3成分イオン系での Uphill 拡散の計算機シミュレーション

山岸 隆 司・藤 井 清 澄*・橘 高 重 雄

(日本板硝子 (株) 中央研究所
* 日本板硝子 (株) 光ファインガラス事業部)

Computer Simulation of Uphill Diffusion in Ternary Ionic System

Takashi YAMAGISHI, Kiyosumi FUJII* and Shigeo KITSUTAKA

(Central Research Laboratory, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
1, Kaidoshita, Konoike, Itami-shi 664
*Optical Fibers and Fine Glass Division, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.)

In multi-component ionic diffusion systems, uphill diffusion is frequently observed. The conditions for the development of uphill diffusion were investigated by computer simulation of ion exchange between a glass containing two cations (A, B) and a molten salt containing the third cation (C). The following conclusions are obtained. (1) The uphill diffusion of B ion is observed when $D_A > D_B > D_C$ or $D_A > D_C > D_B$, if all diffusion coefficients D 's are independent of concentration. (2) This uphill diffusion behavior is affected by the molar ratio of A to B in a mother glass. In the simulated ion exchange systems that were investigated, the uphill diffusion was prominent when the molar fraction of B ion is around 0.25. (3) The concentration dependence of D does influence the distribution of ions, however, the relationship between three diffusion coefficients is more important condition for the development of the uphill diffusion. Ion exchange experiments in (Na, Rb) glass/(K) salt and (Na, K) glass/(Tl) salt systems were carried out to confirm the results of simulation. The uphill diffusion of Rb ion and K ion was observed as predicted by the simulation. The diffusion behavior of ions in glass during the ion exchange process for the fabrication of gradient index lens was also investigated by the computer simulation. The progression of ion concentration profiles during this ion exchange process, especially the development of the uphill diffusion of Tl ion in the initial stage of this process, was well reproduced in this simulation study.

[Received March 15, 1986]

Key-words : Computer simulation, Ionic diffusion, Uphill, Ion exchange, Gradient index lens

1. 緒 言

ガラスのイオン交換あるいはイオン拡散現象を工業的に応用した例の一つに屈折率分布型レンズの製作がある。この方法ではガラス中で屈折率を高める働きをするタリウム、セシウムなどの1価陽イオンを含むガラスが硝酸カリウムなどの熔融塩に浸され、例えば、ガラス中のタリウムイオンが、カリウムイオンとイオン交換されることによりガラス中にタリウムイオンの放物線状の分布が形成される¹⁾。この屈折率分布型レンズの製作過程における拡散挙動については、北野らの報告²⁾があるが、そこでは、ガラス中におけるイオンの濃度分布と直接関連づけた検討は行われていない。そこで、著者らはタリウムイオンを含む屈折率分布型レンズの製作過程における、1価陽イオンの濃度分布の時間的推移を調べた。その中でタリウムイオンの uphill 拡散と思われる特徴的な濃度分布を観察した。

拡散種の拡散速度に差があるような多成分拡散系において、特定の拡散種が初期の濃度こう配から予期される方向とは逆の方向に拡散する現象、いわゆる uphill 拡散については、すでに、幾つかの報告がある^{3)~5)}。

先に述べたタリウムイオンの拡散挙動も、これに類似した挙動と推察されるが、固体のガラスを熔融塩中でイ

オン交換する場合のような、ガラスの骨格が実質的に固定されていると考えられる温度域でのイオン拡散における uphill 現象を取り扱った報告は少ない⁶⁾。そこで著者らは、イオン交換系を対象とした、拡散係数の組成依存性を取り入れられる簡単な拡散モデルを設定し、計算機シミュレーションを行うことにより、ガラスのイオン交換過程におけるイオンの拡散挙動を調べた。

ここでは2種の1価陽イオンを含むガラスを、第3の1価陽イオンの熔融塩に浸してイオン交換処理する場合における、イオンの uphill 拡散の生ずる条件を計算機シミュレーションにより調べ、若干の拡散実験の結果との対比を行う。また、実際のタリウムイオンを含む屈折率分布型レンズのレンズ化過程に見られるイオン濃度分布の時間的推移をシミュレーションした結果についても報告する。

2. 拡散モデル

2.1 イオン拡散モデル

ガラス中の1価陽イオンの拡散は、帯電粒子の拡散であり、拡散種のモビリティの差に起因する局所電場が発生し、その影響をうけると考えられる。熱力学的理想系で拡散が、 x 方向のみに生じているとすると、この場

合の i イオンの流束密度は、Nernst-Planck の式により記述される ((1) 式)^{7), 8)}。

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - D_i \cdot C_i \frac{Z_i \cdot F}{RT} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 J_i , D_i , C_i , Z_i は、それぞれ i イオンの流束密度、自己拡散係数、濃度、電荷数であり、 F はファラデー定数、 R はガス定数、 T は絶対温度、 ϕ は内部静電ポテンシャルである。

拡散に関与するのは 3 種の 1 価陽イオン A, B, C であり、系内において化学量論的關係、電気的中性の關係が保たれていると仮定する。

$$Z_A = Z_B = Z_C = Z = 1 \quad (2)$$

$$J_A + J_B + J_C = 0 \quad (3)$$

$$C_A + C_B + C_C = 1 \quad (4)$$

ただし、ここではイオン流束密度及び濃度は、系内の全 1 価陽イオン濃度に対し規格化された値として扱う。

(1) 式を各々 A, B, C について書き下したものを、右辺、左辺ごとに加えた結果に、(3) 式を適用して整理すると、(5) 式を得る。

$$\frac{ZF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{D_A \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} + D_C \cdot \frac{\partial C_C}{\partial x}}{D_A \cdot C_A + D_B \cdot C_B + D_C \cdot C_C} \quad (5)$$

(5) 式を例えば、A について記述した (1) 式に代入すると (6) 式を得る。

$$J_A = -D_A \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_A \cdot C_A \cdot \frac{D_A \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} + D_C \cdot \frac{\partial C_C}{\partial x}}{D_A \cdot C_A + D_B \cdot C_B + D_C \cdot C_C} \quad (6)$$

(6) 式により、A, B, C 各イオンの濃度、濃度こう配及び拡散係数が与えられれば、系内の点における A イオンの流束密度が計算できる。

2.2 シミュレーション手順

ここでは、厚さ $2L$ のガラス板を溶融塩に浸してイオン交換処理する場合を想定したモデルを説明する。

図 1 に示したように、 y, z 方向に無限長さをもつ厚さ $2L$ の平板を、 $2m$ 個の薄層 (厚さ $\Delta X = L/m$) に分割して考える。濃度は薄層境界面で、流束密度は薄層

Fig. 1. Diffusion model layout.

中央で定義する。拡散係数は濃度 C_A, C_B, C_C の関数で、次式で与えられると仮定する。

$$D_k = f(C_A, C_B, C_C), k = A, B, C \quad (7)$$

まず、時刻 t における各境界面での濃度 $C_k(j, t)$ から、(6) 式を使い、流束密度を計算する。

(6) 式の計算において、 $\partial C_k / \partial x$ は $(C_k(i+1, t) - C_k(i, t)) / \Delta X$ で差分近似させる。(6) 式の C_k としては、 $C_k(i+1, t)$ と $C_k(i, t)$ の算術平均値を用い、また、この C_k を使って (7) 式に従い D_k を計算し、(6) 式に代入する。以上の手順により i 面と $(i+1)$ 面の中央に位置する面での流束密度 $J_k(i)$ が計算される。

次に、 $J_k(i)$ 及び同様に計算される $J_k(i-1)$ を用いて i 面を中央とする厚さ ΔX の薄層内における k イオンの濃度変化を求める。微小時間 Δt での、同薄層内における k イオンの増加量は $(J_k(i-1) \cdot \Delta t - J_k(i) \cdot \Delta t)$ と表されるので、 k イオン濃度の増加 $\Delta C_k(i, t)$ は (8) 式で計算できる。

$$\Delta C_k(i, t) = \frac{(J_k(i-1) - J_k(i)) \cdot \Delta t}{\Delta X} \quad (8)$$

時刻 $(t + \Delta t)$ での i 面における k イオンの濃度 $C_k(i, t + \Delta t)$ は、(9) 式により計算される。

$$C_k(i, t + \Delta t) = C_k(i, t) + \Delta C_k(i, t) \quad (9)$$

以下、この手順を繰り返すことにより $C_k(2)$ から $C_k(m)$ まで計算できる。 $C_k(1)$ は境界条件として、一定の値を与え、板厚中央での濃度 $C_k(m+1)$ は、系が対称であることから導かれる (10) 式によって計算される。

$$C_k(m+1, t + \Delta t) = C_k(m+1, t) + \frac{2 \times J_k(m) \cdot \Delta t}{\Delta X} \quad (10)$$

以上の手順に従い、与えられた初期濃度値 $C_k(j, t=0)$ から Δt ごとに濃度を計算することを繰り返せば、ある時間での各イオンの濃度分布を計算することができる。

なお、円柱状体の場合には同心の円筒状薄層を考える必要がある。つまり、薄層内のイオン量の変化、濃度変化の計算に際し、薄層の断面積が場所の関数になることを考慮しなければならない。この点を除けば、上記と全く同じ手順で計算できる。また、ここでは、3 成分系について記述したが、このシミュレーション手順に従えば容易に 4 成分以上の系をも扱うことができる。

3. 拡散シミュレーション結果

3.1 一定拡散係数の場合

まず、各イオンの拡散係数は組成依存しないとした場合について調べた。

母材ガラス中には、イオン A, B が等モル含有されており、イオン C のみを含む溶融塩に浸しイオン交換処理される場合を想定した。

この場合の初期条件, 境界条件は (11) 式で与えられる.

$$\left. \begin{array}{l} t=0 \quad C_A=C_B=0.5 \quad C_C=0 \quad (x>0) \\ t>0 \quad C_A=C_B=0 \quad C_C=1 \quad (x=0) \end{array} \right\} \quad (11)$$

$L=0.075$ cm, $m=150$ とし, $\Delta t=10$ s で計算を行った.

図 2 に, $D_C=10^{-9}$ cm²/s と一定として, D_A, D_B ($D_A>D_B$) の差を変化させた場合の計算結果を示した. $D_A=D_B=D_C$ の場合 (1) は, 解析解が誤差関数の形で与えられる⁹⁾場合であり, 図 2 における (1) の結果は解析解に一致している. D_A と D_B に差がある場合には, 元のガラス中の拡散係数の小さい方のイオン B の分布において, 元の濃度より高くなるという現象がみられる.

Fig. 2. Distributions of ions for various D .

Fig. 3. Concentration profiles of B ion for various D_C .

これは, 濃度こう配から予期される方向とは逆の方向に拡散するという, いわゆる uphill 拡散であり, D_A, D_B の差が大きくなるにつれて, この uphill の程度が強くなることが図 2 よりうかがえる.

図 3 は, $D_A=10^{-8}$ cm²/s, $D_B=10^{-10}$ cm²/s と固定し, D_C を変化させた場合の B イオン濃度分布の変化を示している. B イオンの分布に見られる隆起は D_C の減少につれて, いったん高くなったのちに, 続いて低下していくことが分かる.

図 4 は, この様子をまとめたもので, D_C がガラス中に元から存在する遅い方のイオン B の拡散係数と同程度か, それより若干小さい値をとるときに, イオン B の uphill 拡散が顕著に現れることが分かる.

3.2 C_A/C_B 比の影響

次に, 元のガラス中に存在するイオン A, B の濃度

Fig. 4. Relationship between C_B max and $\log D_C$.

Fig. 5. Distributions of ions for various C_A/C_B ($T=10^5$ s).

の比率が変化するとき、イオン濃度の分布がどのように変化するかを調べた。

図5は、 $D_A=10^{-8}$ 、 $D_B=10^{-10}$ 、 $D_C=10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ と固定し、 C_A 、 C_B の比率をかえた場合の結果を示している。図6は、 C_A 、 C_B の比とBイオンの濃度分布にみられる隆起の程度との関係を示したもので、 $C_B=0.25$ 付近に極大が観察される。

3.3 組成依存する拡散係数の場合

2種以上のアルカリイオンが存在する場合に、アルカリイオンの自己拡散係数がアルカリイオンの濃度に大きく依存する^{10),11)}ということはよく知られている。その依存の程度はガラス組成、イオンの組み合わせにより様々であり、またイオンの種類が増えると更に複雑になる¹²⁾。このため、シミュレーションに際し、どのような関数形で組成依存性を設定するかは議論の多いところであろうと思われる。ここでは、著者らが設定した一例を用いて計算した結果を示し、一定の拡散係数とした場合との比

Fig. 6. Relationship between $C_B^{\max}/C_B(T=0)$ and molar fraction of B ion.

Fig. 7. Distributions of ions calculated using concentration-dependent D given by Eq. (12).

較を行う。

図7は(12)式で示される拡散係数を用いて計算した濃度分布である。

$$\left. \begin{aligned} D_A &= 2 \times 10^{-8} \times 10^{(-1.1C_B - 1.6C_C)} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_B &= 5 \times 10^{-9} \times 10^{(-2.4C_A - 1.4C_C)} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_C &= 6 \times 10^{-9} \times 10^{(-1.6C_A - 0.5C_B)} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

図8には、 $D_A=2 \times 10^{-8}$ 、 $D_B=5 \times 10^{-9}$ 、 $D_C=6 \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ として計算した場合の結果を示した。図8の場合に採用した拡散係数の一定値は、(12)式で示される、それぞれのイオンの拡散係数の最大値である。一方、図7の場合にはイオンの拡散係数は、そのイオンの濃度の低下とともに一様に減少する形に設定されている。図7、図8では拡散距離は、ほぼ同じになっているが、拡散時間が異なり、拡散係数を一定とした場合の方が交換速度は大きくなっているのは、このためであると考えられる。

濃度分布の形状については、表面近くのア、Bイオンの分布の形状(曲線の曲率)などの差が見られ、拡散係数の組成依存性の影響が出ているが、濃度分布の基本的なパターンは、ほぼ同じになっている。

表面($C_C=1$, $C_A=C_B=0$)での拡散係数を、(12)式から計算すると、 $D_A=2 \times 10^{-9.6}$ 、 $D_B=5 \times 10^{-10.4}$ 、 $D_C=6 \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ となる($D_C > D_A > D_B$)。一方、拡散フロント部($C_C=0$, $C_A=C_B=0.5$)では、 $D_A=2 \times 10^{-8.55}$ 、 $D_B=5 \times 10^{-10.2}$ 、 $D_C=6 \times 10^{-10.05}\text{cm}^2/\text{s}$ となる($D_A > D_C > D_B$)。つまり、各イオンの拡散係数の大小関係は、イオンCの高濃度側では、3.1節で述べたイオンBのuphill拡散の生ずる条件をはずれるが、低濃度側では、この条件を満たしていると考えられる。イオンBの濃度分布の隆起は、イオンBの高濃度側(イオンCの低濃度側)で現れる現象である。前述のように、この拡散系においても、イオンCの低濃度側ではuphill拡散条件が満たされている。図7、図8で、ほぼ同

Fig. 8. Distributions of ions calculated using concentration-independent D .

Fig. 9. Distributions of ions in cylinders.

(a), (b), (c) : Concentration-dependent D

(d) : Concentration-independent D

様のイオン B の uphill 分布が形成されるということは、このイオン C の低濃度側での拡散係数の大小関係が uphill 拡散の支配的な要因であることを示唆していると考えられる。

3.4 円柱体内拡散の例

半径 $R=0.1$ cm, 半径方向の分割数 $m=100$ とし, (12) 式で示された拡散係数を用いて計算した結果を図 9 に示した。なお, この計算では, $\Delta t=25$ s とした。拡散時間が短い場合には, 図 7 に示した平板状体でのイオン濃度分布と同様に, B イオンの uphill 拡散による B イオン分布の隆起が観察される (図 9 (a))。拡散時間が長くなるにつれ, B イオンの隆起の位置が円柱体の中心に移動し (図 9 (b)), 十分長い拡散時間では, 隆起は消失し B イオンの滑らかな放物線の分布へと変化していく (図 9 (c))。図 9 (d) は, 図 8 と同じ一定の拡散係数を用いて計算した結果であり, 図 9 (a) と基本的に同じイオン分布のパターンを示している。

4. 拡散実験結果との対比

4.1 Rb 含有ガラス

$60 \text{ SiO}_2 \cdot 20 \text{ ZnO} \cdot 10 \text{ Rb}_2\text{O} \cdot 10 \text{ Na}_2\text{O}$ (mol% : 調合組成) 組成のガラス板を, 600°C の KNO_3 塩に 168 時間浸したのち, 板断面の厚さ方向でのアルカリイオンの濃度分布

を, X 線マイクロアナライザー (XMA) で測定した結果を図 10 に示した。

アルカリイオンの自己拡散係数に関する報告^{10), 11)}から判断して, Rb, Na, K イオンの組み合わせにおいては, 単一アルカリガラスでの自己拡散係数は $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb}$ の順であると推定できる。

$A=\text{Na}$, $B=\text{Rb}$, $C=\text{K}$ とすると, この拡散実験のイオンの組み合わせでは, $D_A > D_B$ で, D_C が D_A, D_B の中

Fig. 10. Concentration profiles in (Rb, Na) glass treated with KNO_3 salt at 600°C for 168 h.

Fig. 11. Concentration profiles in (Na, K) glasses treated with $(\text{Tl}_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4)$ salt at 520°C for 192 h.

間の値となり、イオン B について uphill 拡散の生ずる条件に適合すると考えられる。この拡散実験では図 10 に示したように、予測通り Rb イオンの濃度分布に隆起が観測された。

4.2 Na/K 含有ガラス

$60 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 15 \text{ ZnO} \cdot 20 \text{ R}_2\text{O}$ (mol% : 調合組成) において、 R_2O として、 $(5 \text{ Na}_2\text{O} + 15 \text{ K}_2\text{O})$, $(10 \text{ Na}_2\text{O} + 10 \text{ K}_2\text{O})$, $(15 \text{ Na}_2\text{O} + 5 \text{ K}_2\text{O})$ なる 3 種の組成のガラス板を、 520°C の硫酸塩 ($\text{Tl}_2\text{SO}_4 : \text{ZnSO}_4 = 1 : 1$) に 192 時間浸してイオン交換処理を行った。得られたガラス試料の厚み方向の各イオンの濃度分布を図 11 に示した。

Tl イオンはアルカリイオンではないが、アルカリイオンと共存する場合に、混合アルカリ効果に類似した混合カチオン効果を示すとの報告¹³⁾あるいは、Tl イオンの拡散係数の報告¹⁴⁾に基づけば、Tl イオンは Rb イオンと同程度の拡散係数を示すアルカリイオンの一つと見なせる。

ここで、 $A = \text{Na}$, $B = \text{K}$, $C = \text{Tl}$ とすれば、 $D_A > D_B > D_C$ となっていると推測され、K イオンの uphill 拡散が生ずると予測される条件を満たしている。更に $(15 \text{ Na}_2\text{O} + 5 \text{ K}_2\text{O})$ 組成のガラスでは、 $C_B = 0.25$ となり、図 6 の結果から、このガラスにおいて最も顕著に K イオンの uphill 拡散が観測されると予想される。図 11 に示した結果は、これらの予想を裏づけていると考えられる。

4.3 レンズ化過程

図 12 (a) は、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Tl}_2\text{O}$ 系ガラスを 530°C の KNO_3 塩で 360 時間のイオン交換処理を行って得られた屈折率分布型レンズ (直径 2 mm) の断面半径方向の 1 価陽イオンの濃度分布を XMA で測定した結果を示している。半径方向にタリウムイオンの滑らかな放物線状の分布が形成されていることが分かる。図 12 (b) には 72 時間のイオン交換処理をうけた試料での半径方向のイオン分布を示した。同図で、タリウムイ

Fig. 12. Concentration profiles in (Tl, Na) glasses for gradient-index rod lens treated with KNO_3 salt.

ンの分布に、母材ガラスでのタリウム濃度の約 15% にあたる隆起が観察される。

ここで示したレンズ用の母材ガラスは、1 価陽イオンとして Na, Tl を、ほぼ等モル量含有している。このガラスを KNO_3 塩でイオン交換処理するというケースは $A = \text{Na}$, $B = \text{Tl}$, $C = \text{K}$ とすれば、図 9 に計算結果を示した円柱体内拡散のシミュレーションの場合に対応すると考えられる。なお、図 9 (a)~(c) の計算に用いた拡散係数 ((12)式) は、Na-K, Na-Tl, K-Tl の各々 2 成分系相互拡散実験で得た相互拡散係数の結果から推定したものを $\text{Na} = A$, $\text{Tl} = B$, $\text{K} = C$ として表したものであ

る。

図9の拡散シミュレーションの結果は実際のレンズ化過程に見られる各イオン濃度分布の相互の関係、濃度分布の時間推移の様子、特にタリウムイオンの uphill 挙動の出現等を、よくシミュレートしていると言えよう。また、図9(a) (組成依存する拡散係数) と図9(d) (一定の拡散係数) を比較すると、3種イオンの濃度分布の相対的な関係は、ほぼ同一であるが、組成依存性を考慮した図9(a) の場合が、より実際のイオン濃度分布 (図12(b)) を反映していると思われる。

以上の、幾つかの拡散実験との対比結果は、本報告で述べた拡散シミュレーションにより uphill 挙動の定性的な把握が可能なことを示している。拡散モデルの、より定量的な検証には、信頼度の高い自己拡散係数を用いての検討が必要であり、今後の課題であると考ええる。

5. 総 括

拡散係数の組成依存性を取り入れられる簡単なイオン拡散モデルを設定し、計算機シミュレーションを行うことにより、ガラスのイオン交換過程におけるイオンの拡散挙動を調べた。2種の1価陽イオン (A, B) を含むガラスを、第3の1価陽イオン (C) の溶融塩に浸してイオン交換処理する場合について、イオンの、いわゆる uphill 拡散の生ずる条件の検討を行い、次の知見を得た。

(1) 拡散係数 D が組成に依存せず一定としたとき、各イオンの拡散係数に $D_A > D_B > D_C$ 又は $D_A > D_C > D_B$ なる関係がある場合に、イオン B に uphill 拡散挙動が観測される。

(2) イオン B の uphill 挙動の程度は、ガラス中のイオン A, B の量比の影響を受ける。今回の検討の範囲では、イオン B のモル分率が 0.25 付近で、その程度が顕著になる。

(3) 拡散係数の組成依存性は、イオン濃度分布に影響を及ぼすが、uphill の発生は、各イオンの拡散係数の大小関係によって決定される。

これらの計算機シミュレーションの結果を裏づけるため、(Na, Rb) ガラス/(K) 溶融塩、(Na, K) ガラス/(Tl) 溶融塩の組み合わせでイオン交換実験を行ったところ、予測どおり、それぞれ Rb イオン、K イオンの uphill 拡散が観測された。更に Tl イオンを含む屈折率分布型レンズの製作過程でのイオン濃度分布の推移をシミュレーションする試みを行い、実測結果と対比させたところ、良い対応が見られ、本拡散シミュレーションの有用なことが確認された。

文 献

- 1) H. Kita, I. Kitano, T. Uchida and M. Furukawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 321-26 (1971).
- 2) I. Kitano, K. Nishizawa and A. Momokita, *Appl. Opt.*, **21**, 1017-20 (1982).
- 3) A. K. Varshneya and A. R. Cooper, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 312-17 (1972).
- 4) Y. Oishi, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1611-20 (1965).
- 5) 大石行理, 難波政雄, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **40**, 31-39 (1982).
- 6) V. R. M. Daemgen and G. H. Frischat, *Glastechn. Ber.*, **56**, 281-90 (1983).
- 7) G. H. Frischat, "Ionic diffusion in oxide glasses", Trans Tech Publ. (1975).
- 8) P. G. Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, New York (1963).
- 9) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1975).
- 10) D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **21**, 343-72 (1976).
- 11) R. Terai and R. Hayami, *J. Non-Cryst. Solids*, **18**, 217-64 (1975).
- 12) H. Jain and N. L. Peterson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 174-76 (1983).
- 13) S. Sakka, K. Matsusita and K. Kamiya, *Phys. Chem. Glasses*, **20**, 25-30 (1979).
- 14) Ch. Kaps, *J. Non-Cryst. Solids*, **74**, 161-65 (1985).