

DK 535 323:666.1.054.2:539.219.3:666.112.3

Brechungsindexübergänge infolge von Diffusionsvorgängen beim Verschmelzen von Gläsern

Von HEINRICH ENGELKE und HERIBERT J. OEL, Erlangen

(Vortrag auf der 47. Glastechnischen Tagung am 22. Mai 1973 in Garmisch-Partenkirchen)

(Mitteilung aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften III — Glas und Keramik — der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen)

(Eingegangen am 1. Februar 1974)

Brechungsindexübergänge in zusammengeschmolzenen Gläsern weisen oft komplizierte Verläufe auf. Ihre Entstehung wie auch Möglichkeiten, sie gezielt durch Wahl von Temperatur und Zeitdauer des Verschmelzprozesses zu variieren, ergeben sich aus dem Diffusionsverhalten der beteiligten Glaskomponenten.

Daher wurden in der vorliegenden Arbeit an zusammengeschmolzenen Proben aus zwei $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$ -Gläsern sowohl Brechungsindexübergänge als auch Diffusionsverhalten der Glaskomponenten untersucht. Der Brechungsindexverlauf wurde mit einem Interferenzmikroskop bestimmt. Dabei mußten experimentelle Vorkehrungen getroffen werden, um Strahlabweichungen in den Proben unter der Einwirkung des Brechungsindexgradienten möglichst gering zu halten.

Die verbleibenden Abweichungen konnten rechnerisch korrigiert werden. In Abhängigkeit von der Verschmelztemperatur konnten verschiedene Typen von Übergängen gefunden werden, teilweise mit wesentlich höheren und tieferen Brechungsindexwerten, als sie in den Ausgangsgläsern vorgehanden waren.

Die Diffusionskoeffizienten wurden nach einer eigens entwickelten Meßmethode mit der Elektronenstrahlmikrosonde bestimmt. Aus dem Diffusionsverhalten der Glaskomponenten war es gut möglich, 1. die Entstehung der Brechungsindexübergänge zu erklären, 2. Möglichkeiten zu ihrer Beeinflussung aufzuzeigen und 3. die Übergänge aus den Diffusionsdaten mit guter Übereinstimmung rechnerisch zu ermitteln.

Changes of refractive index as a result of diffusion processes in glass seals

Glass to glass seals often show complicated refractive index transitions. These changes depend on the diffusion behaviour of the constituents of the glasses concerned in the particular time-temperature schedule used in sealing and it is possible to vary them by changing time and temperature.

Refractive index changes and the diffusion of the constituents have therefore been investigated when two different $\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glasses are sealed together. Refractive index transitions were determined with an interference microscope. This requires special experimental precautions to minimize the deviation of the rays by the refractive index

gradient in the material; the residual deviations can then be corrected by calculation. Different types of changes can occur, depending on the sealing temperature and can produce regions with refractive indices either distinctly higher or distinctly lower than those of the two original glasses.

Diffusivities were determined by a method involving electron microprobe analysis and the results clarify the source of the refractive index gradients, show how they may be influenced and give good agreement between observed values and those calculated from diffusion data.

Transferts d'indices de réfraction dus aux phénomènes de diffusion lors de la soudure de verres

Les transferts d'indices de réfraction dans les verres assemblés par soudure présentent souvent des variations complexes. Le comportement à la diffusion des constituants des verres concernés permet de déterminer l'apparition de ces phénomènes et d'en faire varier le déroulement dans un but bien précis, en choisissant la température et la durée du processus de soudure.

Le présent travail étudie donc à la fois les transferts d'indices de réfraction et le comportement à la diffusion des constituants des verres sur des échantillons soudés de deux verres $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$. On détermine la variation de l'indice de réfraction à l'aide du microscope interférentiel, ce qui contraint à prendre certaines dispositions expérimentales afin de réduire au maximum toute perturbation du rayonnement dans les échantillons sous l'influence des gradients d'indice

de réfraction. Les écarts qui subsistent peuvent être corrigés par le calcul. En fonction de la température de soudure, on trouve différents types de transfert aboutissant à des valeurs d'indice de réfraction nettement plus élevées ou nettement plus faibles que celles des verres de base.

Les coefficients de diffusion sont déterminés à l'aide d'une méthode de mesure mise au point par les auteurs, qui utilise la microsonde électronique. À partir du comportement à la diffusion des constituants des verres, il est possible:

1. d'expliquer l'apparition des transferts d'indices de réfraction;
2. de montrer comment on peut influencer sur ces phénomènes;
3. de calculer ces transferts avec une précision satisfaisante à partir des données relatives à la diffusion.

Beim Verschmelzen von Gläsern laufen Diffusionsprozesse ab. Sie haben unter anderem zur Folge, daß der Brechungsindex in zusammengeschmolzenen Gläsern an der ehemaligen Phasengrenzfläche keinen Sprung aufweist, sondern einen mehr oder minder allmählichen Übergang zeigt. Brechungsindexübergänge haben technische Bedeutung, z. B. bei der Herstellung von Lichtleitfasern oder von Bildleitern. Es interessiert wissenschaftlich und technisch die Frage, wie und in welchen Grenzen man derartige Übergänge durch geeignete Dauer und Temperatur des Verschmelzprozesses variieren kann.

Der Zusammenhang zwischen den Variablen des Verschmelzprozesses und dem dabei entstehenden Brechungsindexübergang ist durch das Diffusionsverhalten der beteiligten Glaskomponenten gegeben. Über dieses Diffusionsverhalten muß es möglich sein, das Zustandekommen auch komplizierter Brechungsindexübergänge zu erklären, Möglichkeiten für ihre Variation aufzuzeigen und die Übergänge aus Diffusionsdaten zu errechnen.

Diese aufgezeigten Möglichkeiten an einfachen Gläsern zu untersuchen, war das Ziel der vorliegenden Arbeit. Außerdem sollte diskutiert werden, unter welchen

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung (in Gew.-%) und einige physikalische Daten der verwendeten Gläser

	Glas A	Glas B
SiO ₂	73,95	73,97
K ₂ O	15,42	19,49
CaO	9,94	5,92
Verunreinigungen in Gew.-%	0,30	0,27
Glühverlust in Gew.-%	0,25	n.b.
linearer Längen-Ausdehnungskoeffizient (550 bis 600 °C) in 10 ⁻⁷ ·°C ⁻¹	83	89
n _D	1,51026	1,50359
Transformationspunkt in °C	639	582

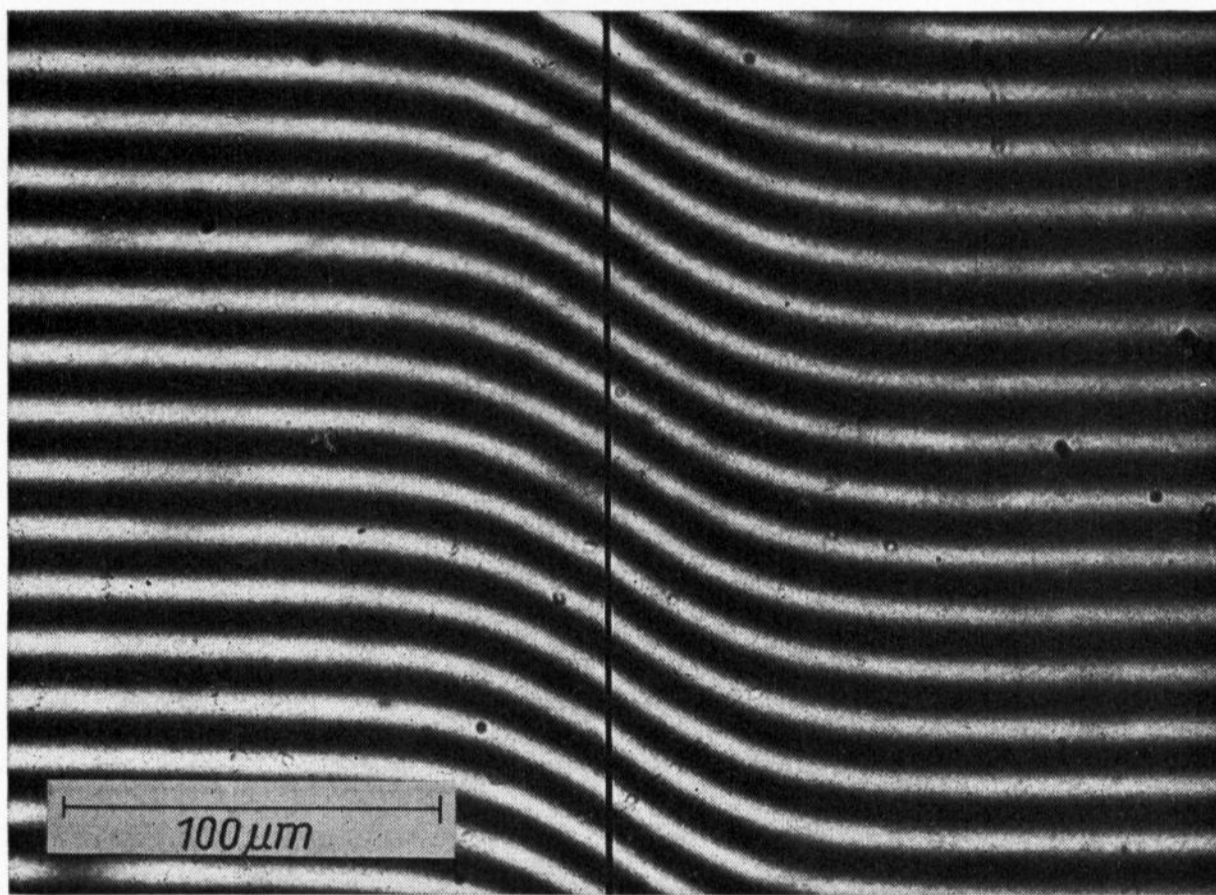


Bild 1. Interferenzaufnahme einer Diffusionsprobe (920 °C, 14,5 h).

Umständen es sinnvoll ist, Brechungsindexübergänge aus Diffusionsdaten zu errechnen und in welchem Rahmen es zulässig ist, aus den in Laborversuchen bei längeren Diffusionszeiten entstandenen Profilen auf die im technologischen Prozeß entstehenden Profile zu schließen.

1. Probenherstellung

Zur Herstellung der Proben wurden Ausgangsgläser verwendet, deren chemische Zusammensetzung zusammen mit einigen physikalischen Daten in Tabelle 1 wiedergegeben ist. Abgesehen von Verunreinigungen handelt es sich um Dreikomponentengläser; das ergibt übersichtliche Verhältnisse. Es wurden praxisnahe Silicatgläser mit unterschiedlichen Gehalten an K₂O und CaO gewählt. Kalium und Calcium sollten als diffundierende Spezies beobachtet werden. Es war anzunehmen, daß sich die Diffusion von Kalium in anderer Weise mit der Temperatur änderte als die des Calciums. So konnte man in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur verschiedene Typen von Brechungsindexübergängen erwarten.

Die Variation von etwa 4 Gew.-% K₂O gegen CaO zwischen den beiden Ausgangsgläsern stellt einen Kompromiß dar. Einerseits werden möglichst große Unterschiede im Brechungsindex bzw. in den Konzentrationen von Kalium und Calcium in den Ausgangsgläsern gewünscht, um Änderungen in diesen Größen genau verfolgen zu können. Andererseits ist es notwendig, den durch unterschiedliche Zusammensetzung bewirkten Unterschied in den Längen-Ausdehnungskoeffizienten

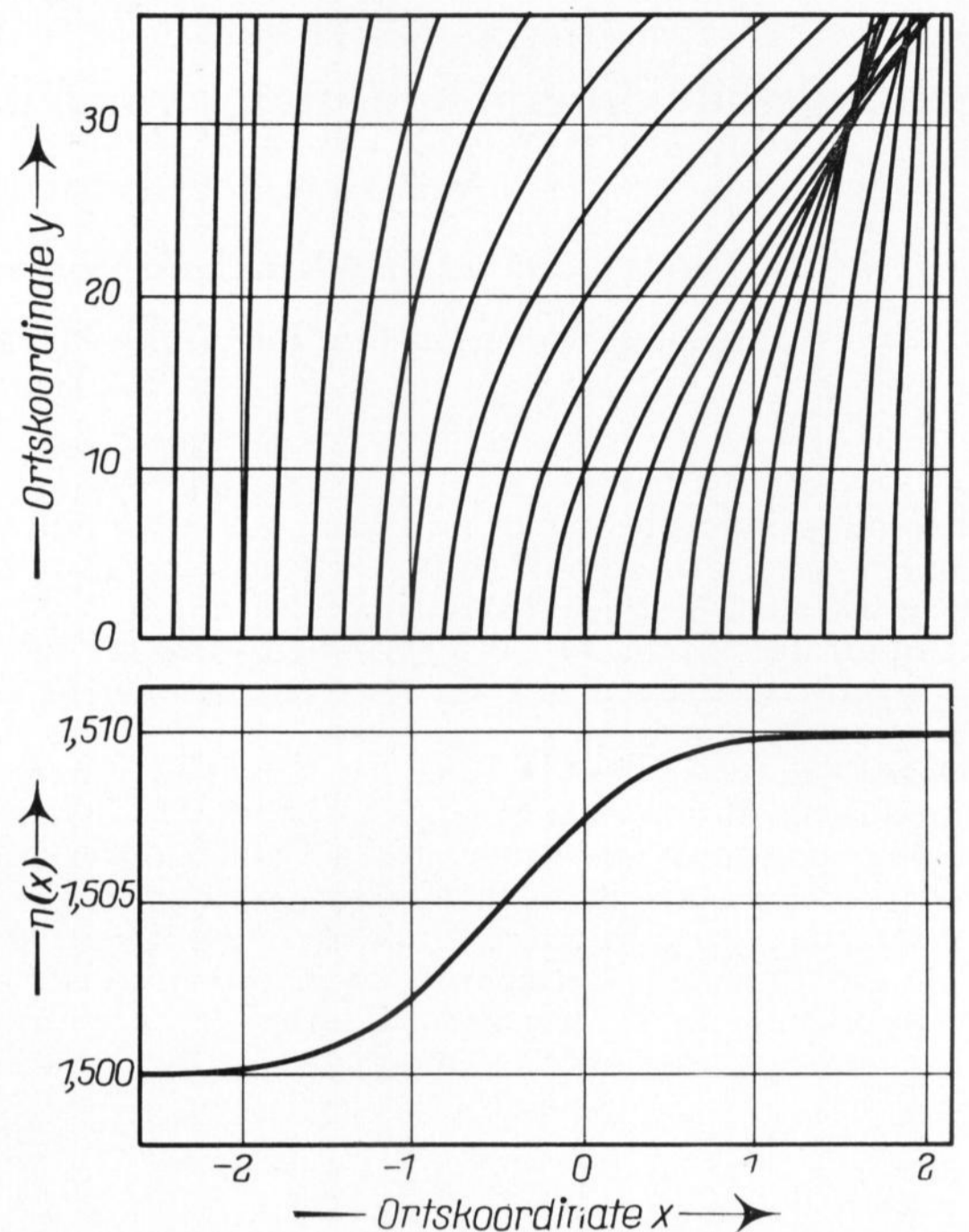


Bild 2. Abweichungen der Lichtstrahlen in einer Probe (oberes Bild), in welcher der unten angegebene Brechungsindexverlauf gemessen wurde.

Die Ortskoordinaten x und y sind in willkürlichen, aber gleichen Einheiten angegeben.

nicht zu groß werden zu lassen, weil sonst die zusammengeschmolzenen Proben beim Abkühlen zerspringen.

Für die optischen Untersuchungen sind Gläser hoher Homogenität erforderlich. Mittels eines mehrmaligen Rühr- und Umgießprozesses wurden beide Gläser so homogen hergestellt, daß die absoluten Änderungen im Brechungsindex bei Stücken derselben Glassorte kleiner $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ waren.

Je eine Probe beider Glassorten, etwa $8 \times 16 \text{ mm}^2$ groß und 5 mm dick, wurde mit eben geschliffenen und polierten Flächen aneinandergesetzt und dem Diffusionsprozeß unterworfen: von einigen Stunden bei 920 °C bis zu über 70 Tagen bei 580 °C. Nach vorsichtigem Abkühlen — in der Umgebung des Transformationspunktes nur mit etwa 1 °C/min — wurden aus den Diffusionsproben senkrecht zur ehemaligen Phasengrenzfläche Scheibchen herausgeschnitten und für die Ermittlung der Brechungsindexübergänge planparallel geschliffen und poliert.

2. Ermittlung der Brechungsindexübergänge

Zur Ermittlung von Brechungsindexänderungen im Bereich von einigen 10 µm, wie sie beim Verschmelzen vorkommen, verwendet man sinnvollerweise ein Interferenzmikroskop. Im vorliegenden Fall ändert sich der Brechungsindex nur in einer Richtung, der Diffusionsrichtung. Derartige Proben kann man durch geeignetes Drehen und Kippen so unter dem Mikroskop orientieren, daß sie von parallelen Linien überzogen scheinen, deren Ablenkungen ein lineares Maß für die Änderungen im Brechungsindex sind. In Bild 1 ist ein so erzeugtes Interferogramm über eine Diffusionsprobe wiedergegeben: Durch den Diffusionsprozeß ist aus einem stufenförmigen Verlauf ein Verlauf etwa in Form eines Fehlerintegrals geworden. Bei Kenntnis der Brechungs-

indizes in den Ausgangsgläsern, wie sie rechts und links am Rand in Bild 1 in unveränderter Form vorliegen, läßt sich eine beliebig herausgenommene Interferenzkurve leicht in eine Brechungsindexkurve umeichen. Die Probe wurde bei der Aufnahme der Interferogramme jeweils so orientiert, daß Glas A links liegt und eine Erhöhung des Brechungsindex durch Auslenkung der Kurven nach oben dargestellt wird. Es war nicht einfach, von den verwendeten Proben so einwandfreie Interferogramme zu erhalten. Anfänglich waren die Aufnahmen von mehreren Interferenzsystemen überzogen, außerdem zeigte sich oft ein grauer Saum in der Mitte der Aufnahmen. Die Ursache für diese Erscheinungen lag dabei nicht an unvorteilhafter Einstellung des Interferenzmikroskopes, sie ist vielmehr in den untersuchten Proben selbst zu suchen, wie eine Modellrechnung zeigte, deren Ergebnisse in Bild 2 wiedergegeben sind. Für diese Rechnung wurde eine Probe angenommen, deren Brechungsindex von $n = 1,50$ auf $1,51$ ansteigt, der Übergang soll die Form eines Fehlerintegrals haben, wie unten in Bild 2 angegeben ist.

Oben in Bild 2 wurde der Strahlenverlauf von Licht errechnet, das von unten senkrecht bei $y = 0$ auf die Probe fällt. Zur besseren Darstellung ist die Längenskala in y -Richtung um den Faktor 10 gestaucht. Die Auswirkungen des Brechungsindexgradienten sind beträchtlich, obwohl der Brechungsindex insgesamt nur um $0,01$ variiert wird. In relativ geringem Abstand hinter der Glasoberfläche kommt es zu einer Art innerem Brennpunkt in der Probe. Für Proben, die dicker sind, als es der Lage dieses inneren Brennpunktes entspricht, zeigen sich im Bereich hinter dem Brennpunkt überlagernde Interferenzliniensysteme.

Um gute Interferogramme zu erhalten, muß man versuchen, die Proben für die Messungen unter dem Interferenzmikroskop so dünn zu schleifen, daß kein innerer Brennpunkt auftritt. Weiterhin müssen die noch verbleibenden Strahlabweichungen korrigiert werden. Eine einfache Korrekturformel konnte abgeleitet werden:

$$a(x_1) = \frac{d^2}{2 \cdot n(x_1)} \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=x_1}$$

mit $a(x_1)$ = Ablenkung des Strahls, der bei x_1 in die Probe eintritt; d = Dicke der Probe; $n(x_1)$ = Brechungsindex der Probe $x = x_1$ und $\left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=x_1}$ = dort vorhandener Brechungsindexgradient.

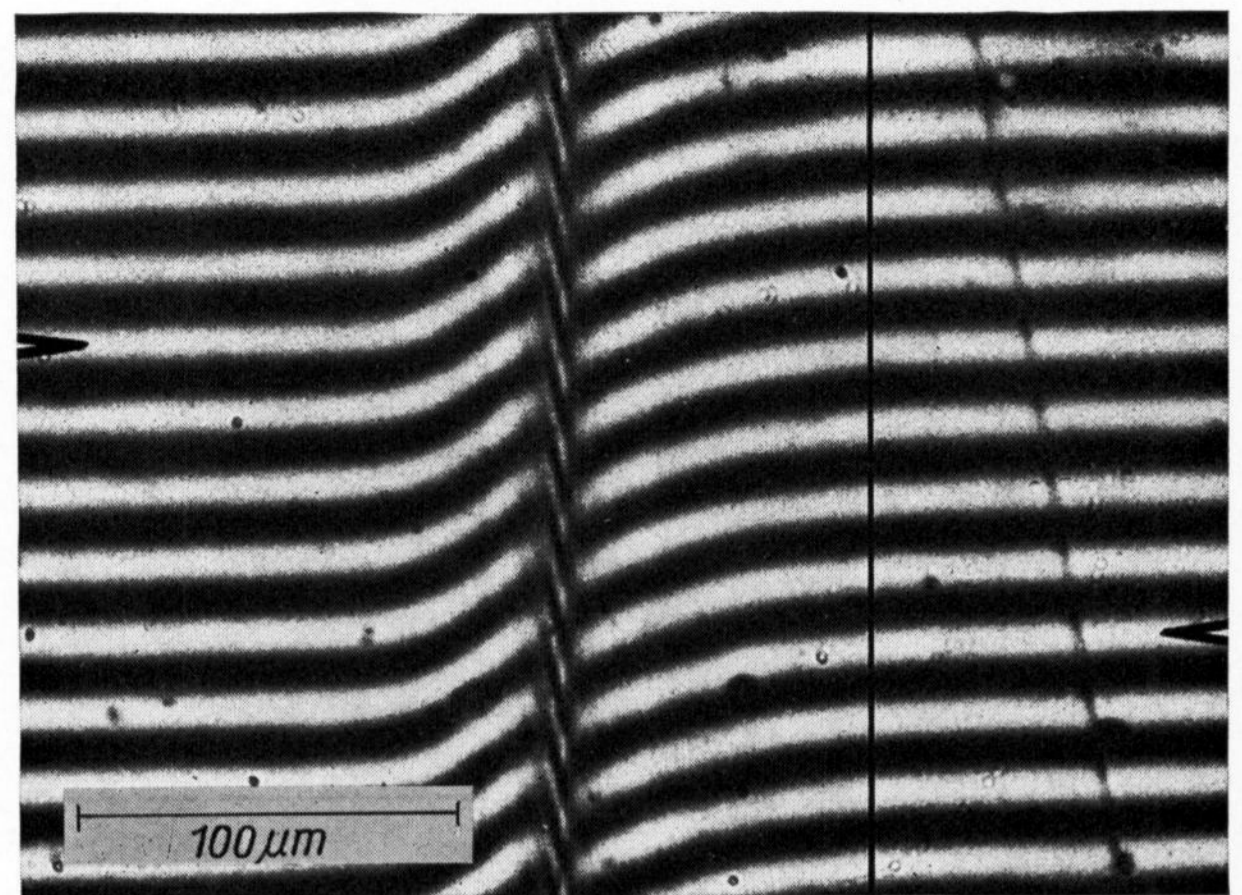
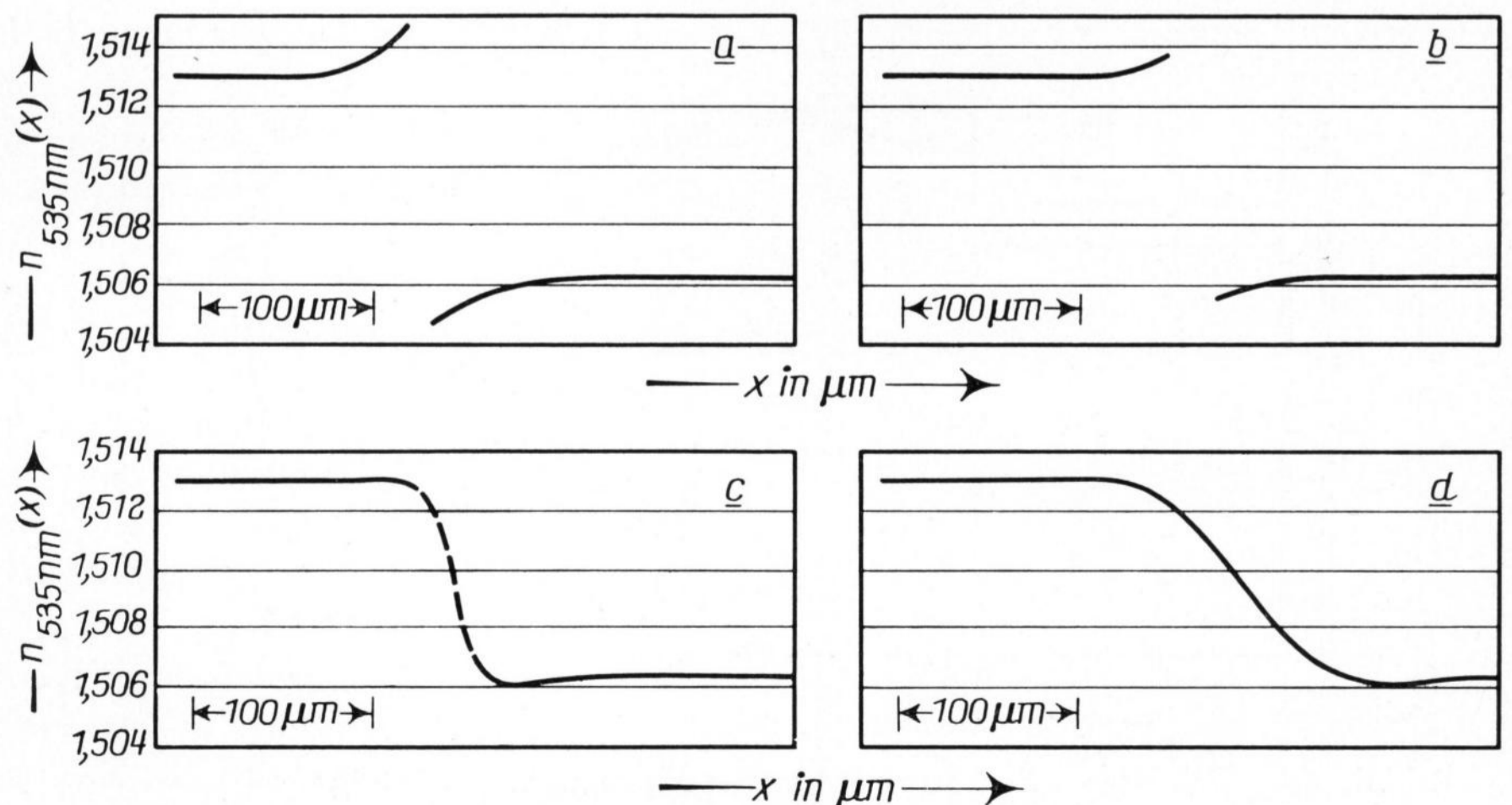


Bild 3. Interferenzaufnahme einer Diffusionsprobe (580 °C, 70,55 d).

Es gelang im vorliegenden Fall, Proben mit Dicken zwischen 150 und $180 \mu\text{m}$ sowohl herzustellen als auch handzuhaben. Die in Bild 1 gezeigte Aufnahme wurde von einer solchen sehr dünnen Probe angefertigt, die $14,5$ h bei 920 °C diffundierte. Das Interferogramm einer Probe, die bei 580 °C diffundierte, ist in Bild 3 wiedergegeben: Obwohl die Probe nur $180 \mu\text{m}$ dick war, gelang es nicht, die Interferenzkurven lückenlos aufzunehmen und die Entstehung eines zweiten überlagerten Interferenzsystems in der Mitte zu verhindern; der Brechungsindexgradient ist hier zu steil. Die Außenbereiche des Interferogramms lassen sich aber sinnvoll auswerten.

Eine Zuordnung zusammengehörender Teile einer Interferenzkurve ist aber sowohl experimentell als auch rechnerisch möglich, zwei zusammengehörende Kurvenstücke sind in der Abbildung durch Pfeile gekennzeichnet. Der Brechungsindex in dieser Probe hat einen bemerkenswerten Verlauf: Er steigt von links zunächst an und erreicht Werte, die höher sind als die Brechungsindizes in den Ausgangsgläsern. In der Mitte fällt der Brechungsindex steil ab zu Werten, die kleiner sind als die der Ausgangsgläser, um dann allmählich anzusteigen und den Wert des ungestörten Glases zu erreichen.

Für einige Proben sind die Brechungsindexübergänge nach Korrektur der Strahlabweichungen in den Bildern 4a bis d dargestellt. Die Übergänge zwischen den verschiedenen Typen sind fließend. Die gestrichelte Linie in Bild 4c



Bilder 4a bis d. Brechungsindexübergänge in Diffusionsproben, soweit sie mit dem Interferenzmikroskop bestimmbar waren.

- a) Probe 1: 580 °C; 70,55 d;
- b) Probe 5: 750 °C; 27,75 h;
- c) Probe 7: 800 °C; 17,33 h;
- d) Probe 10: 920 °C; 14,5 h.

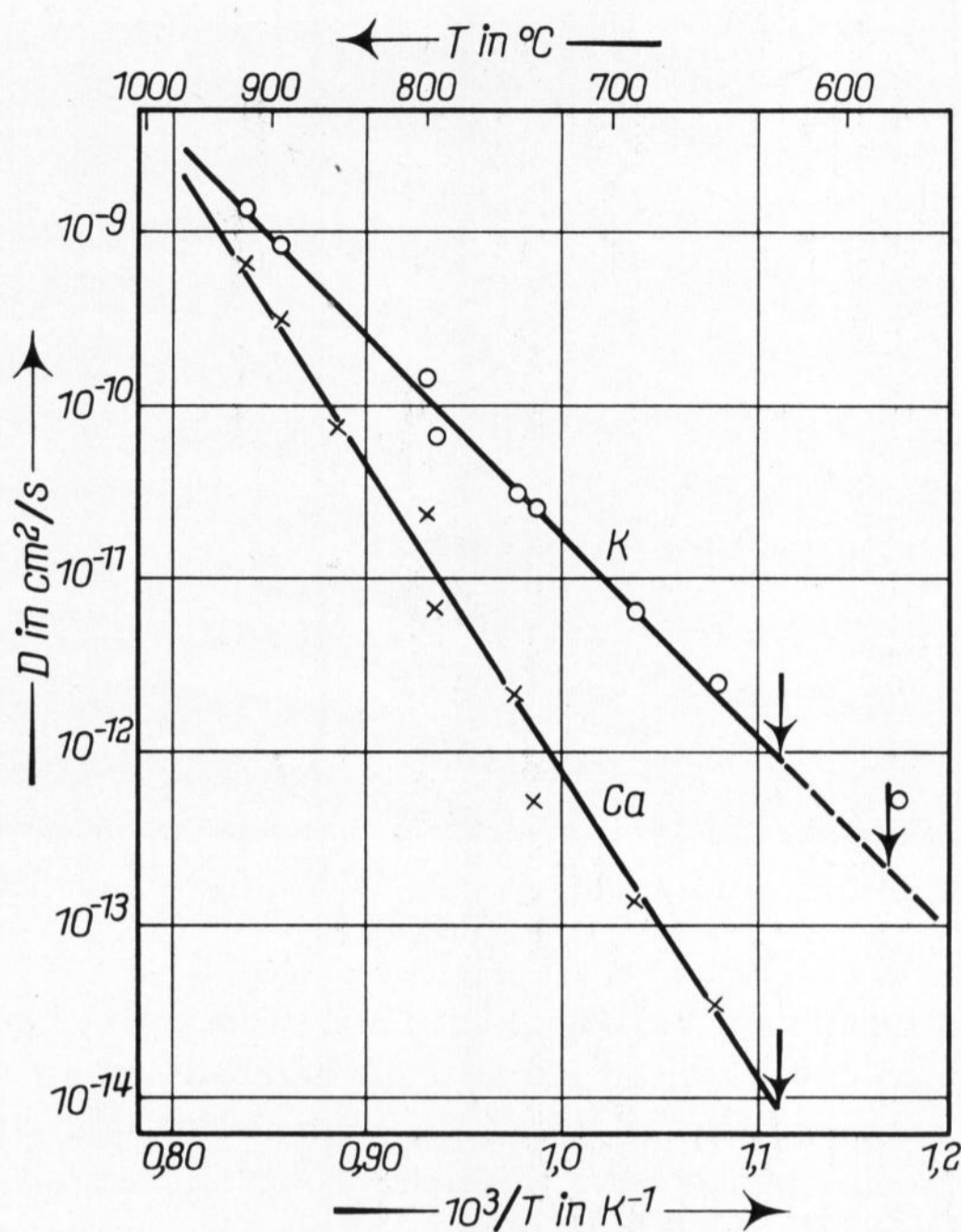


Bild 5. Temperaturabhängigkeit der chemischen Diffusionskoeffizienten von Kalium (●) und Calcium (x) sowie angenäherte Kurven. Letztere nur für Meßwerte oberhalb der Transformationstemperaturen (Pfeile).

soll anzeigen, daß hier die Meßgenauigkeit etwas größer ist als bei den durchgezogenen Linien.

3. Diffusionsmessungen

Die Diffusionskoeffizienten wurden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde an denselben Brechungsindexproben direkt bestimmt. Wegen der bekannten Tatsache, daß bei alkalireichen Gläsern unter der Einwirkung des Elektronenstrahls Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Proben auftreten [1 u. 2] wurde ein spezielles Abrasterverfahren mit Zwischenspeicherung für diese Messungen entwickelt und angewendet [3 u. 4]. Wegen der geringen Eindringtiefe der Diffusionspartner in einigen Proben mußten die gemessenen Profile bezüglich der Breite der mit der Mikrosonde analysierten Zone entfaltet werden. Die analysierte Zone hatte etwa die Form einer GAUSSSchen Glockenkurve mit einer Halbwertsbreite von knapp $4\ \mu\text{m}$. Die Entfaltung konnte geschlossen durchgeführt werden [3 u. 4]. Die gemessenen und korrigierten Diffusionskoeffizienten sind in Bild 5 nach ARRHENIUS als $\log D$ gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Diffusions-

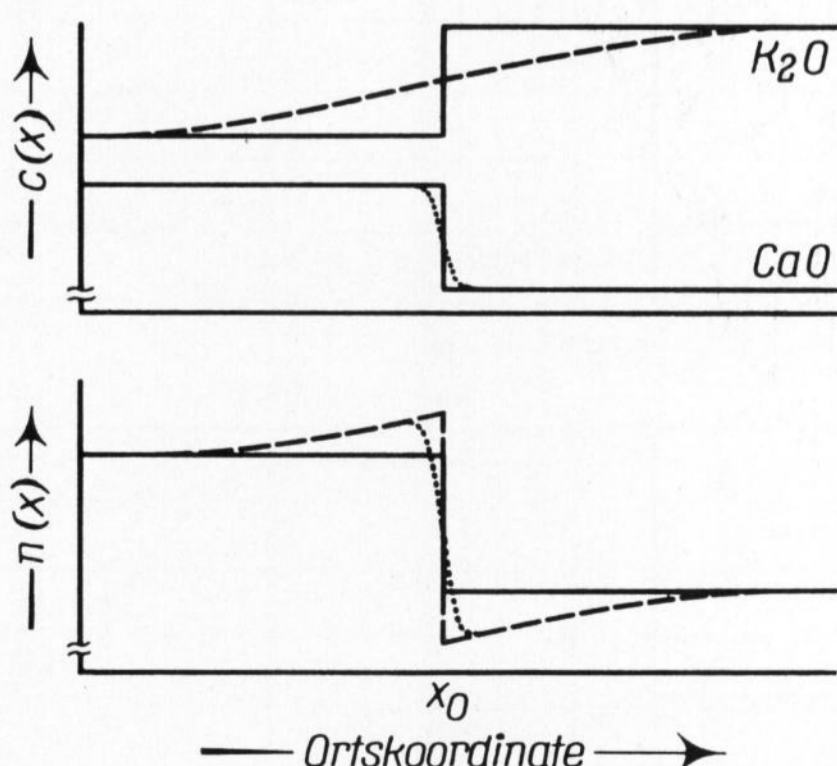


Bild 6. Zur Entstehung der Brechungsindexübergänge.

koeffizienten für Kalium und Calcium unterscheiden sich bei $650\ \text{°C}$ um fast zwei Zehnerpotenzen, um sich einander mit steigender Temperatur immer mehr zu nähern, die Extrapolation liefert für etwa $1000\ \text{°C}$ gleiche Diffusionskoeffizienten.

4. Vergleiche und Diskussion

Zur Diskussion muß man den funktionalen Zusammenhang zwischen dem Diffusionsverhalten und den Brechungsindexübergängen kennen. Dieser Zusammenhang läßt sich aus dem Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex von Gläsern und ihrer chemischen Zusammensetzung ableiten, wobei gilt:

$$n = \sum_i f_i c_i,$$

n = Brechungsindex,

c_i = Konzentration der Glaskomponente i ,

f_i = Faktoren beispielsweise aus [5].

Es ist über alle Glaskomponenten i zu summieren; die Faktoren f_i können für Übersichtsberechnungen der Literatur entnommen werden. Für exaktere Rechnung sind sie genauer, aber mit geringerem Gültigkeitsbereich, selbst zu bestimmen.

In den Diffusionsproben ändern sich die Konzentrationen der Glaskomponenten mit der Ortskoordinate x in Diffusionsrichtung und damit auch n ; es gilt:

$$n(x) = \sum_i f_i c_i(x)$$

mit:

$$c_i(x) = c_{oi} + \Delta c_i \left(1 + \Phi \left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{D_i t}} \right) \right),$$

c_{oi} = Konzentration der Komponente i bei $x = -\infty$,

Δc_i = die Hälfte der Differenz der Konzentrationen zwischen $x = -\infty$ und $x = +\infty$,

Φ = Fehlerintegral,

x_0 = Lage der ehemaligen Phasengrenze,

D_i = Diffusionskoeffizient der Komponente i ,

t = Diffusionszeit.

Bei den Vergleichen und Rechnungen ist es erlaubt, von den gemessenen Kalium- und Calciumgehalten direkt auf die entsprechenden Mengen an K_2O und CaO zu schließen: Über die Elektroneutralität ist sichergestellt, daß in den verschiedenen Bereichen der verwendeten Diffusionsproben zu den diffundierenden Kationen die entsprechenden Sauerstoffanionenmengen vorhanden sind.

Für den Gehalt an SiO_2 wurde angenommen, daß dieser sich mit den Gehalten von K_2O und CaO zu 100% ergänzt, d. h., daß durch die Diffusion weder zusätzliche Netzwerklücken geschaffen wurden, noch in beträchtlichem Maß bestehende Lücken aufgefüllt wurden. Diese Annahme ist gesichert sowohl über qualitative Messungen des Siliciumgehalts mit der Mikrosonde als auch über den folgenden Vergleich zwischen experimentell ermittelten Brechungsindexkurven und den nach dieser Annahme aus den Diffusionsdaten errechneten Kurven.

Das Zustandekommen der Brechungsindexübergänge sei Schritt für Schritt am Beispiel einer Probe gezeigt, die bei $580\ \text{°C}$ diffundierte. Dazu sind in Bild 6

zunächst die Verhältnisse vor der Diffusion als durchgezogene Linien festgehalten. Bei der gewählten Temperatur ist die Diffusion des Kaliums schon weitreichend (gestrichelte Linie oben), während die Calciumdiffusion nur nahe der Phasengrenze nachweisbar ist (gepunktete Linie oben). Der Erhöhung des Kaliumgehaltes von links nach rechts bis zur Phasengrenze entspricht eine Erhöhung des Brechungsindex, wie sie im unteren Bild gestrichelt dargestellt ist. Analoges gilt für den Bereich rechts der Phasengrenze. Die Calciumdiffusion ergibt eine zusätzliche Änderung des Brechungsindex nur in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze. Die Änderung ist im unteren Bild als gepunktete Linie eingezeichnet. Der Gesamtverlauf entspricht damit der gemessenen Brechungsindexkurve.

Der quantitative Vergleich zwischen direkt gemessenem Brechungsindexübergang und dem aus den Diffusionsdaten von einem Elektronenrechner errechneten Übergang sind für ein Beispiel in Bild 7 wiedergegeben. Obwohl die Übereinstimmung recht gut ist, treten auch die Vor- und Nachteile beider Meßmethoden deutlich zu Tage: Die direkte Methode vermag den Brechungsindexverlauf nicht lückenlos zu ermitteln. Die gemessenen Teile sind aber sehr genau. Sie zeigen beispielsweise eine Unsymmetrie, die von einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten des Kaliums herührt. Die indirekte Methode unter Verwendung der Diffusionsdaten vermag zwar exaktere Angaben über die Steigung der Brechungsindexkurve im Mittelbereich zu machen, sie vermag es aber nicht, kleinere Details, wie die Unsymmetrie im Kurvenverlauf, zu ermitteln. Das indirekte Verfahren ist außerdem bei Gläsern mit vielen Komponenten langwierig, weil die Diffusion aller Glas-komponenten bekannt sein muß.

Für die Beeinflussbarkeit der Brechungsindexübergänge durch geeignete Wahl von Temperatur und Dauer des Diffusionsvorganges ergibt sich aus den angeführten Überlegungen und Formeln folgendes: Bei Erhöhung der Diffusionszeit t bleibt der Kurventyp erhalten, es findet lediglich eine Streckung in x -Richtung statt ($x \sim \sqrt{t}$). Verschiedene Kurventypen werden dagegen bei einer Änderung der Diffusionstemperatur erhalten,

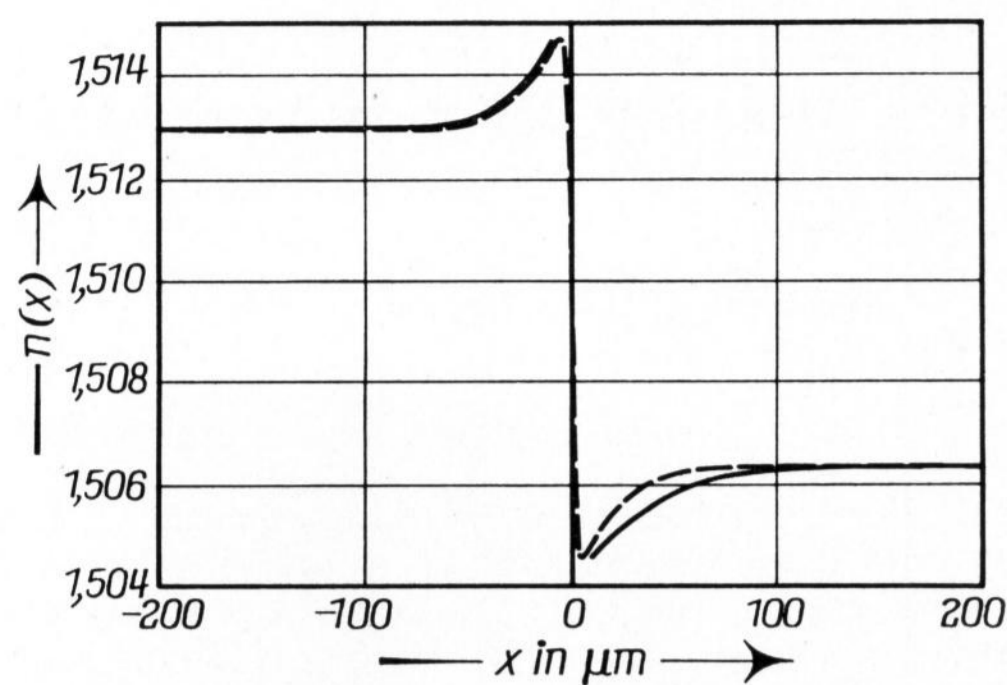


Bild 7. Vergleich zwischen gemessenem Brechungsindexübergang (durchgezogene Kurve) und dem aus Diffusionsdaten errechneten Übergang (gestrichelt).

Diffusionsdaten: 580 °C, 70,55 d.

und zwar deswegen, weil die Diffusionskoeffizienten verschiedene Temperaturabhängigkeit aufweisen. Damit stehen zur Beeinflussung der Brechungsindexübergänge zwei wesentlich verschieden wirkende Parameter zur Verfügung. Die Gültigkeit des Wurzel-Zeit-Gesetzes eröffnet die Möglichkeit zur Übertragung von Laboruntersuchungen in die Praxis.

5. Zusammenfassung

Mit Hilfe des Diffusionsverhaltens der Glaskomponenten läßt sich die Wechselbeziehung zwischen Brechungsindexübergängen und den Variablen beim Zusammenschmelzen — Temperatur und Zeit — leicht herstellen. Das Zustandekommen auch komplizierter Übergänge ist über das Diffusionsgeschehen gut zu erklären. Vergleiche zwischen direkt ermittelten Brechungsindexübergängen und solchen, die aus Diffusionsdaten errechnet wurden, zeigen gute Übereinstimmung, so daß sich gegenseitige Ergänzungen und Kontrollen anbieten. Für die Frage nach der Variierbarkeit der Brechungsindexübergänge zeigt es sich, daß Diffusionstemperatur und -zeit als unabhängige Variable betrachtet werden müssen. Durch die Diffusionstemperatur wird der Typ des Übergangs festgelegt, durch die Diffusionszeit wird lediglich die räumliche Ausdehnung der Übergänge bestimmt (\sqrt{t} -Gesetz).

6. Literatur

- [1] VARSHNEYA, A. K.; COOPER, A. R. und CABLE, M.: Changes in composition during electron microprobe analysis of K_2O - SrO - SiO_2 -glass. *J. appl. Phys.* **37** (1966) S. 2199.
- [2] KURAT, G. und ARLT, H. H.: Zur Analyse silicatischer Minerale mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde. *Microchim. Acta* (Wien), Suppl. 1 (1966), S. 222 – 231.
- [3] ENGELKE, H.: Property changes at interfaces and free surfaces. In: FRECHETTE, BURDICK und LA COURSE (Hrsg.): *Surfaces and interfaces of glass and ceramics*. New York: Plenum Press 1974. (In Vorb.)
- [4] ENGELKE, H. und TOMANDL, G.: Eine Methode zur Verhinderung unzulässiger Probenerwärmung, zur Verbesserung der Zählstatistik sowie ein Korrekturverfahren zur Bestimmung kleiner Diffusionskoeffizienten bei Mikrosondenmessungen. *Microchim. Acta* (Wien), Suppl. 5 (1974), S. 149 – 160.
- [5] HUGGINS, M. L. und SUN, K.-H.: Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage. *J. Amer. ceram. Soc.* **26** (1943) S. 4 bis 11.

74R0576