

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	高温での相変態を抑制したマグネシア安定化ウォラストナイト
氏 名(Name)	細谷 夏樹
歴史上で人類が生み出した材料や素材の多くは地殻に埋蔵する鉱物や水中（海洋・河川）に溶けている成分から得られている。とりわけ、鉱物資源として地殻の埋蔵量が多いのは、珪石（二酸化ケイ素：SiO_2）、ボーキサイト（酸化アルミニウム：Al_2O_3）、鉄鉱石（酸化鉄：Fe_2O_3）、石灰石（炭酸カルシウム：CaCO_3）であり、これらの鉱物資源は産業界を支える金属やセラミックス材料の原料として広く利用されているのは周知の事実である。 近年では産業技術の高度化に伴い、多成分化や微量元素の添加などによる高機能材料の開発も進められている。とりわけセラミックス材料で事例を挙げるならば、ディーゼル車から排出される超微小粒子を除去するセラミックフィルターには耐熱衝撃性と軽量性に優れたコーージェライト（$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$）が使用されており、これは $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ で構成される多成分系セラミックスである。また、インプラント治療に用いられるセラミック補綴物には耐久性と審美性に優れた安定化ジルコニア（Yttria-Stabilized Zirconia; YSZ）が使用されており、これはジルコニア（ZrO_2）にイットリア（Y_2O_3）を安定化剤として固溶し、高温相を低温領域で安定化したセラミックスである。 本論文は SiO_2 と CaO を構成成分とするウォラストナイト（CaSiO_3）に微量のマグネシア（MgO）を安定化剤として固溶させ、低温相を高温領域で安定化させたマグネシア安定化ウォラストナイト（Magnesia-Stabilized Wollastonite; MSW）の開発に至るまでの研究成果をまとめたものである。近年、ウォラストナイトを用いたセラミックス多孔体を骨形成の生体適合材料として応用する研究が広く進められており、MgO を添加したウォラストナイトでは生体適合性や機械特性の向上が見込まれている。そのため、MSW の開発はこれらの応用研究に大きく貢献することが期待される。 第1章は序論であり、鉱物資源の1つであるウォラストナイトについて概論を述べた後、ウォラストナイトを用いたセラミックス多孔体の作製と用途展開について述べている。また、ウォラストナイトが低温相（β相：$\beta\text{-CaSiO}_3$）から高温相（α相：$\alpha\text{-CaSiO}_3$）に 1125°C で相転移*（<i>phase transition</i>）することについて言及し、本研究の実施に至った背景および本研究の学術的な意義について述べている。 第2章は天然鉱石のウォラストナイトを用いたセラミックス多孔体の焼結挙動に関する研究成果であり、産地の異なる2種類のウォラストナイト粉末（アメリカ産・メキシコ産）を用いて作製したセラミックス多孔体の焼結挙動が変動する要因を調べたものである。その結果、少なくとも $0.5\text{ mol\%}$ のマグネシウム（Mg）が微量元素としてウォラストナイトに含まれている場合、セラミックス多孔体の焼成過程（焼成温度：$1200\sim 1300^\circ\text{C}$）における相転移温度が 50°C ほど高くなることが判明し、相転移温度の変化がセラミックス多孔体の焼結挙動に影響を及ぼしていることが明らかになった。 第3章は Mg を固溶したウォラストナイトの相変態*（<i>phase transformation</i>）に関する研究成果である。前述の第2章で Mg がウォラストナイトの相転移温度に影響を及ぼしていることを明らかにしたが、天然鉱石には微量元素として Mg の他にもアルミニウム（Al）や鉄（Fe）が含まれていることから、Al や	

（和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度）

（about 800 words）

Feの影響を排除してMgのみが相変態に与える影響を定量的に考察することができなかった。そこで、本章では水熱反応法と固相反応法を組み合わせ、Mgを固溶したウォラストナイトを合成し、焼成温度に対する結晶相（ β ・ α ）の変化を解析することで、Mgがウォラストナイトの相変態に与える影響を調べた。その結果、Mgは β 相に固溶して $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ を形成するのに対して、 α 相にほとんど固溶しないことが判明した。そして、1250～1300℃で $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ はMgを吐出（ $x=0$ に変化）して $\alpha\text{-CaSiO}_3$ に相変態し、吐出後に拡散したMgが相変態していない $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ に濃縮（ x が増加）されることで、低温相の $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ が高温領域で安定化するメカニズムであることが明らかになった。

第4章はウォラストナイトに一定量のMgを固溶したマグネシア安定化ウォラストナイト（Magnesia-Stabilized Wollastonite; MSW）の合成に関する研究成果である。前述の第3章では $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ が相転移温度を超えても高温相（ α 相）に変化することなく低温相（ β 相）のまま安定して存在することを明らかにした。そこで、本章では示差走査熱量法を用いてウォラストナイトの相転移エンタルピーを解析した結果を示し、高温領域で β 相として存在するMSWの合成手法について述べている。とりわけ、MSWの合成では焼成温度と昇温速度の制御によって $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の相変態を抑制しながらMgを濃縮（ x を増加）させることが重要となる。このようにして合成されたMSWは1300℃でも相変態することなく β 相として安定して存在しており、その化学組成は $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ であることが明らかになった。

第5章は総括として、本研究の第2章から第4章で得られた研究成果を総合的に考察し、本論文の成果が第1章の序論で述べた鉱物資源を用いたセラミックス多孔体の用途展開にどのように帰結するかを述べている。

本研究では、高温での相変態を抑制したMSW（化学組成： $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ ）の合成に成功した。さらに、MSWは工業的に実用化されている水熱反応法および固相反応法を用いて合成しているため、スケールアップによる量産化も期待できる。このMSWを用いて作製したセラミックス多孔体は、高温焼成によって β 相のまま焼結が進行するため、焼結性の向上による材料強度の改善が見込まれる。したがって、将来的にMSWを利用したセラミックス多孔体を人工骨のような骨形成材料に応用する際には、人間の活動に伴う激しい運動負荷にも耐え得る優れた機械的特性を有した生体適合材料となることが期待される。

*注釈

相転移（*phase transition*）は化学組成の変化を伴わない結晶相の変化を示しており、本文では $\beta\text{-CaSiO}_3$ から $\alpha\text{-CaSiO}_3$ への変化を意味する。一方、相変態（*phase transformation*）は化学組成の変化を伴った結晶相の変化を示しており、本文では $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ から $\alpha\text{-CaSiO}_3$ への変化（ $x>0$ から $x=0$ への変化）を意味する。

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Magnesia-Stabilized Wollastonite Inhibiting Phase Transformation at High Temperatures
氏 名 (Name)	HOSOYA Natsuki
Throughout human history, many materials and substances have been created from minerals in Earth's crust or components in water (oceans and rivers). Mineral resources that are abundantly reserved in the crust include silica (silicon dioxide: SiO_2), bauxite (aluminum oxide: Al_2O_3), iron ore (iron oxide: Fe_2O_3), and limestone (calcium carbonate: CaCO_3). It is well known that these mineral resources are widely used as raw materials for metals and ceramics that support industry. In recent years, with the advancement of industrial technology, the development of high-performance materials has progressed through using multiple components and addition of trace elements. For example, in ceramic materials, cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), which exhibits excellent thermal shock resistance and light weight, is used in ceramic filters that remove ultrafine particles emitted from diesel vehicles. This is a multi-component ceramic composed of MgO-Al_2O_3-SiO_2. In addition, yttria-stabilized zirconia (YSZ), which offers superior durability and aesthetics, is used as a dental material for implant prostheses. YSZ is formed by dissolving yttria (Y_2O_3) as a stabilizer into zirconia (ZrO_2), thereby stabilizing the high-temperature phase at low temperatures. This doctoral dissertation presents research results leading to the development of magnesia-stabilized wollastonite (MSW), in which a small amount of magnesia (MgO) is dissolved into wollastonite (CaSiO_3) to stabilize the low-temperature phase at high temperatures. In recent years, porous wollastonite ceramics have been extensively investigated as biocompatible materials for bone regeneration. Furthermore, addition of MgO to wollastonite is expected to improve biocompatibility and mechanical properties. Therefore, the development of MSW is anticipated to make significant contributions to such applied studies. Chapter 1 is an introduction. It begins with a general overview of wollastonite as a mineral resource, followed by a discussion of the fabrication and applications of porous ceramics derived from wollastonite. Furthermore, it explains a <i>phase transition</i>* of wollastonite, which transforms from the low-temperature β-phase ($\beta\text{-CaSiO}_3$) to the high-temperature α-phase ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) at 1125 °C. The chapter also describes the background and academic significance of this research. Chapter 2 reports on the sintering behavior of porous wollastonite ceramics fabricated from natural wollastonite ores. In this study, two types of wollastonite powder from different origins (USA and Mexico) were used to investigate the factors influencing the variation in sintering behavior. The results revealed that when wollastonite contains at least 0.5 mol% magnesium (Mg) as a trace element, the phase transition temperature during firing (1200-1300 °C) increases by approximately 50 °C. It was shown that this change in the transition temperature has a significant effect on the sintering behavior of the porous wollastonite ceramics. Chapter 3 reports research results on the <i>phase transformation</i>* of Mg-doped wollastonite. In Chapter 2, it was shown that Mg has the effect of increasing the phase transition temperature. However, since natural ores also	

contain other trace elements such as aluminum (Al) and iron (Fe), it was difficult to identify the effect of Mg alone. To address this issue, Mg-doped wollastonite was synthesized through a combination of hydrothermal and solid-state reaction methods. By analyzing changes in crystal phases (β and α) with respect to firing temperature, the effect of Mg on the phase transformation of Mg-doped wollastonite was investigated. The results showed that Mg dissolves into β -phase, forming $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$, whereas it hardly dissolves into α -phase. During the phase transformation at 1250–1300 °C, $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ releases Mg as it transforms to $\alpha\text{-CaSiO}_3$. The released Mg diffuses and concentrates into untransformed $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$, increasing x and thereby stabilizing the low-temperature phase at higher temperatures. This is the revealed mechanism of phase transformation of $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$.

Chapter 4 presents research results on the synthesis of magnesia-stabilized wollastonite (MSW), in which a certain amount of MgO is dissolved into wollastonite. As shown in Chapter 3, $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ remains stable without transforming to the α -phase even beyond the conventional transition temperature. Therefore, this chapter represents the results of phase transition enthalpy of wollastonite by differential scanning calorimetry and describes a synthesis protocol for MSW, which remains stable in the β -phase even at high temperatures. The results highlight the importance of controlling firing temperature and heating rate to inhibit the phase transformation while enhancing Mg mole fraction (increasing x) of $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$. The synthesized MSW remained stable as the β -phase even at 1300 °C, with a chemical composition determined as $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$.

In Chapter 5, as a general summary, the research results obtained in Chapters 2, 3 and 4 are comprehensively discussed. Moreover, it is described how the results of this study lead to the application and development of porous ceramics utilizing mineral resources, as introduced in Chapter 1.

In this study, MSW ($\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$) was successfully synthesized by inhibiting phase transformation at high temperatures. Since MSW can be produced by conventional hydrothermal and solid-state reaction methods, large-scale industrial production would be feasible. The porous ceramics fabricated from MSW is expected to exhibit improved mechanical strength due to enhanced sinterability, as sintering proceeds while maintaining the β -phase during high-temperature firing. Therefore, when porous MSW ceramics are applied in the future as bone-forming materials such as artificial bone, they are anticipated to become biocompatible materials with excellent mechanical properties that withstand intense physical loads in human activity.

*Note

A *phase transition* refers to a change in crystalline phase without a change in chemical composition. In this context, it refers to the change from $\beta\text{-CaSiO}_3$ to $\alpha\text{-CaSiO}_3$. On the other hand, a *phase transformation* refers to a change in crystalline phase with a change in chemical composition. In this context, it refers to the change from $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ to $\alpha\text{-CaSiO}_3$, which corresponds to a change from $x > 0$ to $x = 0$.

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	細谷 夏樹
審 査 委 員	主 査： 藤森 宏高
	副 査： 堤 宏守
	副 査： 酒多 喜久
	副 査： 中塚 晃彦
	副 査： 麻川 明俊
論 文 題 目	高温での相変態を抑制したマグネシア安定化ウォラストナイト (Magnesia-Stabilized Wollastonite Inhibiting Phase Transformation at High Temperatures)
【論文審査の結果及び最終試験の結果】 生体適合材料、ガイシなどの用途として用いられているウォラストナイトに対し、焼結性、機械的特性の向上が産業界において重視されている。このような背景をふまえ、本論文ではウォラストナイトにマグネシウム (Mg) を固溶させることにより高温で起こるウォラストナイトの相変態を抑制し、高温においても低温相の β 相が安定に維持されることにより、焼結温度を向上させることに成功している。セラミックスの代表格として、高温相の正方相を室温で安定化させるようにしたイットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) というものがあるが、それになぞらえ、本研究で開発された物質をマグネシア安定化ウォラストナイト (Magnesia-Stabilized Wollastonite, MSW) と命名している。 本研究では初めに、産地の異なる 2 種類の天然鉍石のウォラストナイト粉末 (アメリカ産・メキシコ産) を用いて、少なくとも 0.5 mol% の Mg が微量元素としてウォラストナイトに含まれている場合、セラミックス多孔体の焼成過程 (焼成温度: 1200 ~ 1300 °C) における相転移温度が 50 °C ほど高くなることを調べ、相転移温度の変化がセラミックス多孔体の焼結挙動に影響を及ぼしていることを明らかにしている。 次に、高純度試薬を出発原料として、水熱反応法と固相反応法を組み合わせ、Mg を固溶したウォラストナイトを合成し、天然鉍石に微量元素として含まれるアルミニウム (Al) や鉄 (Fe) の影響を排除して Mg のみが相変態に与える影響を定量的に考察している。その結果、Mg は β 相に固溶するのに対して、α 相にはほとんど固溶しないことを明らかにした。1250 ~ 1300 °C で Mg が固溶した β 相は Mg を吐出し、Mg を含まない状態になってから α 相へ相変態し、吐出された Mg は相変態していない β 相に濃縮される。このメカニズムにより低温相の β 相が高温領域で安定化されることを明らかにしている。	

(様式 9 号)

さらに、示差走査熱量法を用いてウォラストナイトの相転移エンタルピーを求め、高温領域で MSW の合成手法について検討している。MSW の合成では焼成温度と昇温速度の制御によって β 相の α 相への相変態を抑制しながら Mg を濃縮させることが重要だとしている。このようにして合成された MSW は 1300 °C でも相変態することなく β 相として安定して存在しており、その化学組成は β -Ca_{0.92}Mg_{0.08}SiO₃ であることを明らかにしている。

以上の結果から、高温での相変態を抑制した MSW の合成に成功し、その根拠を学術的な観点から論理的に考察もしている。開発した MSW 合成法は工業的に実用化されている水熱反応法および固相反応法を用いているため、スケールアップによる量産化も期待できる。高温でも β 相を保持したままで焼結を進行させられるため、焼結性の向上による材料強度の改善が見込まれる。将来的に人工骨のような骨形成材料をはじめとした分野に応用する際、優れた機械的特性を発揮する一助となり、この分野に大いに貢献し得ると考えられる。

本審査会において、予備審査会で指摘された点は、すべてが改善されおり学位申請者からの確かな説明がなされた。多種の質疑があったが、学位申請者は適確に回答していた。主な質問事項は、置換固溶するイオンのサイズ、各温度における固溶限界濃度、焼結体の色、ギブスエネルギー曲線の模式図、生体適合材料へ用途展開する際の立体造形に関してであった。

公聴会是对面形式で行われ、学内 17 名、学外 7 名、計 24 名の出席が有り、活発な議論がなされた。主要な質問内容は、焼成プログラムの決定方針、ポテンシャルエネルギーの模式図、Mg 以外の微量元素 (Al と Fe) の影響、 β 相と α 相の共存関係、工業生産へ展開する際に注意すべき事柄、生体適合材料へ用途展開する際の立体造形に関してであった。これらの質問に対しても申請者によりの確かな回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである。

1. Natsuki Hosoya and Hirotaka Fujimori, "Sintering behavior and physical property of porous wollastonite ceramics on effects of Mg as a trace element", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **132** [8], 522-527 (2024).
2. Natsuki Hosoya and Hirotaka Fujimori, "Effect of magnesium on β - α phase transformation of wollastonite", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **133** [4], 145-149 (2025).
3. Natsuki Hosoya and Hirotaka Fujimori, "'Magnesia-stabilized β -wollastonite' inhibiting transformation from β to α in the region of high temperature: Transition enthalpy by calorimetry", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **133** [12], 759-764 (2025).