

К. А. Костанян

Исследование эффекта двух щелочей при электропроводности расплавленных борных стекол

(Стекла систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$)

Исследования электрических свойств стекол, содержащих одновременно два щелочных иона, выявили ряд интересных явлений, имеющих большое практическое и теоретическое значение [1—3]. В электропроводности эффект двух щелочей* выражается образованием минимума на изотермах электропроводности (или максимума на изотермах удельного сопротивления) при частичной замене одного щелочного иона другим при постоянном их атомном содержании в единице объема [2]. В богатых щелочами стеклах минимум электропроводности соответствует равной концентрации обоих щелочных ионов. Эффект двух щелочей имеет большое значение при синтезе новых видов стекол с необходимыми электрическими свойствами. Этот эффект хорошо изучен на борных, боросиликатных [4] и силикатных стеклах [5] ниже температур их размягчения. Исследование эффекта двух щелочей при температурах выше температуры размягчения стекол не только дает дополнительный материал для объяснения природы этого явления, но и представляет большой интерес для теории стеклообразного состояния. Такое исследование имеет также и практическое значение при определении удельной электропроводности расплавленных стекол, содержащих одновременно два щелочных окисла. Данные по электропроводности расплавленных стекол при частичном замещении одного щелочного окисла другим имеются в работах Боричевой [6] и Урнс [7], однако систематические работы в этом направлении отсутствуют. В настоящей работе приводятся результаты исследования электропроводности двухкатионных литий-натриевых, литий-калиевых и натрий-калиевых борных стекол в температурной области 800—1000°C.

Экспериментальная часть

Стекла варились из химически чистых и чистых реактивов—борной кислоты, буры, углекислых солей натрия, калия и лития в корундовых тиглях емкостью 50—100 мл, в электрической тигельной печи при температурах 900—1000°. Выбор составов стекол производился следующим образом: в каждой системе двухкатионных стекол были выбраны три серии—в первой суммарная концентрация щелочных окислов

* В литературе он известен также под названием нейтрализационного и минимум-эффекта [2].
Известия XIV, 3—3

R_2O составляла 12 мол. %, во второй—18—20 мол. % и в третьей—25—28 мол. %. Такой выбор составов позволяет выявить также зависимость эффекта двух щелочей от суммарной концентрации щелочных ионов. Синтетические составы сваренных стекол приведены в таблице 1. Некоторые однокатионные стекла (крайние члены стеклосерий) специально не варились. Данные по их удельной электропроводности брались из нашей прежней работы [8].

Контрольные анализы показали, что содержание отдельных щелочных окислов может отклоняться от синтетического на 0,5%.

Измерения удельной электропроводности производились методом моста переменного тока и зондовым методом, описанным нами ранее [9]. Зондовый метод применялся при высоких значениях удельных электропроводностей—при высоких температурах для стекол, богатых щелочами. Данные, полученные обоими методами для одного и того же стекла, дают удовлетворительную сходимость. Данные по удельному сопротивлению стекол приведены в таблицах 2—4. На рисунках 1—3 приведены изотермы удельных сопротивлений исследованных стекол. Полученные результаты показывают, что в исследованной об-

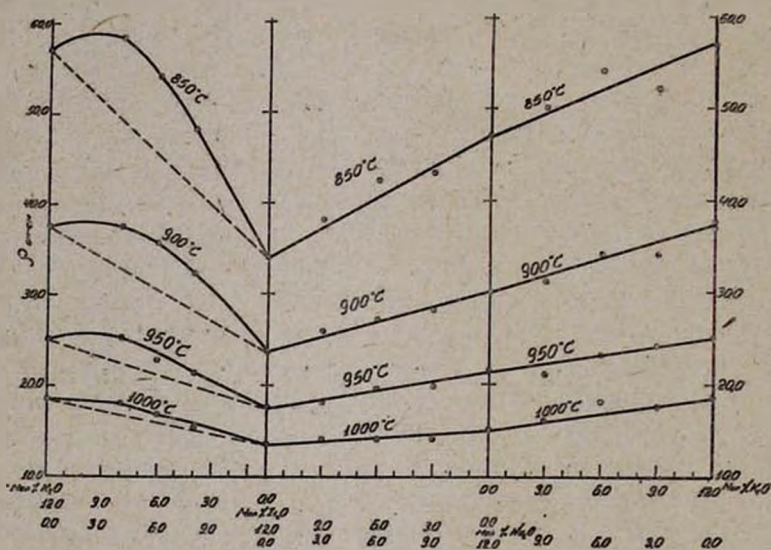


Рис. 1. Изотермы удельных сопротивлений стекол K_2O+Li_2O-12 мол. %; Li_2O+Na_2O-12 мол. %, Na_2O+K_2O-12 мол. %.

ласти составов и температур для эффекта двух щелочей важную роль играют три фактора:

1. Температура, с увеличением которой эффект двух щелочей снижается. Для натрий-калиевых стекол при температурах 950—1000° независимо от общей концентрации щелочей этот эффект уже не имеет места.

2. Разность ионных радиусов щелочных ионов, с увеличением которой эффект усиливается, например в литий-калиевых стеклах; эффект двух щелочей имеет значительно большую величину и макси-

Таблица 1

Составы двухщелочных борных стекол

Стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$				Стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$				Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$			
Стекла	Li_2O мол. %	K_2O мол. %	B_2O_3 мол. %	Стекла	Li_2O мол. %	Na_2O мол. %	B_2O_3 мол. %	Стекла	Na_2O мол. %	K_2O мол. %	B_2O_3 мол. %
1-12 LiK	12,0	0,0	88,0	1-12 LiNa	12,0	0,0	88,0	1-12 NaK	12,0	0,0	88,0
2-12 LiK	8,0	4,0	88,0	2-12 LiNa	9,0	3,0	88,0	2-12 NaK	9,0	3,0	88,0
3-12 LiK	6,0	6,0	88,0	3-12 LiNa	6,0	6,0	88,0	3-12 NaK	6,0	6,0	88,0
4-12 LiK	4,0	8,0	88,0	4-12 LiNa	3,0	9,0	88,0	4-12 NaK	3,0	9,0	88,0
5-12 LiK	0,0	12,0	88,0	5-12 LiNa	0,0	12,0	88,0	5-12 NaK	0,0	12,0	88,0
1-18 LiK	18,0	0,0	82,0	1-18 LiNa	18,0	0,0	82,0	1-20 NaK	20,0	0,0	80,0
2-18 LiK	12,0	6,0	82,0	2-18 LiNa	14,0	4,0	82,0	2-20 NaK	16,0	4,0	80,0
3-18 LiK	9,0	9,0	82,0	3-18 LiNa	9,0	9,0	82,0				
4-18 LiK	6,0	12,0	82,0	4-18 LiNa	4,0	14,0	82,0	4-20 NaK	10,0	10,0	80,0
5-18 LiK	0,0	18,0	82,0	5-18 LiNa	0,0	18,0	82,0	6-20 NaK	4,0	16,0	80,0
1-25 LiK	25,0	0,0	75,0	1-25 LiNa	25,0	0,0	75,0	7-20 NaK	0,0	20,0	80,0
2-25 LiK	20,0	5,0	75,0	2-25 LiNa	20,0	5,0	75,0				
3-25 LiK	15,0	10,0	75,0	3-25 LiNa	15,0	10,0	75,0	1-28 NaK	28,0	0,0	72,0
4-25 LiK	10,0	15,0	75,0	4-25 LiNa	10,0	15,0	75,0	2-28 NaK	21,0	7,0	72,0
5-25 LiK	5,0	20,0	75,0	5-25 LiNa	5,0	20,0	75,0	3-28 NaK	14,0	14,0	72,0
6-25 LiK	0,0	25,0	75,0	6-25 LiNa	0,0	25,0	75,0	4-28 NaK	7,0	21,0	72,0
								5-28 NaK	0,0	28,0	72,0

Таблица 2

Удельные сопротивления литий-калий борных стекол (800—1000°)

Т, в °C	1—12 LiK	2—12 LiK	3—12 LiK	4—12 LiK	5—12 LiK	1—18 LiK	2—18 LiK	3—18 LiK	4—18 LiK	5—18 LiK	1—25 LiK	2—25 LiK	3—25 LiK	4—25 LiK	5—25 LiK	6—25 LiK
800						24,5	65	—	70	39,0	9,6	20,2	35,2	34,8	28,0	15,0
850	34,0	55,0	54,0	58,5	57,0	16,0	34,0	41,6	38,5	26,6	6,7	11,8	18,2	19,2	15,3	10,0
900	23,6	36,0	38,8	37,5	37,5	10,0	19,7	25,0	23,2	18,0	4,5	8,0	11,5	11,4	10,0	7,0
950	17,5	21,2	22,8	25,3	25,0	7,5	13,0	16,3	15,2	12,6	3,8	5,7	7,5	7,8	7,3	5,4
1000	13,5	18,0	16,7	19,0	18,5	5,8	9,0	11,5	10,3	9,7	3,0	4,2	5,3	5,8	5,2	4,5

Таблица 3

Удельные сопротивления литий-натрий борных стекол (800—1000°)

Т, в °C	1—12 LiNa	2—12 LiNa	3—12 LiNa	4—12 LiNa	5—12 LiNa	1—18 LiNa	2—18 LiNa	3—18 LiNa	4—18 LiNa	5—18 LiNa	1—25 LiNa	2—25 LiNa	3—25 LiNa	4—25 LiNa	5—25 LiNa	6—25 LiNa
800	—	—	—	—	78,0	24,5	37,5	42,0	34,5	31,0	9,6	12,5	15,0	16,5	12,0	12,6
850	34,0	38,0	42,0	43,0	47,0	16,0	21,6	23,5	21,6	21,5	6,7	7,5	9,3	10,0	8,5	9,1
900	23,6	25,8	27,0	28,0	30,0	10,0	13,2	14,8	13,2	13,5	4,5	5,4	6,2	6,6	6,4	6,0
950	17,5	18,0	19,5	20,0	21,4	7,5	9,2	10,3	9,3	9,7	3,8	4,9	4,5	5,0	4,5	4,2
1000	13,5	14,0	14,0	14,0	15,0	5,8	7,0	7,8	6,9	7,4	3,0	3,1	3,4	3,8	3,6	3,3

Таблица 4

Удельные сопротивления натрий-калий борных стекол (750—1000°)

T, в C°	1—12 NaK	2—12 NaK	3—12 NaK	4—12 NaK	5—12 NaK	1—20 NaK	2—20 NaK	4—20 NaK	6—20 NaK	7—20 NaK	1—28 NaK	2—28 NaK	3—28 NaK	4—28 NaK	5—28 NaK
750	130	133	160	160	—	39,5	55,0	69,0	57,0	45,0	—	28,0	30,0	26,0	—
800	78,0	81,0	94,0	80,0	101,0	26,6	33,0	43,0	34,0	29,5	9,1	14,0	19,0	15,7	9,5
850	47,0	50,0	54,0	52,0	57,0	16,5	20,0	21,0	21,2	18,8	6,4	8,0	10,0	8,9	7,0
900	30,0	31,0	34,0	34,0	36,8	10,9	13,0	13,6	14,0	13,2	4,5	5,1	5,5	5,6	5,0
950	21,4	21,4	23,0	24,0	25,0	7,4	9,2	9,0	10,0	9,3	3,2	3,4	4,0	4,2	3,9
1000	15,0	16,0	18,0	17,5	18,5	6,1	—	6,1	7,6	7,1	2,5	3,0	3,0	3,3	3,2

мум на изотермах удельного сопротивления сохраняется вплоть до 1000° .

3. Концентрация щелочных окислов, с повышением которой эффект усиливается, а при низких концентрациях щелочных окислов (R_2O —12 мол. %) в литий-натриевых, натрий-калиевых стеклах в ис-

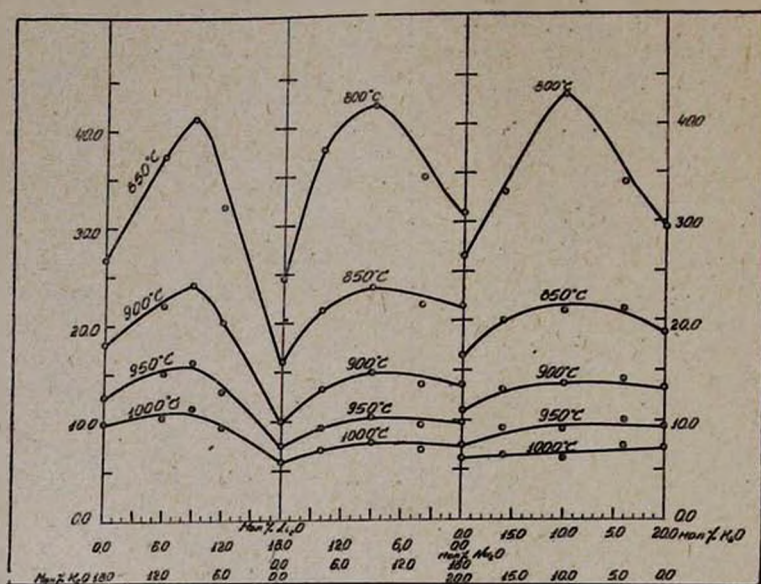


Рис. 2. Изотермы удельных сопротивлений стекол Li_2O+K_2O —18 мол. %; Li_2O+K_2O —18 мол. %; Na_2O+K_2O —20 мол. %.

следованном интервале температур максимумы на изотермах удельного сопротивления отсутствуют. Слабый максимум при концентрации щелочных окислов R_2O , равной 12 мол. %, наблюдается в литий-калиевых стеклах. Как видно из рисунка 1, этот максимум на изотермах сдвинут в сторону большего содержания окиси калия.

Обсуждение результатов

Относительно механизма возникновения эффекта двух щелочей в литературе нет единого мнения.

Для объяснения причин возникновения этого явления Сканави [1] пытался привлечь кристаллитную гипотезу строения стекла. Кобеко [10] и Стевелс [11] наличие этого эффекта объясняют более плотной структурой двухкатионных стекол. По Мазурину [5], эффект двух щелочей связан с разностью координационных чисел щелочных ионов: в двухкатионных стеклах имеет место самостоятельное движение отдельных видов щелочных ионов, т. е., например, в двухкатионных стеклах полости, предназначенные для ионов Li^+ , ионы Na^+ или K^+ занимать не могут, и наоборот. Это обстоятельство приводит к тому, что в двухкатионных стеклах подвижности отдельных видов щелочных ионов сильно снижаются. Аналогичного взгляда на механизм проводимости двухкатионных стекол придерживаются

также Ленгуель и Боксай [12]. По мнению Аппена [13], эффект двух щелочей обусловлен поляризационными явлениями. Исходя из представлений о дифференциации щелочных стекол на полярные и неполярные структурные образования, Мюллер и Маркин [2, 4] эффект двух щелочей объясняют ассоциацией полярных узлов по типу щелочного

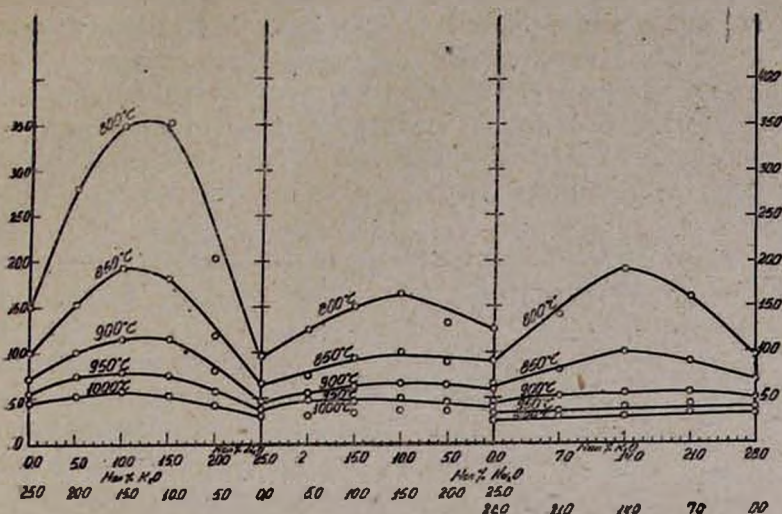


Рис. 3. Изотермы удельных сопротивлений стекол $\text{Li}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-25$ мол.%; $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}-25$ мол.%; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-28$ мол. %.

иона в двухкатионных стеклах. В результате такой дифференциации каждый вид щелочного иона движется независимо от другого и обуславливает электропроводность, которая соответствует его содержанию в единице объема данного однокатионного стекла.*

Следует полагать, что в процессе ассоциации полярных узлов в двухкатионных стеклах решающую роль играет разность ионных радиусов катионов, как это допускает Мазурий [5]. Близость ионных радиусов электропроводящих катионов в двухкатионном стекле приводит к смешению полярных узлов, и в таких стеклах эффект двух щелочей не наблюдается [4].

Изотермы электропроводностей двухкатионных стекол при постоянном и суммарном содержании в единице объема в общем случае можно представить двумя уравнениями:

$$\kappa = \kappa_a + \kappa_\beta \quad (1)$$

$$\kappa = n\kappa_a + (1 - n)\kappa_\beta \quad (2)$$

где κ —удельная электропроводность двухкатионного стекла, $\kappa_a = f[\alpha]$, $\kappa_\beta = f'[\beta]$ —удельные электропроводности однокатионных стекол при концентрации данного катиона, равной его концентрации в двухкатион-

*Как справедливо отмечает Мюллер [2], при обсуждении данных электропроводности стекол необходимо исходить из содержания щелочных ионов в единице объема. В настоящей работе содержания стекол выражены в молярных процентах, однако при обсуждении сделаны соответствующие пересчеты.

ном стекле, $\kappa_{\alpha'}$ и $\kappa_{\beta'}$ — удельные электропроводности однокатионных стекол при концентрации катиона, равной сумме концентраций катионов в двухкатионном стекле. Натрудно заметить, что в первом случае изотерма электропроводности двухкатионного стекла будет суммой двух кривых $\kappa_{\alpha} = f[\alpha]$ и $\kappa_{\beta} = f'[\beta]$. Таким образом, вид суммарной кривой (изотермы удельной электропроводности двухкатионного стекла) в вместе с тем и положение минимума будет зависеть от кривых $\kappa_{\alpha} = f'[\beta]$ и $\kappa_{\beta} = f'[\alpha]$. Примерно одинаковый характер зависимости электропроводности от концентрации щелочного иона в щелочно-борных и щелочно-силикатных стеклах определяет нахождение минимума электропроводности в области составов, соответствующих соотношению щелочных ионов 1:1.

Во втором случае имеет место прямолинейное изменение проводимости двухкатионного стекла от $\kappa_{\alpha'}$ до $\kappa_{\beta'}$ (рис. 4). В уравнении (2) $\kappa_{\alpha'}$ и $\kappa_{\beta'}$ — постоянные.

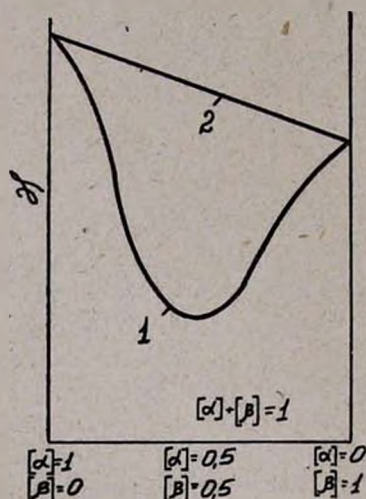


Рис. 4

двухкатионных стекол становится функцией суммарной концентрации щелочных ионов и по мере замещения одного щелочного иона другим происходит линейное изменение электропроводности по уравнению (2).

Смешение полярных структурных узлов выше температуры размягчения стекла происходит при довольно широком температурном интервале, который зависит от разности ионных радиусов катионов и суммарной концентрации щелочных ионов. С повышением разности ионных радиусов щелочных катионов и увеличением суммарной концентрации последних увеличивается температурный интервал смешения полярных структурных узлов. В температурном интервале смешения следует полагать наличие одновременно двух типов механизмов передвижения щелочных ионов: часть ионов передвигается по дифференцированным полярным узлам, а другая часть — по смешанным.

Такое различное проявление изменения проводимости двухкатионных стекол в зависимости от замены одного щелочного иона другим является результатом изменения структуры самого стекла. В первом случае полярные структурные узлы в стекле дифференцированы по типу ионов и имеет место движение отдельных видов ионов по дифференцированным структурным узлам. Повышение температуры стекла выше температуры размягчения приводит к увеличению частоты переключения ковалентных связей в стекле, усиливается сольватация, которая приводит к смешению полярных структурных узлов. В результате этого электропроводность

Изотерма удельной электропроводности для двухкатионных стекол при этом будет находиться между изотермами 1 и 2 (рис. 4) и ее положение между ними будет указывать на степень смешения отдельных видов полярных узлов в двухкатионном стекле. На рисунке 5 приведены изотермы удельного сопротивления для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$ при суммарном молярном содержании щелочных окислов, равном 28 мол. %, при 800° . Из них кривая 1 рассчитана по формуле (1) с учетом содержания отдельных катионов в единице объема стекла, кривая 2 рассчитана по формуле (2). Как видно из рисунка 5, экспериментальная кривая 3 находится между кривыми 1 и 2, что указывает на

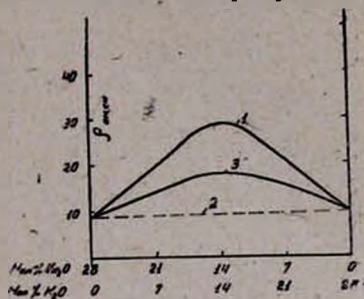


Рис. 5

смешанный характер механизма проводимости этих стекол при температуре 800° . С повышением температуры, как это видно из рисунка 3, на изотермах удельных сопротивлений для указанной системы максимум постепенно исчезает и при $950—1000^\circ$ следует полагать о полном смешении полярных узлов калия и натрия. Аналогичную картину мы наблюдаем и в случае $\text{Li}_2\text{O}—\text{Na}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$ стекло (при суммарном содержании $\text{R}_2\text{O}—18$ и 25 мол. %).

Для стекол $\text{Li}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$ -системы полное смешение полярных узлов не наступает даже при 1000° .

Как показывают полученные данные, смешение полярных структурных узлов происходит не только при повышении температуры, но и при снижении суммарной концентрации щелочных ионов. На рисунке 1 приведены изотермы исследованных двухкатионных стекол при суммарном содержании щелочных окислов, равном 12 мол. %. В случае $\text{Na}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}—\text{Na}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$ -стекло изотермы имеют вид прямой, т. е. изменение электропроводности этих стекол происходит по формуле (2) и имеет место полное смешение полярных узлов. В случае же $\text{Li}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$ -стекло с содержанием щелочных окислов 12 мол. % на изотермах удельных сопротивлений наблюдается слабый максимум, который сдвинут в сторону большого содержания K_2O . Аналогичный сдвиг максимума наблюдала также и Павлова [15] при исследовании двухкатионных литиево-калиево-силикатных стекол в твердом состоянии, причем ею было показано, что максимуму на изотермах соответствует одинаковое число переноса для обоих щелочных ионов—0,5. На рисунке 6 приведены изотермы для системы $\text{Li}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$ при суммарном содержании щелочных окислов, равном 12 мол. %, при 850° , где 1—расчетная кривая по формуле (1), а 2—экспериментальная кривая. Кривая 1 построена с учетом содержания щелочных ионов в единице объема. Как видно из рисунка, максимумы расчетной и экспериментальной кривых не совпадают как по величине, так и по составу. Это обстоятельство говорит о том, что сдвиг мак-

симума в сторону большего содержания калия в рассматриваемом случае не связан с изменением содержания отдельных катионов в единице объема, а является результатом высокой подвижности ионов лития по сравнению с ионами калия. В рассматриваемом случае в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ при низких концентрациях щелочей вместе со

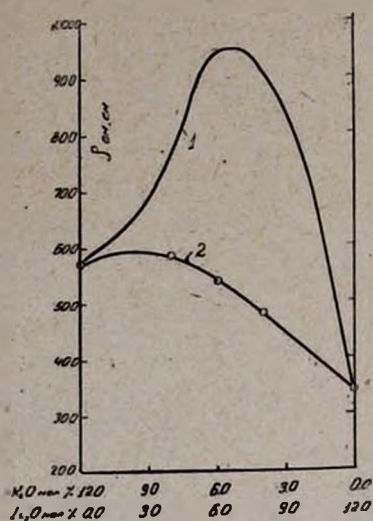


Рис. 6

ли можно считать исчерпывающим. На рисунке 7 представлена зависимость среднего расстояния между щелочными ионами от концентрации щелочных окислов в литий-борных, натрий-борных и калий-борных стеклах*. Данные для двухкатионных стекол также лежат на этой кривой. Из кривой видно, что среднее расстояние между двумя щелочными ионами для концентраций щелочных окислов, равных 18 мол.%, когда имеет место эффект двух щелочей, и для концентраций, равных 12 мол.%, когда этот эффект отсутствует, либо выражен слабо, со сдвигом максимума в сторону большего содержания K_2O в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, отличается на сравнительно небольшую величину—менее 1 Å, при среднем расстоянии между щелочными ионами более 5 Å. Такое небольшое увеличение толщины неполярной среды борного ангидрида не может служить причиной изменения характера проводимости указанных стекол. Поэтому следует полагать, что при небольших концентрациях щелочей

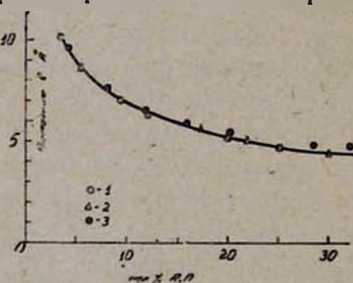


Рис. 7. Зависимость среднего расстояния между щелочными ионами от концентрации щелочных окислов (при 900°) в литий-борных (1), натрий-борных (2) и калий-борных (3) стеклах.

* Данные по плотности расплавленных боратов взяты из работы [16].

в двухкатионных стеклах увеличение подвижности ионов с меньшим размером (Li^+) является следствием увеличения вероятности образования его же полярных структурных элементов. Это обстоятельство по-видимому, связано с уменьшением плотности стекол при уменьшении концентрации щелочей.

При сравнении механизмов электропроводности стекол в твердом и жидком состояниях Мюллер приходит к выводу о сохранении механизма подвижности катионов у стекол как в твердом, так и в расплавленном состоянии. Исходя из данных, полученных в настоящей работе, этот вывод для двухкатионных стекол следует исключить, т. к. в расплавленных двухкатионных стеклах с повышением температуры происходит смешение дифференцированных полярных структурных элементов и тем самым меняется характер движения ионов в расплавленном стекле.

Изменение характера движения ионов в расплавленных двухкатионных стеклах при повышении температуры видно также на графике $\lg \kappa - \frac{1}{T}$

(рис. 8). Как известно, для расплавленных стекол зависимость $\lg \kappa$ от $\frac{1}{T}$, где κ —удельная электропровод-

ность, а T —абсолютная температура, выражается прямой линией [8, 17]. Вследствие смешения полярных структурных элементов в двухкатионных стеклах (рис. 8, 2) при повышении температуры зависимость $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ по-

казывает значительное отклонение от прямолинейной, в отличие от однокатионных стекол (рис. 8, 1 и 3), где эта зависимость прямолинейная. Это отклонение обусловлено изменением энтропийного фактора, т. к. со смешением полярных структурных узлов в двухкатионных стеклах значительно возрастает число статистически возможных положений при движении ионов обоих типов.

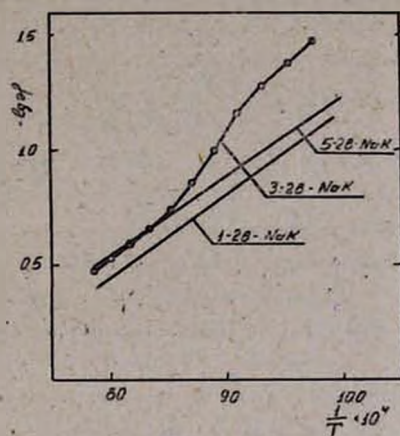


Рис. 8. Зависимость $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для

трех борных стекол. 1—28 мол. % Na_2O и 72 мол. % B_2O_3 ; 2—14 мол. % Na_2O , 14 мол. % K_2O и 72 мол. % B_2O_3 ; 3—28 мол. % K_2O и 72 мол. % B_2O_3 .

Կ. Ա. Կոստանյան

ԵՐԿՈՒ ԱԼԿԱԼԻՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՀԱԼՎԱԾ
ԲՈՐԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶՈՐՊԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա հոդվածում ուսումնասիրված է երկու ալկալիների էֆեկտը, որը զրականության մեջ հայտնի է նաև չեզոքացման էֆեկտ անվան տակ, հալած բորալին ապակիներում, $(\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3)$ սխեմաներում, $800 - 1000^\circ \text{C}$ -ում: Յուրաքանչյուր սխեմայում ընտրված է երեք սերիա. առաջին սերիայում հիմնային օքսիդների մոլ. տոկոսը $12 - 25$, երկրորդում՝ $18 - 20$, իսկ երրորդում՝ $25 - 28$: Ապակիների բաղադրությունները և ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակներում 1, 2 և 3 նկարներում բերված արդյունքները ցույց են տալիս, որ երկու հիմքերի էֆեկտը շարունակում է գոյություն ունենալ նաև ապակիների հալված վիճակում և այդ էֆեկտի վրա ազդում են երեք ֆակտորներ, 1. շերմաստիճանը, որի բարձրացման հետ էֆեկտը նվազում է, 2. հիմնային իոնների շառավիղների տարբերությունը, որի մեծացման հետ էֆեկտը մեծանում է, և 3. հիմնային օքսիդների կոնցենտրացիան, որի նվազումը մինչև 12 մոլ. տոկոս բերում է երկու հիմքերի էֆեկտի անհետացման:

Ընդհանուր դեպքում ապակում հիմնային օքսիդի մի տեսակը մյուսով փոխարինելիս նրա տեսակարար էլեկտրահաղորդականության իզոթերմը կարելի է արտահայտել (1) կամ (2) բանաձևերով: Հոդվածում քննարկված են այդ դեպքերը, ցույց է տրված, որ շերմաստիճանի բարձրացման հետ ապակու ստրուկտուրայում դիֆերենցված բևեռային կառուցվածքային հանգույցները խառնվում են, որի հետևանքով և տեղի ունի անցում առաջին դեպքից երկրորդին, երբ ապակու էլեկտրահաղորդականությունը՝ հիմնային մի օքսիդը մյուսով փոխարինելիս, փոխվում է ուղղագծի՝ ըստ (2) հավասարման: Ցույց է տրված, որ հիմնային օքսիդների փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում դիֆերենցված հանգույցների խառնվելու հետ մեկտեղ ավելի փոքր շառավիղ ունեցող իոնի շարժունակությունն ավելի մեծ է, որի պատճառով և տեղի ունի տեսակարար էլեկտրահաղորդականության մաքսիմումի տեղաշարժ դեպի կալիումի բարձր շարունակականության բաղադրությունները:

Էլեկտրահաղորդականության մեխանիզմի փոփոխությունն ավելի ցայտուն երևում է $\lg x - \frac{1}{T}$ գրաֆիկի վրա, որտեղ, ինչպես ցույց է տրված 8-րդ նկարում, նատրիում բորատային և կալիում բորատային ապակիների համար $\lg x - \frac{1}{T}$ կախումն արտահայտվում է ուղիղ գծով, իսկ երկատիոնային նատրիում-կալիում ապակու համար այդ կախումն արտահայտվում է կոր գծով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. И. Сканди, Физика диэлектриков, Москва—Ленинград, 1949; Г. И. Сканди, Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах.

с высокой диэлектрической проницаемостью. Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1952.

2. Р. Л. Мюллер, ФТТ 2, 6 1333, 1339, 1345 (1960).
3. G. Gehlhoff, M. Thomas, Z. Techn. Phys. 8, 544, (1926); Б. И. Маркин, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 7 592 (1936).
4. Б. И. Маркин, Докт. диссертация, Москва, 1951.
5. О. В. Мазурин Е. С. Борисовский, ЖТФ 27, 275 (1957).
6. В. Н. Боричева, Канд. диссертация, Ленинград, 1956.
7. S. Urnes, Glass Ind. 5, 237, (1959).
8. К. А. Костянин, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 65 (1958).
9. К. А. Костянин, С. О. Налчаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 3 (1958).
10. П. П. Кобако, Аморфные вещества, АН СССР, Москва—Ленинград, 1952.
11. J. Stevels, Silicates Ind. 22, 325 (1957); Phillips, Techn. Rundschau 13, 350 (1952).
12. H. Langyel, Z. Borsay, Z. phys. Chem. 203, 157, (1954).
13. А. А. Алпан, Хим. наука и пром. 3, вып. 1, 57, (1958).
14. С. А. Шукарев, Р. Л. Мюллер, ЖФХ 1, 625 (1930).
15. Г. А. Павлова, Канд. диссертация, Ленинград, 1958; Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. XVI, 56, 1958.
16. L. Chatsis, W. Capps, S. Spinner, J. Amer. Ceram. Soc. 36, (2), 35 (1953).
17. К. С. Есстроньева, Физико-химические свойства тройной системы окись натрия-окись свинца—кремнезем, сборник АН СССР, Москва—Ленинград, 1949.