

К. А. Костанян

Исследование электропроводности натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в интервале 100—1200°C

Исследование электрических свойств стекол в зависимости от состава и температуры имеет большое значение в развитии наших представлений о структуре стекла. Особый интерес представляет изучение электропроводности стекла в широком температурном интервале, от температур комнатных до 1200—1300°C, в котором твердое стекло, пройдя так называемый аномальный интервал температур, переходит в расплавленно-жидкое состояние. Однако до сих пор нет единого представления о температурном ходе электропроводности стекла в аномальном интервале температур, что объясняется отсутствием работ по измерению удельной электропроводности стекол в широком температурном интервале. Достаточно отметить, что измерения Фульда [1] по проводимости тюрингенского стекла в широком температурном интервале до сих пор остаются единственными во всей мировой литературе*.

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в температурном интервале от 100 до 1200°C.

Методика исследования

Проводимость стекла в значительной степени зависит от температуры: если при комнатной температуре удельная электропроводность промышленных стекол равна величинам порядка 10^{-14} — 10^{-16} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то в расплавленном состоянии, при температурах 1200—1400°C удельная электропроводность стекол возрастает до $0,2$ — $0,4$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такая большая разница электропроводностей требует применения различных методов измерения.

При измерении удельной электропроводности стекол в твердом состоянии (до температуры 450—500°C) нами была использована установка, описанная в работе Евстропьева и сотрудников [4]. Измерения проводились с помощью лампового мегомметра (сопротивления до 10^7 ом и выше) и линейного моста переменного тока (сопротивления

* После выполнения настоящей работы, законченной в 1952 г. на кафедре технологии стекла Ленинградского технологического института, под руководством К. С. Евстропьева были выполнены работы по исследованию электропроводности стекол в широком температурном интервале [2, 3], которые подтвердили результаты настоящей работы.

менее 10^7 ом). Установка для измерения проводимости стекла при более высоких температурах (от 450 до 1200°C) описана нами ранее [5]. Там же приведены составы и варка стекол. Здесь мы остановимся на методике измерения удельной электропроводности стекол в расплавленном состоянии.

Работами Евстропьева было показано, что основные источники ошибок при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол связаны с учетом постоянной сосуда [6]. Для получения правильных значений удельной электропроводности расплавленного стекла при употреблении гладких платиновых электродов* необходимо, чтобы

$$S > \frac{250}{R} \text{ см}^2, \quad (1)$$

где S — поверхность электродов в см^2 , а R — сопротивление ячейки в омах. Следует отметить, что сохранение условия (1) при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол очень трудно т. к. последние при температурах 1200 — 1400°C обладают значительной проводимостью ($0,2$ — $0,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): При несохранении условия (1) происходит сильное изменение постоянной ячейки в зависимости от удельной электропроводности измеряемого электролита. В употребленной нами ячейке условие (1) не сохранялось [3]. Поверхность электродов ячейки составляла около $1,2 \text{ см}^2$. На рисунке 1 приведены результаты измерений постоянной ячейки при наполнении ее

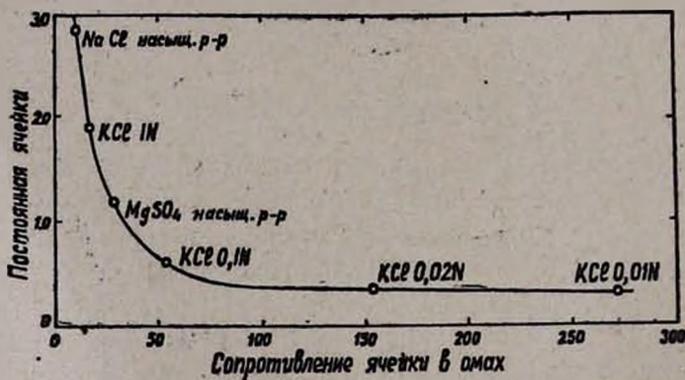


Рис. 1. Зависимость постоянной ячейки от ее сопротивления (при наполнении различными электролитами).

электролитами различных удельных электропроводностей. Из рисунка видно, что при высоких сопротивлениях ячейки (100 ом и выше), когда сохранено условие (1), постоянная ячейки S остается неизменной, а при сопротивлениях меньше 100 ом значение S резко возра-

* Употребление платинированной платины в качестве электрода при измерении электропроводности расплавленных стекол не представляется возможным, т. к. при температурах выше 1100°C черненая платина снова становится гладкой—блестящей.

стает. Казалось, что при измерении удельной электропроводности расплавленного стекла изменение значения постоянной ячейки легко контролировать с помощью градуировки ячейки стандартными растворами (рис. 1). Однако измерение электропроводности одного и того же стекла в ячейках различного сопротивления с учетом изменения постоянной сосуда при помощи таких растворов не дает воспроизводимых значений удельной электропроводности стекла. Так, например, стекло с 16% содержанием Na_2O при температуре 1200°C в нашей ячейке показало такое же сопротивление, как и расплавленный KNO_3 при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ (около $1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), в то время как измерение удельной электропроводности этого же стекла в U-образном шамотовом сосуде, в котором, вследствие сохранения условия (1), не происходит изменения постоянной ячейки, показывает гораздо более низкое значение удельной электропроводности (около $0,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Учитывая это обстоятельство, нами был осуществлен контроль изменения постоянной сосуда не со стандартными жидкостями, а с расплавленными стеклами [6]. Удельная электропроводность таких „контрольных стекол“ была измерена в шамотных U-образных сосудах, в которых постоянная ячейки практически оставалась неизменной. Поправки, внесенные с помощью „контрольных стекол“, относятся к значениям удельной электропроводности выше $0,001 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (сопротивления ячейки ниже 250 ом). Более низкие значения удельной электропроводности стекла (ниже $0,001 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) однозначно определялись как в употребленной нами ячейке, так и в U-образном сосуде.

Измерение удельной электропроводности стекол производилось следующим образом: предварительно в U-образном шамотном сосуде, где практически не происходило изменение постоянной ячейки, измерялась удельная электропроводность одного из наших стекол („контрольного стекла“). Затем с помощью „контрольного стекла“ градуировалась наша ячейка и вычерчивался график $\kappa\text{--}R$. Оставляя неизменными геометрические размеры ячейки, в ней измерялось сопротивление исследуемого стекла и с помощью графика $\kappa\text{--}R$ определялась его удельная электропроводность при данной температуре. Измерение электропроводности производилось через каждые $40\text{--}60^\circ\text{C}$ при повышении и при понижении температуры. При измерении удельной электропроводности стекла важным фактором является выдержка постоянной температуры и скорость охлаждения стекла. Для получения постоянных значений электропроводностей при высоких температурах ($800\text{--}1200^\circ\text{C}$) не требуется выдержки температуры, и при охлаждении стекла со скоростью $4\text{--}4,5^\circ\text{C}$ в минуту в нашей ячейке легко получались однозначные величины электропроводности как при повышении температуры, так и при ее понижении. При температурах $600\text{--}800^\circ\text{C}$ для получения постоянных значений электропроводности нагревание (или охлаждение) велось со скоростью 2°C в минуту с выдержкой при измеряемой тем-

пературе 10—10 мин. При температурах 500—600°C охлаждение велось со скоростью 0,5—1°C в минуту с выдержкой 20—30 мин.

В таблице 1 приведены результаты измерений удельной электропроводности двух стекол в температурном интервале от 1150 до 500°C. Из таблицы видно, что максимальное расхождение значений удельных электропроводностей, достигающее 30%, имеет место при 500—700°C; при более высоких температурах оно не превышает 10%.

Таблица 1

Воспроизводимость результатов измерений удельной электропроводности стекла ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)

Стекло № 4				Стекло № 16				
Температура в °С	Удельная электропроводность		Максимальные отклонения в %	Температура в °С	Уд. электропроводность I варки		Уд. электропроводность II варки	Максимальные отклонения в %
	при первом измерении	при втором измерении			при первом измерении	при втором измерении		
1500	0,090	0,094	6,0	1150	0,200	0,190	0,210	10,51
1100	0,072	0,075	4,2	1100	0,150	0,155	0,160	6,7
1000	0,047	0,044	6,8	1000	0,098	0,100	0,098	2,1
900	0,024	0,024	0,0	900	0,0315	0,063	0,030	5,0
800	0,011	0,0105	4,5	800	0,025	0,0295	0,025	18,0
700	0,0050	0,0048	25,0	700	0,003	0,0085	0,0083	6,3
600	0,00095	0,00084	13,1	600	0,00200	0,00250	0,00190	31,5
500	0,000135	0,000130	3,9	500	0,000280	0,0003,5	0,000275	16,5

На рисунке 2 представлены результаты наших измерений в виде кривых $\lg \chi - \frac{1}{T}$ для стекол №№ 5, 4, 16, 1, 52, 37, 51 в температурном интервале 100—1200°C. Состав этих стекол приведен нами ранее [5].

Обсуждение результатов

Работами многих авторов было показано, что температурная зависимость электропроводности стекол в их твердом состоянии следует экспоненциальной зависимости [4, 7, 8].

$$\lg \chi = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

Электропроводность натрий - кальций - магний - алюмосиликатных стекол в твердом состоянии также подчиняется уравнению (2) [5]. Однако экспоненциальная зависимость проводимости стекол остается верной до температуры T_g при которой вязкость стекла достигает 10^{13} пуаз.

По исследованиям Маркина, Мюллера, Ботвинкина и других (9—12), при температуре T_g наблюдалось отклонение проводимости

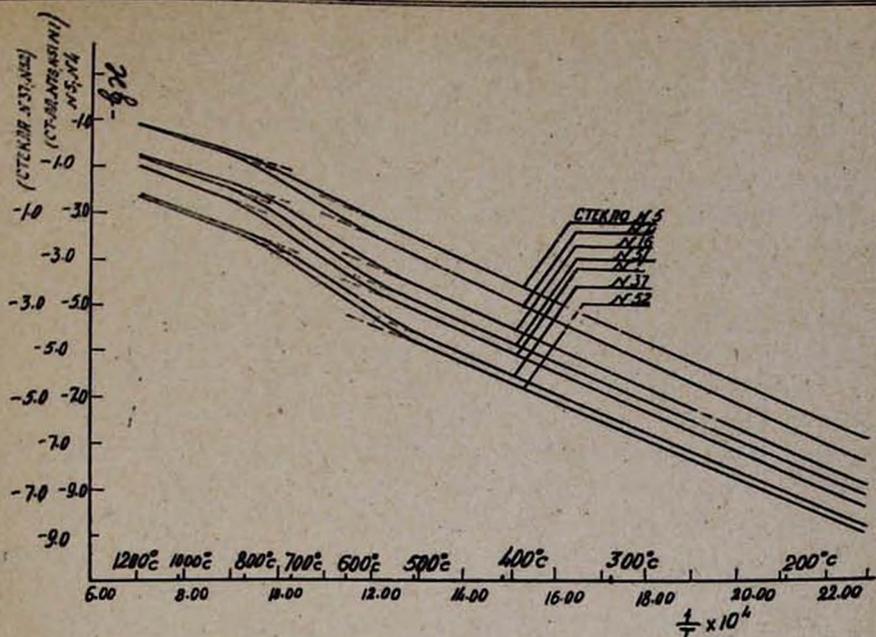


Рис. 2. Зависимость $\lg x - \frac{1}{T}$ для исследованных стекол в широком температурном интервале.

стекол от экспоненциальной зависимости. По данным Шёнборна [13], при температуре T_g прямая $\lg x - \frac{1}{T}$ имеет излом. Однако работами Ботвинкина и других [10, 11] было показано, что при температуре T_g происходит постепенное повышение температурного коэффициента B и на графике $\lg x - \frac{1}{T}$ вблизи температуры T_g получается изгиб. Было показано также, что изломы на прямых $\lg x - \frac{1}{T}$ являются результатом плохого отжига, и что при медленном охлаждении стекла график $\lg x - \frac{1}{T}$ вблизи T_g имеет вид плавной кривой [10]*. Как видно из полученных данных (рис. 2), кривая характеризуется тремя участками. Первый участок — прямолинейный, где зависимость между $\lg x$ и $\frac{1}{T}$ носит экспоненциальный характер. Во втором участке происходит постепенное увеличение температурного коэффициента B , который при более высоких температурах постепенно уменьшается, и таким образом кривая $\lg x - \frac{1}{T}$ вблизи температур 800—900°C дает вто-

* Новейшие исследования Бейесдорфера [14] и других [15] показывают, что для некоторых видов оптических стекол температурный ход электропроводности вблизи температуры T_g имеет гораздо более сложный характер.

рой изгиб. Третий участок кривой $\lg \chi - \frac{1}{T}$ находится выше температуры второго изгиба, где соотношение между $\lg \chi$ и $\frac{1}{T}$ снова носит прямолинейный характер, но с другими значениями коэффициентов А и В. В таблице 2 сопоставлены температуры первого изгиба прямой $\lg \chi - \frac{1}{T}$ для исследованных стекол с температурами, при которых вязкость этих стекол равна 10^{13} пуаз. Температуры вязкости 10^{13} пуаз рассчитаны по формуле, полученной Ким Ын Саном [16].

Таблица 2

№ стекол	1	4	5	16	37	52
T_g по расчету (12) в °С	560	550	555	530	528	535
Температура изгиба в °С	585	560	565	545	530	535

Из таблицы 2 видно, что температура начала первого изгиба на кривой $\lg \chi - \frac{1}{T}$ совпадает с температурой T_g , и таким образом можно утверждать, что экспоненциальная зависимость между электропроводностью твердого стекла и температурой справедлива только при температурах ниже температуры T_g .

Как известно, вблизи температуры T_g претерпевают аномальные изменения и другие свойства стекол: теплоемкость, диэлектрическая постоянная, удельный объем, оптические, а также механические свойства стекол [17]. Ботвинкин, основываясь на разработанной им теории строения стекла, дает следующее объяснение этому явлению: T_g — температура, при которой кинетическая энергия молекулы равна энергии, необходимой для удаления ее на расстояние больше сферы притяжения соседних молекул. При повышении температуры выше T_g сильно увеличивается число молекул, могущих преодолеть молекулярное притяжение и, следовательно, при температуре T_g начинается рост числа ионов, участвующих в переносе электричества, чем и объясняется увеличение температурного коэффициента вблизи T_g .

По Френкелю [18], T_g — такая температура, при которой время релаксации τ оказывается около одной секунды. На несколько градусов выше этой температуры τ практически равно нулю, а на несколько градусов ниже него оно обращается практически в бесконечность. Исследование физико-химических свойств многих органических стекол вблизи температуры T_g , произведенное Кобеко с сотрудниками [19] показало, что наблюдаемый при обычной постановке опыта резкий скачок свойств вблизи температуры T_g объясняется чрезвычайно быстрым возрастанием времени релаксации от трудно уловимых значений порядка долей секунды до больших значений — минут,

часов, суток. Этим и объясняется исчезновение излома на кривых $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ вблизи температуры T_g при медленном охлаждении стекла [20].

Исходя из современных представлений о структуре стеклообразных веществ, можно представить, что в силикатном стекле электрическое поле действует на частицу стекла двояко [21]: а) действие электрического поля сводится главным образом к упорядочению диффузного движения ионов (кинетическое действие) и б) статическое действие, заключающееся в смещении положений равновесия, около которых колеблются ионы в течение времени своей „оседлой жизни“. При температурах ниже T_g , когда время „оседлой жизни“ щелочных ионов (Na^+ , K^+), обуславливающих электрическую проводимость, очень велико по сравнению с временем действия электрического поля, последнее оказывает статическое действие на ионы. В этом случае электрический ток переносится отдельными „нарушителями порядка“. Как показали Шукарев и Мюллер [8] на основании данных Крауса и Дерби [22], в твердом стекле в переносе электричества принимают участие примерно 0,2% от общего количества щелочных ионов, находящихся в стекле. При достижении температуры T_g , когда время „оседлой жизни“ частицы оказывается соизмеримым со временем действия электрического поля, растет ее статическое действие и, по мере повышения температуры, в процессе переноса электричества начинает участвовать все больше и больше ионов. Нетрудно заметить, что при этой температуре будет иметь место возрастание температурного коэффициента электропроводности*. При достижении такой температуры, когда практически все ионы принимают участие в переносе электричества, дальнейшее увеличение температуры ведет к повышению их подвижности. Вместе с этим температурный коэффициент электропроводности, уменьшаясь, принимает постоянное значение (третий участок на кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ на рис. 2). При этом стекло пе-

реходит в расплавленно-жидкое состояние, для которого температурная зависимость электропроводности снова принимает экспоненциальный характер. Член В в уравнении экспоненты уже обуславливается

* Следует отметить, что первоначально наличие изгиба на графике $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ вблизи температуры T_g Френкелем было объяснено несколько иначе [23, 21] — температурный коэффициент В в уравнении (2) остается постоянным до температуры T_g , а при более высоких температурах

$$B = B_0 - \mu (T - T_g), \quad (3)$$

где μ — небольшой положительный коэффициент. Однако такое объяснение наличия изгиба на графике $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ вблизи T_g является формальным и не отражает картину структурного изменения стекла при этой температуре.

дополнительной энергией активации, т. к. в уравнении (2)

$$B = U_1 + U_2,$$

где U_1 характеризует энергию, необходимую для смещения иона из своего положения равновесия в междоузловое пространство, а U_2 характеризует дополнительную энергию активации, необходимую для перемещения иона в межмолекулярном пространстве.

На третьем участке кривой, выше температур второго изгиба на кривой $\lg \eta - \frac{1}{T}$, надо полагать, что все процессы дезагрегации в стекле в основном закончены и стекло находится в расплавленно-жидком состоянии. Такое предположение исходит из одинакового хода кривой $\lg \eta$ и $\lg \eta$ на графиках $\lg \eta - \frac{1}{T}$ и $\lg \eta - \frac{1}{T}$. Известно, что вязкость расплавленно-жидкого стекла также подчиняется экспоненциальному закону, однако, по мере понижения температуры, с началом процесса агрегации в стекле, наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости [24]. По данным Ким Ын-Сана [16], для алюмомагнезических стекол, составы которых изменялись в исследованных нами пределах, на графике $\lg \eta - \frac{1}{T}$ отклонение от прямолинейной зависимости при понижении температуры имеет место при температурах 800—900°C, что совпадает с температурным интервалом отклонения прямолинейной зависимости $\lg \eta$ от $\frac{1}{T}$. На рисунке 3 приведены кривые изменения $\lg \eta$ и $\lg \eta$ в зависимости от $\frac{1}{T}$ для трех стекол. Данные по изменению вязкости рассчитаны по формуле Охотина [25]. Приведенный график показывает, что отклонение от прямолинейной зависимости между $\lg \eta$ и $\frac{1}{T}$ и $\lg \eta$ и $\frac{1}{T}$ при понижении температуры происходит практически при одинаковой температуре (на графике эти температуры показаны пунктирными линиями). Одинаковый ход изменения вязкости и электропроводности стекла в температурном интервале от T_g до температур 1400°C был показан также Литтлтоном [11]. Отклонение зависимости $\lg \eta - \frac{1}{T}$ и $\lg \eta - \frac{1}{T}$ от прямолинейной при понижении температуры, по-видимому, связано с началом процесса агрегации в стекле. Температура, при которой наблюдается отклонение прямолинейной зависимости между $\lg \eta$ и $\frac{1}{T}$ при понижении температуры расплавленно-жидкого стекла условно нами названа температурой начала агрегации стекла. Данные настоящего исследования показывают, что температура начала агрегации

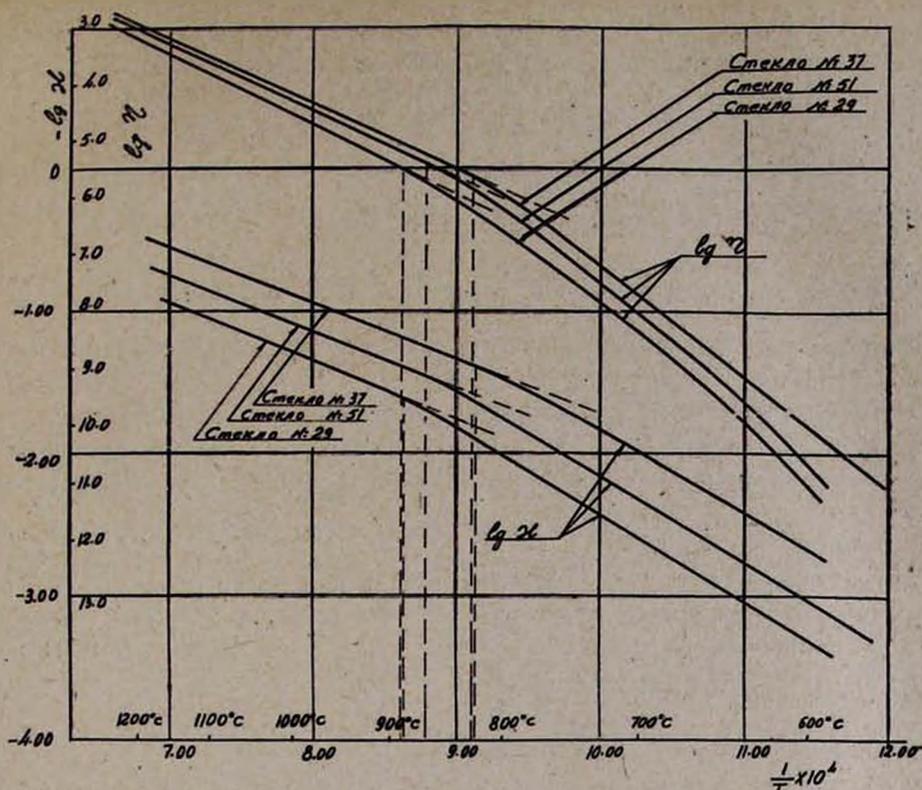


Рис. 3. Зависимость $lg \kappa - \frac{1}{T}$ и $lg \eta - \frac{1}{T}$ для стекол №№ 37, 51, 29.

стекла зависит от состава последнего, в особенности от содержания окиси натрия. Из рисунка 3 видно, что с увеличением содержания окиси натрия температура начала агрегации стекла понижается. При постоянном содержании окиси натрия в стекле заметное понижение температуры начала агрегации стекла наблюдается при замене окиси кальция глиноземом. В остальных случаях изменение температуры начала агрегации стекла в пределах исследованных составов незначительное.

В заключение приношу глубокую благодарность К. С. Евстропьеву, под руководством которого была выполнена настоящая работа.

В ы в о д ы

1. Проведено измерение удельной электропроводности шести натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в температурном интервале от 100 до 1200°C. Установлено, что градуировка сосуда со стандартными электролитами при измерении электропроводности расплавленных стекол не позволяет получить воспроизводимых результатов в различных сосудах, особенно в сосудах с малым сопротивлением.

2. Показано, что вблизи температуры T_g исследованных стекол имеет место отклонение проводимости от известного соотношения $\lg \sigma = A - \frac{B}{T}$, что на графике $\lg \sigma - \frac{1}{T}$ выражается изгибом прямой с постепенным увеличением температурного коэффициента B . При еще более высоких температурах (800—850°C) на кривой $\lg \sigma - \frac{1}{T}$ наблюдается второй перегиб, выше которого зависимость $\lg \sigma - \frac{1}{T}$ принимает прямолинейный характер, с более низким значением коэффициента B .

3. Сделана попытка объяснить температурный ход электропроводности стекла на основании теории Френкеля. Сделано предположение, что второй изгиб при температуре 800—900°C на графике $\lg \sigma - \frac{1}{T}$ связан с процессами агрегации, а температура второго изгиба условно названа температурой начала агрегации стекла.

Химический институт
Академии наук АрмССР

Поступило 3 IX 1956

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Կ. Ա. Կոստանյան

100—1200°-ի ԻՆՏԵՐՎԱԼՈՒՄ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴՉՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ապակու էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը, կախված նրա բաղադրությունից և ջերմաստիճանից, գործնական և տեսական խոշոր հետաքրքրություն է ներկայացնում: Առանձնակի տեսական հետաքրքրություն է ներկայացնում ապակու էլեկտրահաղորդչության ուսումնասիրությունը լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում՝ սենյակային ջերմաստիճաններից մինչև 1200—1300°C, որում, ապակին անցնելով, այսպես կոչված անոմալ ինտերվալով, հասնում է հալված հեղուկ վիճակի, Սակայն մինչև օրս անոմալ ինտերվալում ապակու էլեկտրահաղորդչության փոփոխության վերաբերյալ որոշակի պատկերացում չկա, որը բացատրվում է համապատասխան էքսպերիմենտալ աշխատանքների բացակայությամբ:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում՝ 100-ից մինչև 1200°C, արդյունաբերական նատրիում-կալցիում-ալյումասիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդչության ուսումնասիրու-

թյանը: Չափումները կատարված են էլեկտրալիտիկ ըջիջի օգնությամբ, որի հաստատունը որոշվում է գեոմետրիա ապակիների օգնությամբ, իսկ, գեոմետրիա ապակիների էլեկտրահաղորդչությունը որոշվում է U-աձև ըջիջներում, որտեղ ըջիջի հաստատունը գործնականորեն մնում է անփոփոխ:

Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ T_x ջերմաստիճանի մոտ ապակիների էլեկտրահաղորդչությունը շեղվում է հայտնի $\lg x = A - \frac{B}{T}$

հավասարումից, (որտեղ A, B — հաստատուններ են, T — բացարձակ ջերմաստիճանը: k և x — տեսակարար էլեկտրահաղորդչությունը) և

$\lg x - \frac{1}{T}$ գրաֆիկի վրա ուղիղը թեքվում է դեպի վեր, B — գործակցի մե-

ծացումով: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում $\lg x - \frac{1}{T}$ կորը թեքվում է

երկրորդ անգամ, որից վեր $\lg x - \frac{1}{T}$ կախումը նորից ընդունում է ուղ-

ղագիծ բնույթ՝ A, B — գործակիցների այլ արժեքներով:

Ապակու էլեկտրահաղորդչության ջերմաստիճանային կախման ըն-
թացքը բացատրված է Ֆրենկիլի տեսությամբ: $\lg x - \frac{1}{T}$ կորի վրայի առա-

ջին թեքումը, որը համընկնում է T_x ջերմաստիճանի հետ, արդյունք է այն

բանի, որ այդ ջերմաստիճանում սկսում է մեծանալ էլեկտրահաղորդ-

չությունը մասնակցող իոնների թիվը: Երբ գործնականորեն բոլոր իոնները

մասնակցում են էլեկտրականության փոխադրմանը, ջերմաստիճանի հե-

տագա բարձրացումն ազդում է միայն իոնների շարժունակության մեծաց-

ման վրա: Վերջին հանգամանքը $\lg x - \frac{1}{T}$ կորի վրա արտահայտվում է

երկրորդ թեքումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Fulda, Sprechsaal, 62, 769, 789, 810, 831, 853 (1927).
2. O. B. Мазурин, Диссертация, Ленинград, 1953 г.; O. B. Мазурин, Труды Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета, 29, 72 (1954).
3. B. H. Боричева, Диссертация, Ленинград, 1956 г.
4. K. C. Евстропьев, A. Я. Кузнецов, И. Г. Мельников, ЖТФ, 21, 104 (1951).
5. K. A. Костянин, Изв. АН АрмССР, серия ФМТЕ наук, IX, 8, 3 (1956).
6. K. C. Евстропьев, Физико-химические свойства тройной системы, Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1949 г., стр. 183.
7. E. Rasch, W. Hinrichsen, Z. f. Elektrochem., 14, 41 (1908).
8. C. A. Шукарев и P. Л. Мюллер, ЖФХ, 1, 625 (1930).
9. B. И. Маркин и P. Л. Мюллер, ЖФХ, 5, 324 (1934).
10. O. K. Ботвинкин, Сб. по физике и физико-химии стекла. Гизлегпром, Москва, 1933 г.
11. J. Littleton, Ind. Eng. Chem., 25, 748 (1933).
12. E. Seddon, E. Tippeta, W. Turner, J. Soc. Glass Technol., 16, 450 (1932).
13. H. Schonborn, Z. f. Phys., 22, 305 (1925).
14. H. Beyersdorfer, Silikattechnik, 5, 459 (1954).

15. *S. Cox, J. Stirling, P. Kurby*, *J. Soc. Glass Technol.*, **35**, 103 (1951).
16. *Ким Ын Сан*, Диссертация, Ленинград, 1952 г.
17. *О. К. Ботвинкин*, Введение в физическую химию силикатов, Гизлегпром, Москва, 1938 г.
18. *Я. И. Френкель*, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, Москва, 1945 г.
19. *П. П. Ковко*, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1952 г.
20. *J. Littleton, G. Wetmore*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **19**, 245 (1935).
21. *Я. Н. Френкель*, Изв. АН СССР, сер. физ., **3**, 287 (1937).
22. *A. Kraus, C. Darby*, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2783 (1922).
23. *Р. Л. Мюллер*, ЖФХ **6**, 616 (1935).
24. *К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов*, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, Москва, 1950 г.
25. *М. В. Охотин*, Стекло и керамика, **1**, 1 (1954).