

Title	Crystallization of Glass in the System PbO-GeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
Author(s)	Hasegawa, Hiroshi
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1769">https://hdl.handle.net/11094/1769</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 【7】

氏名・(本籍)	長谷川 弘
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 3237 号
学位授与の日付	昭和 49 年 12 月 16 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	PbO-GeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 系ガラスの結晶化
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 (副査) 教授 桐山 良一 教授 関 集三

## 論文内容の要旨

本研究は、高鉛組成のガラスの結晶化に関するものである。

PbO を含む酸化物多成分系は、通常広いガラス化領域を有することが知られているが、特に PbO-GeO<sub>2</sub> 系は新しい電気光学材料として近年興味もたれている強誘電性結晶 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub> を生成するに適した高鉛組成のガラスを得ることが出来ることに注目し、PbO-GeO<sub>2</sub> 系ガラスの結晶化を検討した。

その結果、PbO 含有量 60 モル% 以上のガラスの結晶化により強誘電性結晶 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub> が極めて容易に生成し、又従来記載例のない二つの結晶相の存在が認められた。示差熱分析結果の解析ならびに固相反応の検討の結果、これらの新しい結晶相がそれぞれ Pb<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および Pb<sub>3</sub>GeO<sub>5</sub> であること、又 Pb<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> がガラスの結晶化によってのみ得られることが判明した。

これら各結晶相は、Si による Ge の置換の可能性が予想されるために、次に PbO-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスおよび PbO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの結晶化を検討した。

その結果、PbO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの結晶化において従来報告例のある結晶相の他に新しい結晶相 Pb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>11</sub> の存在が確認され、又 PbO-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスから三つの固溶系 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>11</sub> ( $0 \leq x \leq 2$ )、Pb<sub>3</sub>Ge<sub>2-y</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>7</sub> ( $0 \leq y \leq \frac{2}{3}$ ) および Pb<sub>5</sub>Si<sub>3-z</sub>Ge<sub>z</sub>O<sub>11</sub> ( $0 \leq z < 1$ ) が得られることが判明した。

これら各ガラスの結晶化の結果に基づき、PbO-GeO<sub>2</sub>、PbO-SiO<sub>2</sub>、PbO-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 各系の相平衡を考察し、従来の報告例との比較検討を行った。

一方、PbO-GeO<sub>2</sub> 系ガラスからの Pb<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の結晶化ならびに PbO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスからの Pb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>11</sub> の結晶化は、共に比較的低温で安定に存在する結晶相が初晶として析出する点で従来の報告例に

みられる結晶化過程と対照的であるが、赤外吸収測定の結果に基づき、準安定結晶相と母ガラスとの構造類似性からこれらの結晶化過程を説明することが出来た。

### 論文の審査結果の要旨

PbO-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの結晶化と題する長谷川弘君の論文は、結晶組成と母ガラス組成とが対応するガラスの結晶化を調べる目的で、PbO-GeO<sub>2</sub>系、PbO-SiO<sub>2</sub>系およびPbO-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの結晶化を検討した結果をまとめたものである。

従来、結晶化ガラスの作成においては、主要結晶成分にガラス形成成分を添加することにより母ガラスを安定に得ているが、このガラス形成成分の添加は、結晶化ガラスの諸特性ならびに結晶化過程の解明に関しては好ましいものではないので、このようなガラス形成成分の添加を必要としない系、すなわち主要結晶組成と母ガラス組成とが対応する系を用いてガラスの結晶化を検討することが望まれていた。長谷川君は、PbO-GeO<sub>2</sub>系が広い組成範囲でガラス化が可能であり、新しい電気光学材料として興味をもたれている強誘電性結晶 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>の生成に適する高鉛組成のガラスも容易に得られることを見出し、PbO-GeO<sub>2</sub>系ガラスの結晶化を試みた。その結果、この系の高鉛ガラスから析出する結晶相は、強誘電性結晶 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>と二つの新しい結晶相 Pb<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>ならびに Pb<sub>3</sub>GeO<sub>5</sub>であることを見出した。

またガラスの結晶化過程の比較検討を目的として、PbO-SiO<sub>2</sub>系およびPbO-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの結晶化を試み、すでに明らかとなっている結晶相の他に三つの新しい結晶相、すなわち Pb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>11</sub>、Pb<sub>3</sub>Ge<sub>2-y</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>7</sub>および Pb<sub>5</sub>Si<sub>3-z</sub>Ge<sub>z</sub>O<sub>11</sub>が生成することを明らかにした。

さらに、これらの新しい結晶相の中で Pb<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Pb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>11</sub>、Pb<sub>3</sub>Ge<sub>2-y</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>7</sub>ならびに Pb<sub>5</sub>Si<sub>3-z</sub>Ge<sub>z</sub>O<sub>11</sub>はいずれもガラスの結晶化によってのみ生成する準安定相であることから、これら各結晶相の生成過程を考察し、各系における準安定相の生成は、準安定相と母ガラスとの構造類似性に起因することを結論した。

以上、長谷川君の論文は、高鉛組成のガラスの結晶化に関連して、準安定相の合成方法および準安定相の生成過程に新しい知見を加えたものであり、結晶化ガラスの研究を一步前進させたものであるということが出来る。

よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。