образце 9 проводили по картотеке PDF-2 (Card 11049 и 90130 соответственно).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведен треугольник составов  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . На нем нанесены экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, и данные [7, 8], совокупность которых позволяет определить область стеклообразования в системе.

Известно, что стеклообразующая способность оксидов зависит от размеров ионов и увеличива-



**Рис. 5.** Сопоставление дифракционных данных настоящего исследования (а) и работы [8] (б): дифрактограммы образцов 1–6 (табл. 1, нумерация сверху вниз) (а) и стекло состава:  $45\text{CdO}-45\text{B}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$  (1),  $40\text{CdO}-60\text{B}_2\text{O}_3$  (2),  $30\text{CdO}-70\text{B}_2\text{O}_3$  (3) (б).

ется с ростом ионного радиуса. Попытка прогнозирования верхних границ стеклообразования была предпринята в работе [19]. В ней приведена формула для определения предельной концентрации модификатора в двухкомпонентных стеклах

$$S = \left( e^{\frac{1}{N_m R_m}} - \frac{1}{N_m} \right) \frac{2M_m \times 100}{2M_m + M_g} \frac{n_m}{n_m}, \quad (4)$$

где  $S$  – верхняя граница стеклообразования для модифицирующего оксида, мас. %;  $M_m$  и  $M_g$  – молекулярные массы модифицирующего и стеклообразующего компонентов;  $n_m$  – валентность модифицирующего катиона;  $N_m$  – заряд модифицирующего катиона, выраженный порядковым номером элемента;  $R_m$  – радиус.

Верхние границы стеклообразования, определенные по этой формуле, дают заниженные значения по сравнению с результатами, полученными в настоящей работе. Нами показано, что в бинарной системе  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$  нельзя получить стекла, содержащие более 85.44 мол. %  $\text{CdO}$ . Образцы кристаллизуются в процессе выработки стекла. Также кристаллизовались стекла 7 ( $48.44\text{CdO} \cdot 14.71\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 36.86\text{SiO}_2$ ) и 8 ( $48.92\text{CdO} \cdot 10.45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40.64\text{SiO}_2$ ) в тройной си-

стеме  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . В них обнаружены кварц и кристобалит.

*Структура стекол системы  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , определенная по положению аморфных пиков на дифрактограммах.* Как было показано ранее, можно делать определенные выводы о структуре стекол системы  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  на основании положения аморфных пиков на дифрактограммах.

В работе [8] выполнен расчет межатомных расстояний по приближенной формуле

$$d = \frac{1.23\lambda}{2\sin\theta}, \quad (5)$$

где  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  – длина волны рентгеновского излучения [20].

При исследовании дифрактограмм кадмиевоборатных и кадмиевоборосиликатных стекол были измерены интенсивности рассеяния (рис. 5а). Для сравнения на рис. 5б приведены дифрактограммы близких по составу стекол из работы [8]. На дифрактограммах наблюдаются три дифракционных максимума. По данным [8], они соответствуют характерным межатомным расстояниям  $\text{Cd}-\text{Cd}$  (максимум I  $\sim 17^\circ$ ),  $\text{Cd}-\text{O}$  второй координационной сферы (максимум II  $\sim 30^\circ$ ),  $\text{Cd}-\text{O}$  (максимум III  $\sim 47^\circ-50^\circ$ ). Борокислородная сетка в кадмиевоборатных стеклах обеспечивает упорядоченное распределение ионов-модификаторов.

Из рис. 5а видно (красная и черная кривые), что добавки  $\text{SiO}_2$  (система  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) приводят к уменьшению и практически исчезновению максимума при углах около  $17^\circ$ , т.е. к исчезновению упорядоченности в распределении атомов кадмия.

Интенсивность дифракционных максимумов существенно различается из-за различия в химических составах стекол, полученных в настоящей работе и исследованных в [8]. Три ярко выраженных дифракционных максимума на дифрактограммах обусловлены наличием повторяющихся межатомных расстояний в структуре ближнего и среднего порядков. Это связано с образованием структурных группировок с участием ионов-модификаторов или с упорядоченностью в борокислородном окружении иона-модификатора. Максимум при угле  $\sim 17^\circ$  наблюдается при высоком содержании оксида бора. Он соответствует межатомному расстоянию  $\text{Cd}-\text{Cd}$ . Максимум при угле  $\sim 30^\circ$  соответствует расстояниям между атомами кадмия и кислорода второй координационной сферы. Максимум при  $\sim 47^\circ-50^\circ$  соответствует расстояниям  $\text{Cd}-\text{O}$ . Так как образцы 6 в настоящей работе и 1 из работы [8] максимально близки по составу, можно считать, что и структурные группировки при  $17^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $47^\circ-50^\circ$  в них идентичны.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены результаты изучения стеклообразования в системе  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Установлена область стеклообразования в тройной системе  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Показано, что в бинарной системе  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$  нельзя получить стекла, содержащие более 85.44%  $\text{CdO}$ . Образцы кристаллизуются в процессе выработки стекла. Подтверждено присутствие трех максимумов на дифрактограммах стекол 1–6, которые обусловлены наличием повторяющихся межатомных расстояний в структуре ближнего и среднего порядков. Определен химический анализ полученных стекол системы  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290088-8).

Авторы благодарят заведующую библиотекой ИХС РАН С.Е. Савину за библиографический поиск работ [3–6].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mori Y., Kuroda L.* New Nonlinear Optical Crystal: Cesium Borate // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 65. № 21. P. 2614–2615.

2. *Немилов С.В.* Научные основы материаловедения стекол / Под ред. Немилова С.В., Никонорова И.В. СПб.; Краснодар: Лан, 2018. 360 с.
3. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology.* 1928. V. 4. 503 p.
4. *Subbarao E.C., Hammel F.A.* The System Cadmium Oxide-Boric Oxide // *J. Electrochem. Soc.* 1956. V. 103. № 1. P. 29–33.
5. *Hand W.D., Krogh-Moe J.* New Data on the System  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 1962. V. 45. № 4. P. 197–201.
6. *Hayashi H., Nakayama N., Yoshida M., Kozuka T., Mizuno M., Yamamoto K., Yamamoto T., Noguchi T.* Phase Transition under High Pressure (I) Transition of Cadmium Olivine // *Rep. Gov. Ind. Res. Inst., Nagoya.* 1964. V. 13. № 7. P. 285–290.
7. Информационная электронная система *Sciglass-6.5.* Institute of Theoretical Chemistry. Shrewsbury, 2005.
8. *Голубков В.В., Онущенко П.А., Столярова В.Л.* О структуре стекол системы  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // *Физ. хим. стекла.* 2013. Т. 39. № 6. С. 879–890.
9. *Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф.* Усовершенствованный метод определения кремния в виде хинолин-кремне-молибденового комплекса // *Стекло и керамика.* 1981. № 8. С. 30–31.
10. *Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В.* Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах // *Журн. аналит. химии.* 1970. Т. 25. № 1. С. 136–141.
11. *Schwarzenbach G., Flaschka H.* Die Komplextometrische Titration. Stuttgart: F. Enke, 1965. 360 p.
12. *Щербов Д.П., Матвеев М.А.* Аналитическая химия кадмия М.: Наука, 1973. 254 с.
13. ГОСТ 6613-86. Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2006.
14. Руководство по эксплуатации Я61.210.077 РЭ. Дифрактометр рентгеновский ДРОН-7. СПб, 2006. 109 с.
15. Руководство по эксплуатации МДР.01.00.000.РЭ. Дифрактометр рентгеновский Дифрей-401. СПб, 2016. 23 с.
16. ГОСТ 9077-82. Кварц молотый пылевидный. Общие технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004.
17. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
18. *Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С.* Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Санкт-Петербургский университет, 2016. 67 с.
19. *Школьников Е.В.* К определению стеклообразующей способности неорганических расплавов // *Физ. хим. стекла.* 1985. Т. 11. № 4. С. 501–504.
20. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и твердых тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.