

博士論文

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)**

2026 年 3 月

細谷 夏樹

山口大学大学院創成科学研究科

はじめに (本論文の概要)

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性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 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 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イットリア安定化ジルコニア(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、鈹物資源の 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* (phase transition) 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 章は天然鈹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異なる要因を調べたものである。その結果、少なくとも 0.5 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 ~ 1300 °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* (phase transformation) 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の変化に関与することを明らかにした。一方、天然鈹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) が含まれており、Al や 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ることで 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 ($\beta \cdot \alpha$) 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 °C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、拡散したMgが $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ に濃縮(x が増加)されると β 相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)のまま安定化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 °Cでも相変態することなく β 相のまま安定化し、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 β -CaSiO₃ から α -CaSiO₃ 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 β -Ca_{1-x}Mg_xSiO₃ から α -CaSiO₃ への変化 ($x > 0$ から $x = 0$ への変化) を意味する。

目次

第1章 序論

1.1 鉱物資源とセラミックス材料	9
1.2 ウォラストナイトの特性	10
1.3 ウォラストナイトセラミックス多孔体	12
1.4 本研究の目的と意義	14
1.5 本論文の構成	15
—第1章— 参考文献	17

第2章 ウォラストナイト多孔体の焼結挙動に及ぼすマグネシウムの影響

2.1 緒言	20
2.2 実験方法	21
2.3 結果と考察	23
2.4 結論	39
—第2章— 参考文献	40

第3章 ウォラストナイトの β - α 相変態に及ぼすマグネシウムの影響

3.1 緒言	43
3.2 実験方法	44
3.3 結果と考察	47
3.4 結論	57
—第3章— 参考文献	58

第4章 マグネシア安定化ウォラストナイトと相転移エンタルピー

4.1 緒言	61
4.2 実験方法	62
4.3 結果と考察	66
4.4 結論	75
—第4章— 参考文献	76

第5章 総括と展望

5.1 研究の総括	79
5.2 総合考察	80
5.3 今後の課題と展望	93
—第5章— 参考文献	94

謝辞	95
----------	----

~ 第 1 章 ~

序論

1.1 鉱物資源とセラミックス材料

歴史上において人類が世の中に生み出してきた材料や素材は、天然原料や合成原料に関わらず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。地殻は、地球のごく表面層を占めている部分（地球全体に占める地殻の質量比は 1 % 以下）であり、主に火成岩（igneous rock）、変成岩（metamorphic rock）および堆積岩（sedimentary rock）で構成されている。有名な「クラーク数」は地殻を構成する元素の構成比を示したものであり、存在量の多い上位 5 つの元素は、酸素（O）、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）、カルシウム（Ca）の順番となっている。したがって、我々は希少資源元素を大量に工業原料として使用することはできず、元素の存在量を意識した鉱物資源の産業利用を考慮した元素戦略が非常に重要となってくる[1]。

前述のクラーク数で存在量が最も多い酸素については、鉱物の多くが酸化物であることを念頭に置かねばならない。それを考慮すると、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 ）といえる。そして、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。たとえば、珪石から分離・精製された SiO_2 は半導体シリコンやガラスの原料、ボーキサイトから分離・精製された Al_2O_3 はアルミニウムやアルミナの原料、鉄鉱石から分離・精製された Fe_2O_3 は鉄鋼や磁性材料の原料、石灰石から分離・精製された CaO はセメントや肥料の原料として産業界で広く利用されている。

近年では産業技術の高度化に伴って、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 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ で構成される多成分系セラミックスである。また、インプラント用のセラミック補綴物には耐久性と審美性に優れたイットリア安定化ジルコニア (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 を構成成分とするケイ酸カルシウムであ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。

1.2 ウォラストナイトの特性

ウォラストナイト (wollastonite : CaSiO_3) は SiO_2 と CaO を構成成分とするケイ酸カルシウムの天然鉱石である。英名は発見者であるイギリスの鉱物化学者 William Hyde Wollaston (1766 - 1828) の名前に由来する。ウォラストナイトは石灰岩 (主成分は CaCO_3) と花崗岩 (主成分は SiO_2) の接触変性で生じる鉱物であり、このような鉱物はスカルン鉱物 (skarn mineral) と呼ばれている。ウォラストナイトは白色で繊維状や細い柱状結晶の集合体として、天然には石灰石やドロマイトに伴って混在する場合が多く、粉碎後に磁力選鉱や浮遊選鉱によって不純物を除去したものが製品化されている[2]。

ウォラストナイトの化学組成 (理論値) は質量比で SiO_2 が 51.7 mass%、 CaO が 48.3 mass%となるが、実際に各地で採れる鉱石は表 1-1 のように微量元素としてアルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg) を含んでいる。そして、

これらの微量元素の含有量はウォラストナイトの産地によって異なっている。

表 1-1 ウォラストナイトの化学組成（参考文献[2] より転載）

産地	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	ig. loss
理論値	51.7	48.3				
アメリカ	50.9	46.9	0.25	0.55	0.10	0.90
フィンランド	52.0	45.8	0.58	0.24	0.55	0.48
インド	48.8	48.0	0.66	0.43	0.06	1.68
中国	48.3	46.3	0.33	0.32	0.15	4.25

mass%

ウォラストナイトには低温安定相の β 型ウォラストナイト (β -CaSiO₃: wollastonite) と高温安定相の α 型ウォラストナイト (α -CaSiO₃: pseudowollastonite) が存在し、天然鉱石のウォラストナイトは β -CaSiO₃として存在する。そして、ウォラストナイトを焼成すると 1125 °Cで β -CaSiO₃ から α -CaSiO₃ に相転移 (phase transition) することが知られている。各相の結晶系 (crystal system) は β -CaSiO₃ が三斜晶系 (triclinic)、 α -CaSiO₃ が単斜晶系 (monoclinic) であることから、この相転移は結晶構造の変化を伴う構造相転移である[3,4]。

天然鉱石を粉砕処理することで得られるウォラストナイト粉末は、針状の粒子形状を有し、長軸と短軸の長さの比 (アスペクト比) が高い特徴を持つ。また、白色度が高いことから工業製品に添加しても色彩に与える影響が少ない。これらの特性から、ウォラストナイトは樹脂や塗料の補強材 (フィラー) として使用されている。さらに、ウォラストナイトは焼成時の収縮が少なく、被削性に優れ、表面の仕上がりも美しいため、陶磁器・タイル・衛生陶器・磚子などの製造原料として広く利用されている[5-10]。

1.3 ウォラストナイトセラミックス多孔体

鉱物資源として有用性のあるウォラストナイトだが、アルミナ（酸化アルミニウム： Al_2O_3 ）やジルコニア（酸化ジルコニウム： ZrO_2 ）のようにセラミックス製品の主原料として利用されることがほとんどない。これは、ウォラストナイト粉末の粒子形状が異方性を有する針状粒子であり、粉末を加圧成形した際に多数の空隙が成形体の内部に形成されてセラミックス多孔体となり、緻密な焼結体を作製することに不向きな原料であったことが理由の一つとして考えられる。実際、中心粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 程度まで微粉碎処理されたウォラストナイト粉末（Imerys 社製 Nyad 1250 など）のアスペクト比は $3:1 \sim 5:1$ である。また、サブミクロンオーダーまで微粒子化したウォラストナイト粉末をパルス通電加圧焼結しても、焼結体の相対密度は最大で 90 %程度であったという研究報告もあり、焼結による緻密化が困難な材料であることが推察される[11]。

一方、近年では大気や水質の環境浄化を目的とした分野において、セラミックス多孔体の実用化が進展している。例えば、ディーゼル車用排ガスフィルターや水処理用分離膜などにおいてセラミックス多孔体が利用されており、これらの用途に関連した研究報告も増加傾向にある[12]。そこで、筆者はアメリカ産ウォラストナイト粉末を原料としてセラミックス多孔体を作製し、セラミックフィルターとしての用途展開を目指して研究開発を行った（図 1-1）。

ウォラストナイトを用いたセラミックス多孔体の作製で最初に直面した課題が焼成温度の設定である。前述のように、ウォラストナイトは $1125\ ^\circ\text{C}$ で $\beta\text{-CaSiO}_3$ から $\alpha\text{-CaSiO}_3$ に相転移するため、相転移を生じることなく $\beta\text{-CaSiO}_3$ の構造を保持したままセラミックス多孔体を作製するためには、ウォラストナイト粉末の加圧成形体を $1100\ ^\circ\text{C}$ 以下で焼結する必要がある。しかし、 $1100\ ^\circ\text{C}$ で焼成したセラミックス多孔体の曲げ強度は $1 \sim 2\ \text{MPa}$ であり、セラミックフィ

ルターとして実用化するために必要な強度が得られなかった。そこで、筆者は焼結助剤（ケイ酸ナトリウムや低融点ガラスフリット）を添加することで、1000～1100℃の焼成温度で高強度化を実現した[13-15]。

一方、1200℃で焼成したセラミックス多孔体では、焼結助剤を用いることなく曲げ強度が10~15 MPaまで向上した。しかし、ウォラストナイトの結晶相は α -CaSiO₃へと相転移し、細孔構造にも顕著な変化が生じたため、セラミックフィルターとして要求される物性の制御が困難となることが明らかになった。さらに、セラミックス多孔体の白色度を高めるためにアメリカ産からメキシコ産のウォラストナイト粉末に変更してセラミックス多孔体を作製すると、1200℃で焼成したメキシコ産ウォラストナイトの結晶相は β -CaSiO₃と α -CaSiO₃が共存しており、アメリカ産ウォラストナイトの結晶相（ α -CaSiO₃）と異なることが判明した。すなわち、原料鉱石の産地によって焼成温度に対するウォラストナイトの焼結挙動が異なるという課題に直面した。



図 1-1 ウォラストナイトを用いたセラミックス多孔体の作製方法

次に課題となったのが、ウォラストナイトを用いて作製したセラミックス多孔体の用途展開である。筆者は、ウォラストナイト粉末に焼結助剤を添加して1000℃で焼成した円筒状のセラミックス多孔体を用いた懸濁液の連続ろ過試験（図 1-2）を行った[16]。その結果、連続ろ過によって懸濁液から中心粒子径が2 μ mの微粒子を除去できることが判明し、水処理用の分離膜（セラミックフ

フィルター)として利用できることを確認した。しかし、連続ろ過試験中のろ過圧およびろ過速度は、市販のアルミナ製セラミックフィルターと同程度であり、既存製品に対するウォラストナイト製セラミックフィルターの明確な優位性を示すには至らなかった。そのため、ウォラストナイトの材料特性を活かした新しい用途展開に向けたセラミックス製品の開発を目指す必要が出てきた。



図 1-2 ウォラストナイト製セラミックフィルターを用いた懸濁液の連続ろ過試験

1.4 本研究の目的と意義

前節 1.3 でも述べたように、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開発において解決すべき課題がいくつか存在する。まず、1200℃以上の焼成温度でセラミックス多孔体を作製する際に問題となるのが、原料鉍石の産地によってウォラストナイトの焼結挙動が異なることである。このような焼結挙動の違いは、表 1-1 に記載した天然鉍石のウォラストナイトに含まれる微量元素の違いが影響を与えている可能性が考えられるが、これらの微量元素がセラミックス多孔体の焼結挙動にどのような影響を与えているのか考察した研究報告は見当たらない。したがって、ウォラストナイトに含まれる微量元素がセラミックス多孔体の焼結挙動に与える影響を詳細に調べる必要がある。

次に問題となるのがウォラストナイトを用いて作製したセラミックス多孔体について高付加価値な用途展開を進めることである。近年、ウォラストナイトを用いて作製したセラミックス多孔体を骨形成の生体適合材料（バイオセラミッ

クス)として利用する研究が広く行われている[17-21]。とりわけ、ウォラストナイトの生体適合性や機械特性を向上させるためにマグネシウム (Mg) を添加したウォラストナイトが注目されている[22-26]。このようなバイオセラミックスとしての用途展開はウォラストナイトの特性を活かしたものであり、アルミナなど既存のセラミックス材料に対しても優位性があると思われる。また、バイオセラミックスとして新しい用途を目指すのであれば、従来のようにウォラストナイト鉱石を粉砕・分級して得られた原料粉末からセラミックス多孔体を作製するだけでなく、Mg の固溶などによって物性を最適化した合成ウォラストナイト粉末からセラミックス多孔体を作製することも考慮しなければならない。

本研究の目的は、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) を開発することである。マグネシア安定化ウォラストナイトとは、高温領域 (~1300 °C) でも β 相 (低温相) が安定化されたウォラストナイトのことであり、高温焼成する際に β 相のまま焼結が促進することで高強度化が実現できると考えられる。さらに、マグネシア安定化ウォラストナイトには生体適合性が期待できることから、バイオセラミックスとしての実用化に向けた応用研究に貢献できる点で意義があると考ええる。

1.5 本論文の構成

本論文の題目は「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」である。本論文の構成について、以下に示す。

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概説した。特に、天然鉱石のウォラストナイトには微量元素として Al、

Fe、Mg が含まれていることや、ウォラストナイトが 1125 °C で低温相 (β 相 : $\beta\text{-CaSiO}_3$) から高温相 (α 相 : $\alpha\text{-CaSiO}_3$) に相転移することを説明し、本研究を実施することになった研究背景と本研究の学術的な意義について言及している。

第 2 章は天然鉍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 (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。とりわけ、ウォラストナイトに微量元素として含まれるマグネシウム (Mg) がウォラストナイトの相転移温度に与える影響について言及している。

第 3 章は Mg を固溶したウォラストナイトを合成して焼成温度に対する結晶相の変化を定量解析した研究成果であり、Mg がウォラストナイトの相変態に与える影響を調べたものである。とりわけ、Mg を固溶したウォラストナイトを 1200 ~ 1300 °C で焼成した際の β 相と α 相の生成量と単位格子体積の変化を追跡した結果について言及している。

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 (MSW) の合成に向けて相転移エンタルピーと結晶相の評価を行った研究成果である。とりわけ、高温領域で Mg を固溶したウォラストナイトの相変態を抑制するために必要な焼成温度の制御方法と MSW の生成反応プロセスについて言及している。

第 5 章は総括であり、本研究を要約し、得られた研究成果に対する総合考察を行い、今後の展望について言及している。

－第 1 章－ 参考文献

- [1] 岡田清, “セラミックス原料鉱物”, 内田老鶴圃, 1-44 (1990).
- [2] 吉田國夫, “鉱産物の知識と取引・工業用鉱物編”, 通商産業調査会, 419-425 (1992).
- [3] 久保和彦, 水野克明, 山口悟郎, 林英雄, 窯業協会誌 82, 569-573 (1974).
- [4] H. Yang, C. T. Prewitt, *American Mineralogist*, 84, 929-932 (1999).
- [5] 島田欣二, 小牧高志, 川崎淳子, 福重安雄, 窯業協会誌 79, 251-258 (1971).
- [6] 素木洋一, セラミックス 6, 777-781 (1971).
- [7] 永田達也, 今村潔, 柳田憲一郎, 白神達也, 浦部和順, *J. Ceram. Soc. Japan*, 209, 110-113 (2001).
- [8] 笈田幹弘, 篠原邦夫, B. Golman, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 752-756 (1999).
- [9] 林滋生, 岡田清, 大津賀望, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 1224-1227 (1991).
- [10] 林国郎, 福井雅男, 上井勲, 窯業協会誌 89, 165-170 (1981).
- [11] L.H. Long, L.D. Chen, J. Chang, *Ceram. Int.*, 32, 457-460 (2006).
- [12] 金野正幸, “多孔質ファインセラミックス”の産業技術の系統化, 国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第 12 集, 163-207 (2008).
- [13] 細谷夏樹, 三國彰, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 22, 137-142 (2015).
- [14] 細谷夏樹, 三國彰, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 23, 284-288 (2016).
- [15] 細谷夏樹, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 25, 276-282 (2018).
- [16] 細谷夏樹, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 28, 81-86 (2021).
- [17] J. Xie, X. Yang, H. Shao, J. Ye, Y. He, J. Fu, C. Gao, and Z. Gou, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 54, 60-71 (2016).
- [18] J. Xie, H. Shao, D. He, X. Yang, C. Yao, J. Ye, Y. He, J. Fu, Z. Gou, *MRS*

Commun., 5, 631-639 (2015).

[19] S. W. Jang and E. S. Kim, *Mater. Res. Bull.*, 67, 239-244 (2015).

[20] H. Sun, Q. Zhang, H. Yang, J. Zou, *Mater. Sci. Eng. B*, 138, 46-50 (2007).

[21] X. Zhao, M. Wang, Q. Zhang, H. Yang, *Key Eng. Mater.*, 602-603, 748-751 (2014).

[22] M. Sun, A. Liu, H. Shao, X. Yang, C. Ma, S. Yan, Y. Liu, Y. He, Z. Gou, *Sci. Rep.*, 6, 34029 (2016).

[23] X. Yu, T. Zhao, Y. Qi, J. Luo, J. Fang, X. Yang, X. Liu, T. Xu, Q. Yang, Z. Gou, X. Dai, *Sci. Rep.*, 8, 17911 (2018).

[24] H. Shao, Z. Jing, P. Xia, T. Zhang, Z. Nian, W. Liu, J. Zhu, Y. Gong, R. Zhou, Y. He, Q. Yao, *Mater Des.*, 225, 111464 (2023).

[25] H. Elsayed, P. Colombo, E. Bernardo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37, 4187-4195 (2017).

[26] J. Schmidt, H. Elsayed, E. Bernardo, P. Colombo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 38, 4580-4584 (2018).

～ 第 2 章 ～

ウォラストナイト多孔体の焼結挙動 に及ぼすマグネシウムの影響

2.1 緒言

ウォラストナイトは主に米国・メキシコ・インド・中国で産出するケイ酸カルシウム (CaSiO_3) の天然鉱石である[1]。 CaSiO_3 には低温相 (β 相: $\beta\text{-CaSiO}_3$) と高温相 (α 相: $\alpha\text{-CaSiO}_3$) が存在し、天然鉱石のウォラストナイトは $\beta\text{-CaSiO}_3$ として産出する[2,3]。天然鉱石のウォラストナイトを粉砕して得られる粉末は高いアスペクト比 (長軸 / 短軸の比) を有する針状粒子であり、主にタイルや衛生陶器の添加剤として利用されている[4]。また、既往の研究ではウォラストナイト粉末の焼結体に関する研究報告も行われているが、 $\beta\text{-CaSiO}_3$ の粒子形状によって粉末の充填密度が低いまま焼結されるため、緻密なセラミックスではなくセラミックス多孔体となる傾向にある[5-8]。また、近年では合成ウォラストナイト粉末を用いて作製したセラミックス多孔体を生体適合材料 (バイオセラミックス) としてアパタイト形成の鋳型とする研究報告が行われるなど、新しい用途を探ろうとする動きが現れているようである[9,10]。

天然鉱石のウォラストナイトには微量元素としてアルミニウム (Al), 鉄 (Fe), マグネシウム (Mg) が含まれており[11,12]、この微量元素がウォラストナイトの焼結挙動に与える影響を調べることは、化学組成の変動する天然原料を用いたセラミックス製品の材料開発において重要なことである。とりわけ、Mg はアルカリ土類金属で二価の陽イオンとなりやすいため、ウォラストナイトの構成元素である Ca と元素置換して固溶する場合も考えなければならない[13,14]。

本研究では、Mg の濃度が異なるアメリカ産およびメキシコ産のウォラストナイト粉末を用いてセラミックス多孔体を作製し、焼成温度に対する焼結挙動の変化について考察を行った。本研究の成果は、ウォラストナイトセラミックス多孔体をバイオセラミックスなどに用途展開する際の材料特性を把握することに貢献するものであると考えられる。

2.2 実験方法

2.2.1 ウォラストナイト粉末の性状

市販のアメリカ産ウォラストナイト粉末 (Imerys 社製 Nyad 1250) およびメキシコ産ウォラストナイト粉末 (Imerys 社製 Nyad M1250) について、レーザー回折式粒度分布測定装置 (HORIBA 社製 LA-300) による粒度分布の測定と走査型電子顕微鏡 (JEOL 社製 JSM-IT500LA) による粒子形状の観察を行った。次に、1000 °Cで仮焼成したウォラストナイト粉末 0.4 g を無水四ホウ酸リチウム 4 g と混合して白金るつぼで 1200 °Cで溶融してガラスビードを作製し、蛍光 X 線分析装置 (Rigaku 社製 Promus IV) を用いてウォラストナイト粉末の化学組成を分析した。

2.2.2 セラミックス多孔体の作製と評価

図 2-1 にウォラストナイトセラミックス多孔体の作製手順と評価方法について概要を示す。まず、原料となるアメリカ産およびメキシコ産のウォラストナイト粉末 2.00 g をグラファイトダイに充填し、一定の圧力 ($16 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$) で加圧成形を行ってペレット状の成形体 ($\phi 20 \times 5 \text{ mm}$) を作製した。また、アメリカ産のウォラストナイト粉末に 0.5 mol%の酸化マグネシウム (MgO) 粉末を加えてエタノールで湿式混合して乾燥した混合粉末 2.00 g をグラファイトダイに充填して同様に加圧成形体を作製した。次に、小型電気炉 (AS ONE 社製 ROP-001H) を用いて成形体を 1100、1150、1200、1250 および 1300 °Cで 3 時間の焼成を行うことでセラミックス多孔体を得た。なお、焼成時には炉内温度を熱電対で測定するとともに、共通熱履歴センサー (JFCC 製 リファサーモ) を設置して成形体の近傍温度も測定し、炉内温度と成形体の近傍温度が $\pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲内にあることを確認した。

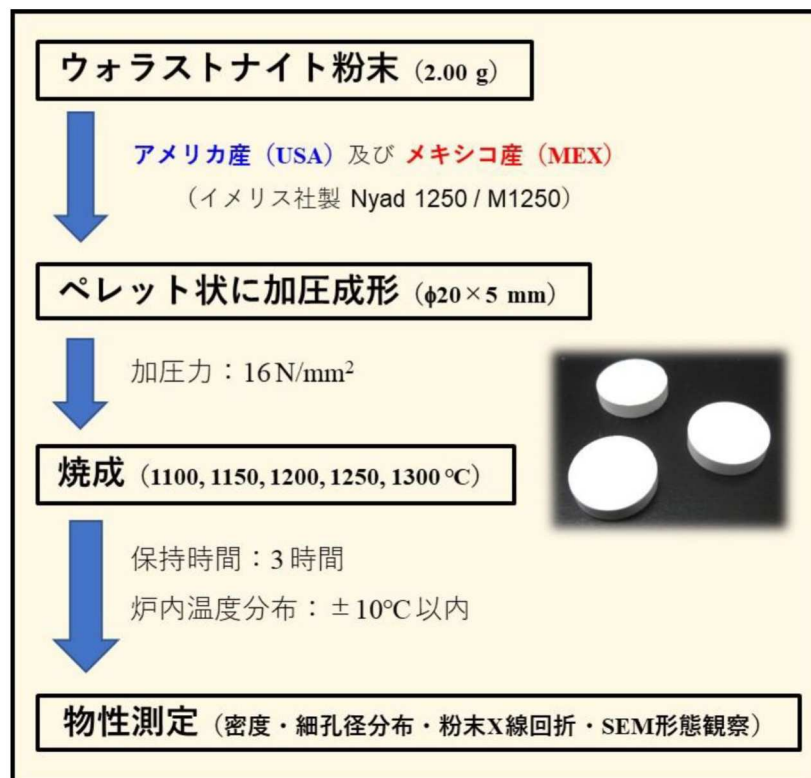


図 2-1 ウォラストナイトセラミックス多孔体の作製手順と評価方法

セラミックス多孔体のかさ密度と気孔率はアルキメデスの原理による水中秤量法により電子比重計（Alfa Mirage 社製 MDS-300）を用いて測定した。セラミックス多孔体の結晶相は粉末 X 線回折装置（Rigaku 社製 SmartLab 9kW）を用いて X 線回折パターン（XRD パターン）を測定し、結晶構造データベース（ICDD PDF-2）を用いて帰属を行った。また、結晶相の帰属に用いた各相の格子定数を精密化して、虎谷氏の開発した直接導出法（Direct Derivation 法；DD 法）による全パターンフィッティング（WPPF）を用いて結晶相の定量分析を行った[15-18]。さらに、走査型電子顕微鏡（SEM）によるセラミックス多孔体の表面観察から細孔構造を評価し、水銀圧入式ポロシメーター（Micrometrics 社製 Autopore V9620）を用いてセラミックス多孔体の細孔径分布を測定した。

2.3 結果と考察

2.3.1 ウォラストナイト粉末の性状

図 2-2 にアメリカ産ウォラストナイト粉末 (USA) とメキシコ産ウォラストナイト粉末 (MEX) の粒度分布を示す。いずれの粉末も、粒子径が $1\sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲に分布し、その中心粒子径 (D_{50}) は USA で $6.3\ \mu\text{m}$ 、MEX で $5.8\ \mu\text{m}$ であった。すなわち、2 種類のウォラストナイト粉末は概ね同程度に粒度調整されていることがわかる。

図 2-3 にアメリカ産ウォラストナイト粉末 (USA) とメキシコ産ウォラストナイト粉末 (MEX) の電子顕微鏡画像 (SEM 画像) を示す。いずれの粉末も、 $\beta\text{-CaSiO}_3$ に特有の針状粒子であることが観察され、粒子のアスペクト比は概ね $3:1\sim 5:1$ であった。

表 2-1 にアメリカ産ウォラストナイト粉末 (USA)、メキシコ産ウォラストナイト粉末 (MEX) および USA に MgO を添加した粉末 (USA+Mg) の化学組成をモル分率で示す。USA と MEX の主成分は CaO と SiO_2 であり、そのモル比 ($\text{CaO} / \text{SiO}_2$) は USA で 0.994、MEX で 0.978 となる。いずれの粉末も微量成分として Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、MgO を含んでおり、最も含有量が異なる微量成分は MgO ($\Delta \sim 0.5\ \text{mol}\%$) であった。ここで、Mg は Ca と同じく二価の陽イオンとなる金属元素であることから、Mg は Ca と元素置換して CaSiO_3 に固溶している可能性が考えられる。実際、USA と MEX の化学組成において Mg の固溶を考慮したモル比 ($(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$) を考えると、USA で 0.997、MEX で 0.990 となり、 CaSiO_3 の理論組成 ($\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 1$) に近くなる。なお、USA+Mg の化学組成において MgO の濃度は $0.54\ \text{mol}\%$ となっており、MEX に含まれる MgO の濃度 ($0.60\ \text{mol}\%$) と近い値であることを確認した。

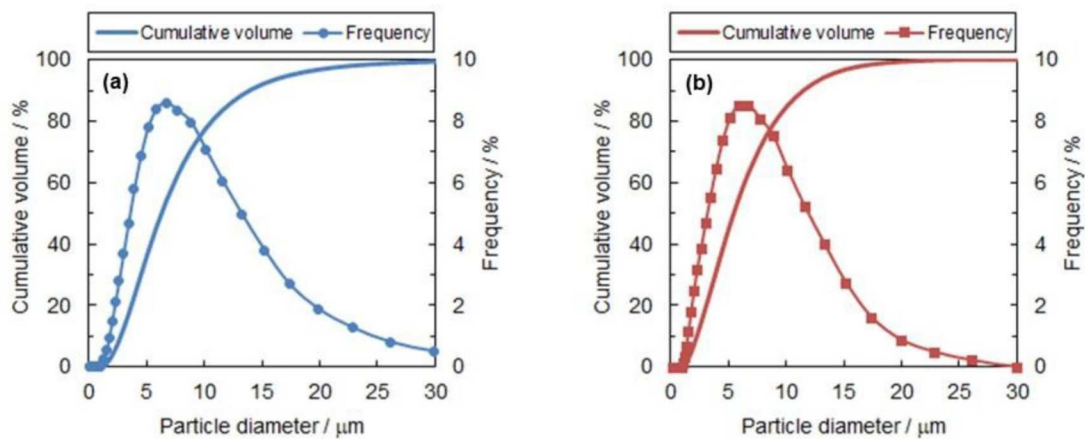


図 2-2 ウォラストナイト粉末の粒度分布

(a) アメリカ産ウォラストナイト (b) メキシコ産ウォラストナイト

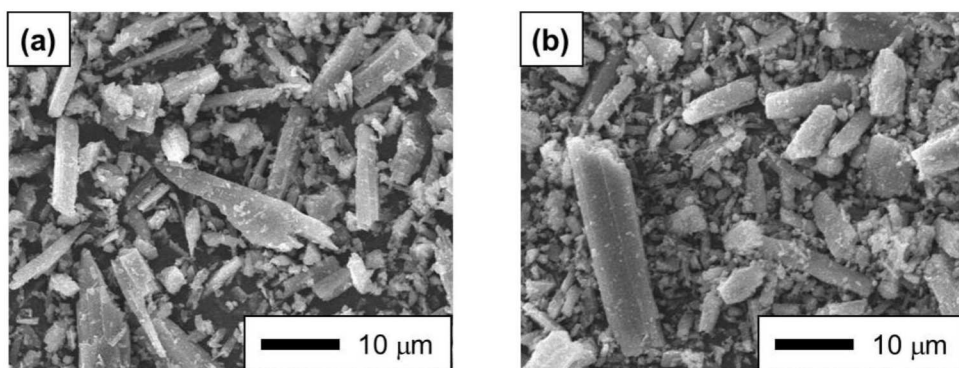


図 2-3 ウォラストナイト粉末の SEM 画像

(a) アメリカ産ウォラストナイト (b) メキシコ産ウォラストナイト

表 2-1 ウォラストナイトの化学組成 (1000 °Cで焼成)

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
USA	49.7	49.4	0.43	0.25	0.13
MEX	50.1	49.0	0.21	0.09	0.60
USA+Mg	49.4	49.4	0.42	0.25	0.54

mol%

2.3.2 ウォラストナイトセラミックス多孔体の物性

表 2-2 にウォラストナイトセラミックス多孔体のかさ密度 (bulk density)、気孔率 (porosity)、平均細孔直径 (average pore diameter) を示す。なお、これ以降はアメリカ産ウォラストナイト粉末 (USA) を用いて作製したセラミックス多孔体は WO-USA、メキシコ産ウォラストナイト粉末 (MEX) を用いて作製したセラミックス多孔体は WO-MEX、USA に MgO を添加した混合粉末 (USA+Mg) を用いて作製したセラミックス多孔体は WO-USA+Mg と表記する。1100~1300 °Cの各焼成温度において、セラミックス多孔体のかさ密度は 1.4 ~ 1.7 g/cm³、気孔率は 40 ~ 50 %の範囲にあり、いずれの焼成温度でも多孔質構造を保持した焼結体となっていることが確認できる。ここで、WO-USA では、焼成温度が 1150 °Cから 1200 °Cに変わる際にかさ密度の低下と気孔率の上昇が生じている。一方、WO-MEX / -USA+Mg では、焼成温度が 1200 °Cから 1250 °Cに変わる際に同様の傾向が観測された。このような特定の温度領域でかさ密度と気孔率が変化しているのは、セラミックス多孔体の焼結挙動に変化が生じたことを示唆しており、その焼成温度は WO-USA よりも WO-MEX / -USA+Mg の方が 50 °Cほど高くなっている。そして、WO-USA と WO-MEX / -USA+Mg の違いは微量元素として含まれる Mg の差 (約 0.5 mol%) であることから、Mg 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示唆される。また、セラミックス多孔体の平均細孔直径は焼成温度の上昇とともに大きくなる傾向にあり、焼結挙動に変化が生じる温度 (WO-USA は 1200 °C、WO-MEX と WO-USA+Mg は 1250 °C) より低い温度では気孔率が低下しながら細孔径が大きくなるのに対し、高い温度では気孔率がほぼ一定のまま細孔径が大きくなっている。したがって、気孔率と細孔径の関係性においても焼結挙動の変化が影響していると考えられる。

表 2-2 ウォラストナイトセラミックス多孔体のかさ密度・気孔率・平均細孔直径

Samples	Firing temp. [°C]	Bulk density [g/cm ³]	Porosity [%]	ave. Pore diameter [μm]
WO-USA	1100	1.40	51.1	0.8
	1150	1.69	39.8	1.1
	1200	1.55	44.3	2.2
	1250	1.54	45.6	2.4
	1300	1.58	43.7	3.2
WO-MEX	1100	1.53	45.7	0.6
	1150	1.62	42.6	0.7
	1200	1.70	39.2	1.3
	1250	1.64	41.6	2.1
	1300	1.69	39.0	3.5
WO-USA+Mg	1100	1.39	50.6	0.7
	1150	1.60	43.4	1.0
	1200	1.69	39.4	2.3
	1250	1.63	42.1	3.1
	1300	1.66	41.1	3.9

図 2-4 に各温度で焼成したセラミックス多孔体の XRD パターンと ICDD で帰属した結晶相を示す。全ての XRD パターンは、 β -CaSiO₃ (PDF : 01-084-0654) と α -CaSiO₃ (PDF : 01-080-9543 / 01-089-6463) で帰属することができた。また、XRD パターンにおける結晶相の変化について、WO-USA は焼成温度が 1200 °C において急激に相転移が生じて β 相から α 相に変化しているのに対し、WO-MEX / -USA+Mg では 1200~1250 °C で緩やかに相転移が生じて β 相と α 相が共存していることがわかる。

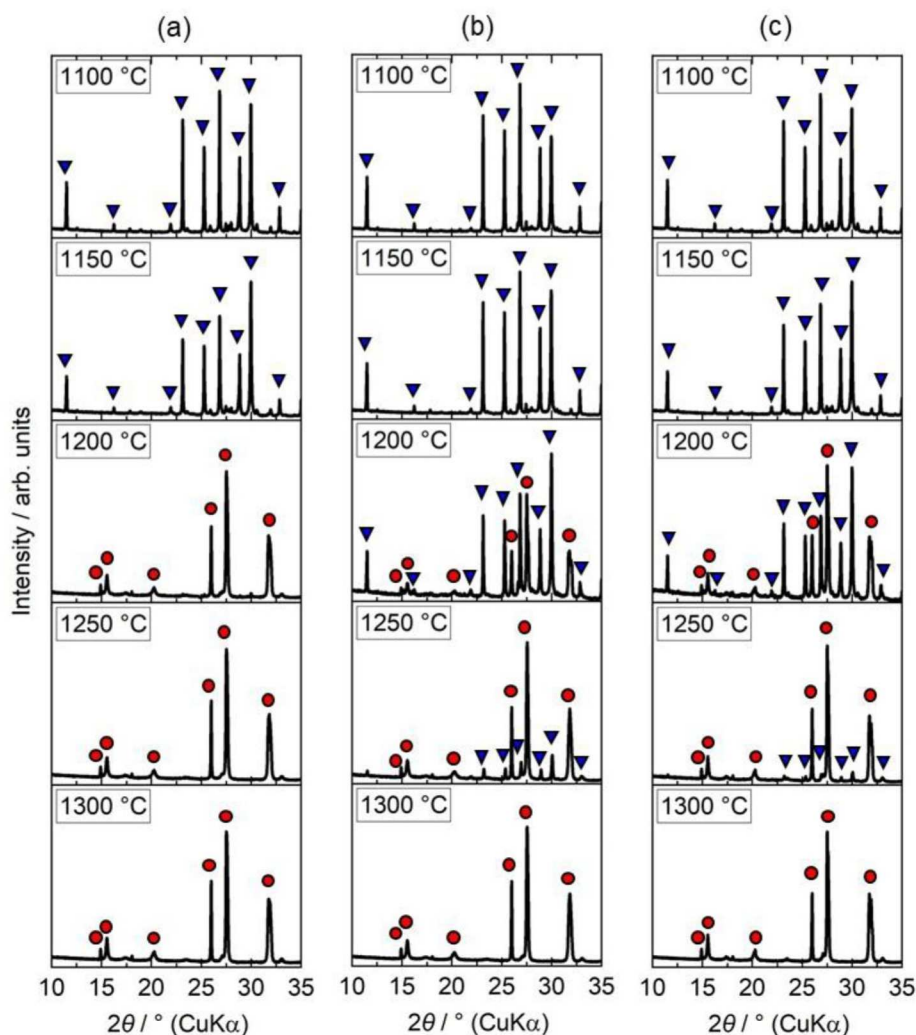


図 2-4 ウォラストナイトセラミックス多孔体の XRD パターン

(a) WO-USA (b) WO-MEX (c) WO-USA+Mg

(▼) β -CaSiO₃ (●) α -CaSiO₃

図 2-5 に 1100、1200 および 1300 °C で焼成したセラミックス多孔体の SEM 画像を示す。1100 °C で焼成した場合、WO-USA / -MEX / -USA+Mg の全てにおいて β -CaSiO₃ の針状粒子が充填した構造を保持しており、この粒子間の空隙が細孔を形成していることがわかる。そして、同様の細孔構造は焼成温度が 1150 °C の場合にも観測された。次に、1200 °C で焼成した場合、WO-USA では

針状粒子の形状が崩れ始めているのに対して、WO-MEX / -USA+Mg ではまだ針状粒子の存在が確認されている。最後に、1300 °Cで焼成した場合、WO-USA / -MEX / -USA+Mg の全てにおいて針状粒子は完全に消失して細孔径が広がっていることがわかる。ここで、SEM 画像における粒子形状の変化を XRD パターンの変化と比較すると、この粒子形状の変化は β -CaSiO₃ から α -CaSiO₃ への相転移の挙動と対応していることがわかる。すなわち、WO-USA では 1200 °C で急激に相転移が生じて粒子形状が変化するのに対し、WO-MEX / -USA+Mg では 1200~1250 °Cで緩やかに相転移が生じて粒子形状が変化する。

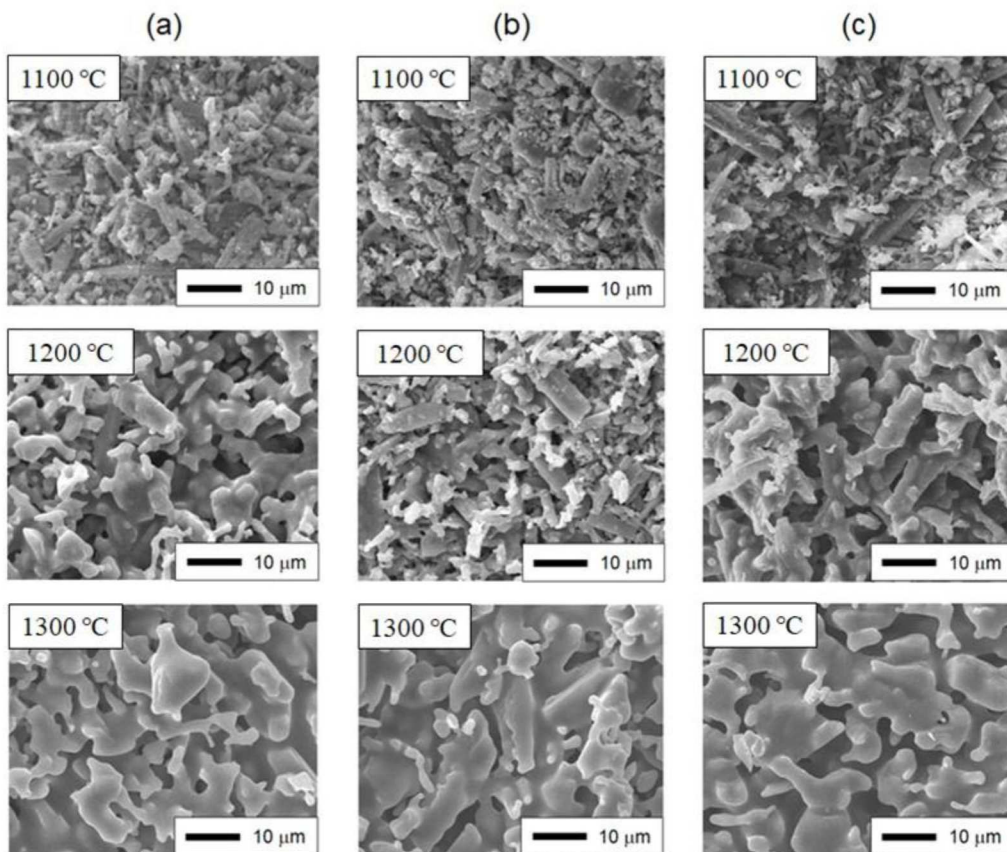


図 2-5 ウォラストナイトセラミックス多孔体の SEM 画像
(a) WO-USA (b) WO-MEX (c) WO-USA+Mg

図2-6にウォラストナイトセラミックス多孔体に含まれる結晶相(β 相と α 相)の存在比率をDD法で定量分析した結果を示す。WO-USAは1150℃以下では β 相のみであるが、1200℃で主相が α 相へと急激に変化している。一方、WO-MEX/-USA+Mgは1200℃と1250℃で β 相と α 相が共存しており、焼成温度が高くなるにつれて α 相が徐々に増加している。すなわち、WO-USAは1200℃で急激に相転移しているのに対し、WO-MEX/-USA+Mgは1200～1250℃で徐々に相転移していることがわかる。これらの結果から、ウォラストナイトに少なくとも0.5 mol%のMgが含まれると、相転移温度が高温側にシフトしていることがわかる。このような相転移温度の変化は、 β 相と α 相のGibbs自由エネルギーの変化を考えると説明することができる。

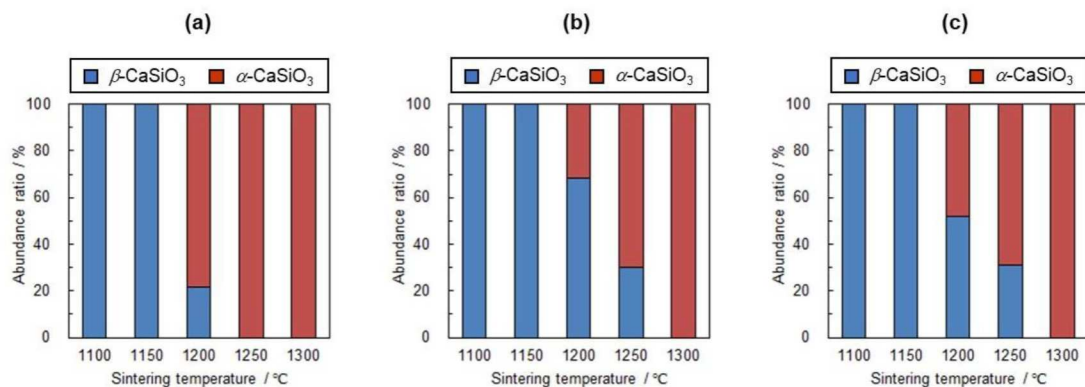


図2-6 ウォラストナイトセラミックス多孔体に含まれる結晶相の存在比率
(a) WO-USA (b) WO-MEX (c) WO-USA+Mg

図2-7に β 相と α 相のGibbs自由エネルギー変化の模式図を示す。WO-USAのようにMgをほとんど含まない場合、低温相(β 相)と高温相(α 相)のGibbs自由エネルギーが等しくなる交点の温度で相転移が生じる。ここで、 β -CaSiO₃がMgの固溶量が少ない理想容体であると仮定すれば、Mgの固溶によってエントロピー(S)が増大し、Gibbs自由エネルギー(G)は $-T\Delta S$ だけ安定化して

Gibbs 自由エネルギー曲線が全体的に下がり、 β' 相と α 相の Gibbs 自由エネルギー曲線の交点は高温側にシフトする。ここで、図 2-6 に示した模式図は β 相に Mg が固溶して安定化し、 α 相には Mg は固溶しない（あるいは固溶しても安定化しない）ことを前提としているが、これは後述するウォラストナイトの結晶構造から考察することができる。

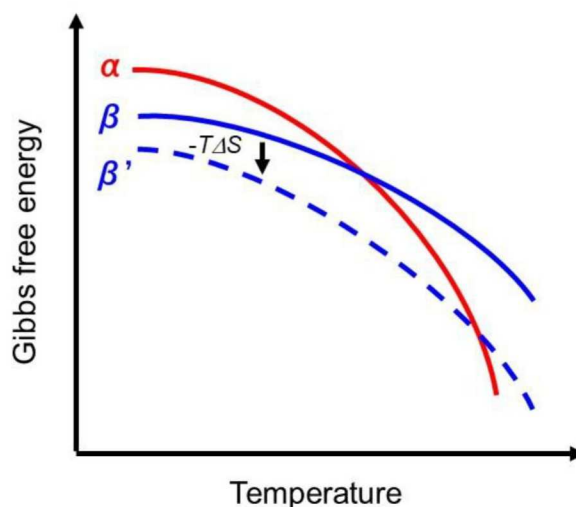


図 2-7 ウォラストナイトの Gibbs 自由エネルギー変化の模式図
(図中の β と α は、それぞれ β 相と α 相を示す)

図 2-8 に β -CaSiO₃ と α -CaSiO₃ の結晶構造を示す。この図に示すように β -CaSiO₃ は SiO₄ 四面体が鎖状に繋がった構造（三斜晶系：triclinic）を有し、 α -CaSiO₃ は 3 つの SiO₄ 四面体が環状に繋がった構造（単斜晶系：monoclinic）を有している。ここで、 β -CaSiO₃ は Ca²⁺ がイオン半径の小さい Mg²⁺ と置換しても SiO₄ 四面体が回転して陽イオンとの結合距離を変えることができるのに対して、 α -CaSiO₃ では SiO₄ 四面体が回転する許容度が少ないと考えられる [19,20]。そこで、より定量的に Mg の固溶による安定性を評価するため、各相で XRD パターンの精密化によって得られた単位格子体積の変化を調べることにした。

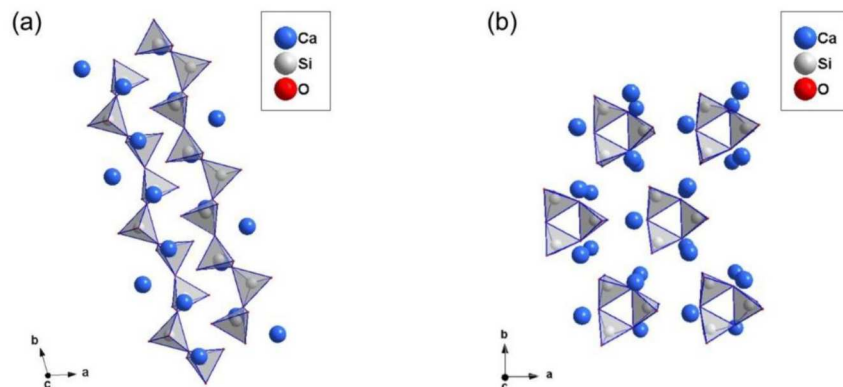


図 2-8 β -CaSiO₃ と α -CaSiO₃ の結晶構造

(a) β -CaSiO₃ (b) α -CaSiO₃

図 2-9 に β -CaSiO₃ の単位格子体積を焼成温度に対してプロットした図を示す。WO-USA は 1200 °C まで焼成温度に対する単位格子体積の変化がほとんどないのに対し、WO-MEX / -USA+Mg では相転移が生じる 1200 ~ 1250 °C で単位格子体積が急激に小さくなる傾向にある。これは、1200 ~ 1250 °C で Ca²⁺ がイオン半径の小さい Mg²⁺ に置換するとともに、焼成温度の上昇に伴って Mg²⁺ の固容量が相対的に増えていることを示唆する。

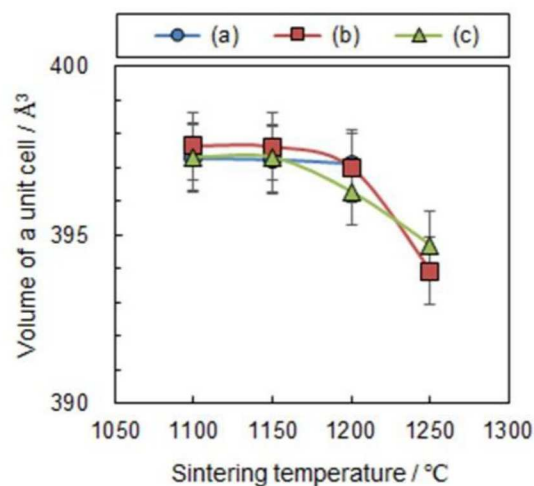


図 2-9 β -CaSiO₃ の単位格子体積の温度変化

(a) WO-USA (b) WO-MEX (c) WO-USA+Mg

図 2-10 に α -CaSiO₃ の単位格子体積を焼成温度に対してプロットした図を示す。なお、図 2-9 との比較のため、 α -CaSiO₃ の単位格子体積は四分の一の値 (V/4) で示している。WO-USA / -MEX / -USA+Mg の全てにおいて、単位格子体積は焼成温度に関わらずほぼ一定の値となった。すなわち、 α -CaSiO₃ では Ca²⁺ がイオン半径の小さい Mg²⁺ に置換していないことを示唆しており、 α -CaSiO₃ には Mg はほとんど固溶しないことが考えられる。これらの考察から、ウォラストナイトに微量元素として含まれる Mg は β -CaSiO₃ に固溶し、焼成温度の上昇によって α -CaSiO₃ が生成し始めると β -CaSiO₃ に固溶する Mg の濃度が相対的に高くなって更に安定化していくものと考えられる。したがって、このような α -CaSiO₃ の生成とともに β -CaSiO₃ に固溶する Mg の濃度が変化していく相転移は“相変態 (phase transformation)” と言うべき現象といえる。

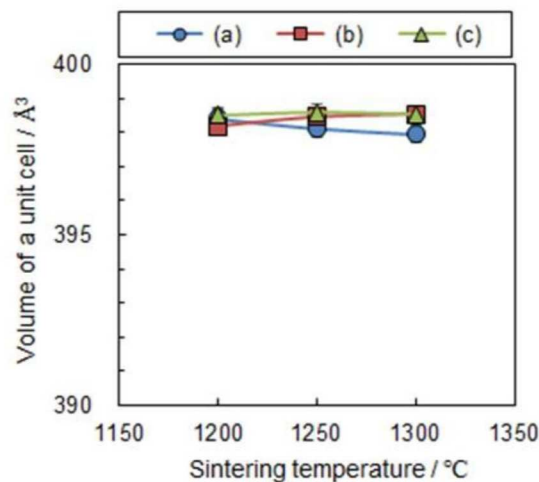


図 2-10 α -CaSiO₃ の単位格子体積の温度変化 (V/4 値で記載)
(a) WO-USA (b) WO-MEX (c) WO-USA+Mg

図 2-11 に焼成温度に対するウォラストナイトセラミックス多孔体のかさ密度をプロットした図を示す。WO-USA / -MEX / -USA+Mg のいずれについても、焼成温度に対してセラミックス多孔体のかさ密度は変化しているが、Mg をほと

んど含まない WO-USA と約 0.5 mol% の Mg を含む WO-MEX / -USA+Mg では焼成温度に対するかさ密度の変化が異なっていることがわかる。そして、このような変化はセラミックス多孔体を構成する粉末の焼結と粒成長によって考察することができる。

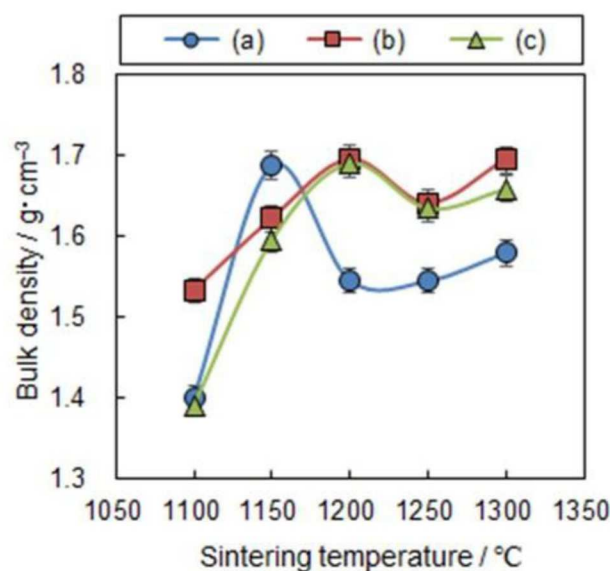


図 2-11 焼成温度に対するウォラストナイトセラミックス多孔体のかさ密度
(a) WO-USA (b) WO-MEX (c) WO-USA+Mg

一般的に、焼成温度に対するセラミックスの密度変化は固体粉末に起こる焼結と粒成長の概念によって説明することができる[21]。焼結と粒成長の特徴は、熱による物質移動(拡散)が表面と粒界エネルギーに駆動されることである。図 2-12 に(a)焼結と(b)粒成長の概念図を示す。焼結は図 2-12(a)のように、粒子の体積は一定で表面が粒界に変化して粒界が拡張する(粒子の接触している面積が広がる)プロセスである。一方、粒成長は図 2-12(b)のように粒界は一定で物質が小粒子から大粒子に移動して表面積が減少する(粒子の接触している面積

は変わらない) プロセスである。粉末の焼成過程では焼結と粒成長は同時に起こり、前者が優先すれば粉末は緻密化し、後者が優先すると組織の粗大化と多孔質化が起こることになる。したがって、この理論に従って焼成温度に対するセラミックス多孔体の密度・気孔率・平均細孔直径の変化を考えるならば、焼結が優先する過程では密度が上昇して気孔率が低下し、粒成長が優先する過程では密度があまり上昇せずに平均細孔直径が広がると考えられる。

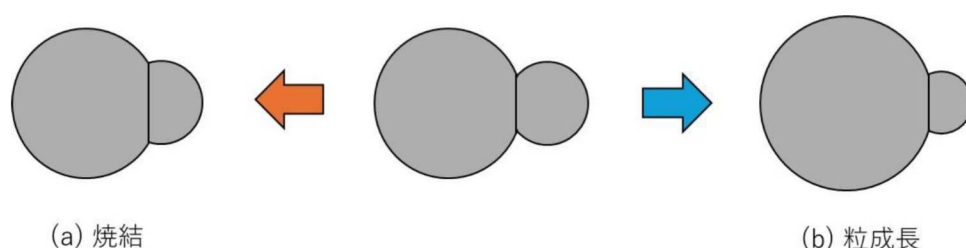


図 2-12 焼結と粒成長の概念図

これまでの結果をふまえて、ウォラストナイトセラミックス多孔体の焼結挙動について考察を行う。まず、Mg をほとんど含まない WO-USA について、焼成温度に対するかさ密度の変化を考察すると、焼成温度が 1100 °C から 1150 °C になると増加して 1200 °C で低下する。その後、焼成温度の上昇に伴ってわずかに増加傾向となる。ここで、XRD パターンの解析結果より WO-USA は 1150 °C まで β 相であるため、1100 ~ 1150 °C における密度の増加は β -CaSiO₃ の焼結によるものと考えられる。そして、1200 °C における密度の低下はウォラストナイトの相転移を伴うものであり、SEM 画像の観察結果より粒子形状の変化が気孔率の増加と細孔径の広がりに繋がっていることがわかる。そして、焼成温度が 1300 °C まで上昇する過程で α -CaSiO₃ の粒成長によって小さい細孔は消失していくが、大きい細孔は残ったまま更に広がるものと考えられる。実際、表 2-2 に示したセラミックス多孔体の気孔率と平均細孔直径は前述の考察を支持する結果

となっており、平均細孔直径は 1100~1150 °C で 1 μm 程度であったものが 1300 °C では 3 μm まで広がっている。

一方、約 0.5 mol% の Mg を含む WO-MEX / -USA+Mg について、焼成温度に対するかさ密度の変化を考察すると、1100 ~ 1200 °C で緩やかに増加して 1250 °C でわずかに低下している。これは、1200 °C まで WO-MEX / -USA+Mg の主な結晶相が β 相であり、1250 °C で主な結晶相が α 相に変化していることに対応する。すなわち、1100 ~ 1200 °C における密度の増加は β -CaSiO₃ の焼結によるものであり、1250 °C における密度の低下は相転移を伴った粒子形状の変化による気孔率の上昇によるものである。さらに、1300 °C まで上昇する過程で α -CaSiO₃ の粒成長によって小さい細孔は消失していくことで細孔径が広がっていることを示唆する。

2.3.3 他元素 (Al・Fe) の影響

本研究で使用したアメリカ産ウォラストナイト (USA) とメキシコ産ウォラストナイト (MEX) には、微量元素として Mg の他に Al と Fe も含まれている。そこで、Al と Fe がセラミックス多孔体の物性に与える影響について検証した結果についても補足として記載しておく。

前述のように Mg の含有量は、MEX が USA より 0.5 mol% ほど多かったが、Al と Fe の含有量は USA が MEX よりも多い (表 2-1 を参照)。したがって、Al と Fe がセラミックス多孔体の物性に与える影響を比較するためには、MEX に対して 0.2 mol% の Al₂O₃ を添加した粉末 (MEX+Al) や 0.1 mol% の Fe₂O₃ を添加した粉末 (MEX+Fe) を調製して、この混合粉末を用いて作製したセラミックス多孔体 (WO-MEX+Al、WO-MEX+Fe) の物性を調べれば良いことになる。

表 2-3 に MEX、MEX+Al および MEX+Fe の化学組成を示す。MEX+Al に含ま

れる Al_2O_3 の濃度は 0.42 mol% となり、USA に含まれる Al_2O_3 の濃度 (0.43 mol%) と同程度である。また、MEX+Fe に含まれる Fe_2O_3 の濃度は 0.21 mol% となり、USA に含まれる Fe_2O_3 の濃度 (0.25 mol%) と同程度である。したがって、いずれも MEX に Al または Fe を添加することで、USA と同程度の Al や Fe を含有する混合粉末が調製できたことを確認した。

表 2-3 ウォラストナイトの化学組成 (1000 °C で焼成)

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO
MEX	50.1	49.0	0.21	0.09	0.60
MEX+ Al	50.2	48.7	0.42	0.10	0.60
MEX + Fe	50.1	48.9	0.21	0.21	0.64

mol%

図 2-13 に MEX、MEX+Al、MEX+Fe を用いて 1100 ~ 1300 °C の各温度で焼成したウォラストナイトセラミックス多孔体 (WO-MEX / -MEX+Al / -MEX+Fe) の XRD パターンを示す。USA に Mg を添加した場合 (WO-USA+Mg) とは異なり、Al と Fe を添加したことで焼成温度に対する XRD パターンの挙動が WO-USA と同じようになる (1200 °C で急激に相転移が生じる) ことはなかった。すなわち、WO-USA と WO-MEX の相転移挙動において、0.2 mol% の Al_2O_3 と 0.1 mol% の Fe_2O_3 の差はほとんど影響していないと考えられる。

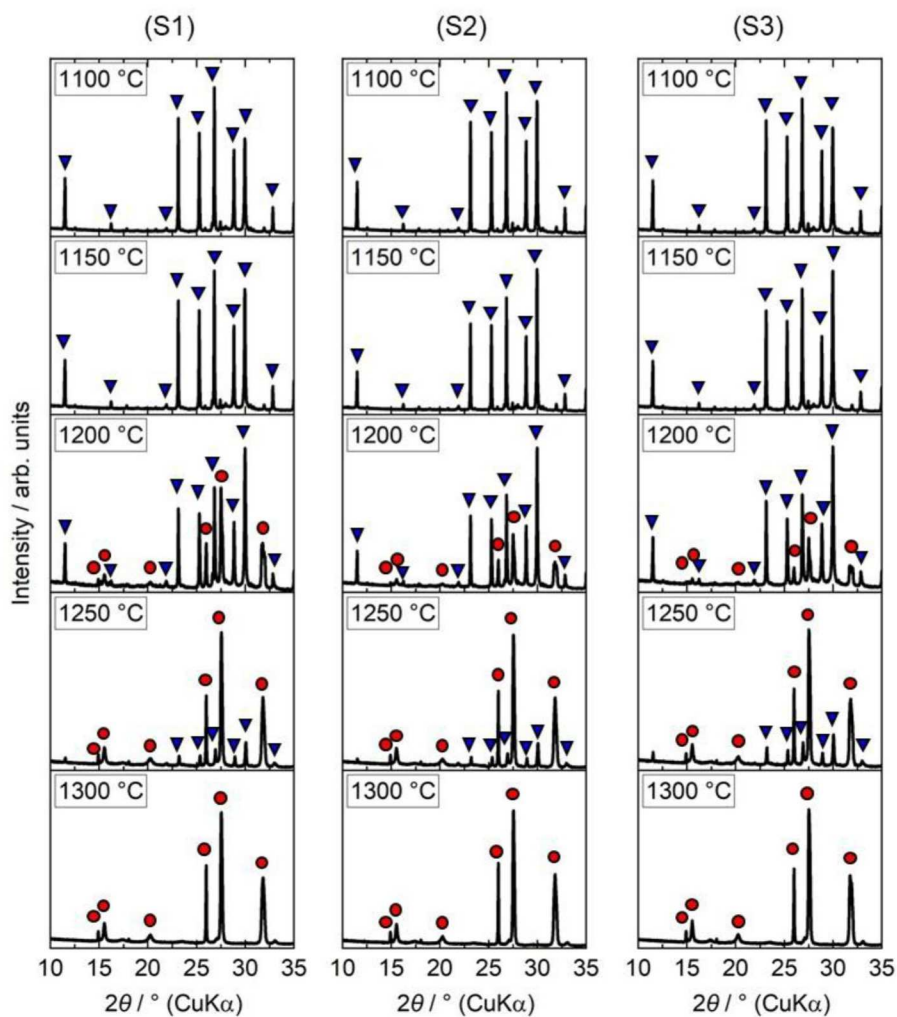


図 2-13 ウォラストナイトセラミックス多孔体の XRD パターン
 (S1) WO-MEX (S2) WO-MEX+Al (S3) WO-MEX+Fe
 (▼) β -CaSiO₃ (●) α -CaSiO₃

図 2-14 に MEX、MEX+Al、MEX+Fe を用いて 1100～1300 °C の各温度で焼成したウォラストナイトセラミックス多孔体 (WO-MEX / -MEX+Al / -MEX+Fe) のかさ密度を焼成温度に対してプロットした図を示す。焼成温度に対する WO-MEX の密度は緩やかに上昇しており、相転移が生じる 1250 °C で密度の低下が観測されている。この傾向は WO-MEX+Al / -MEX+Fe でも同様に観測されてお

り、温度変化に対する挙動に変化は生じなかった。これは、XRD パターンにおいて相転移挙動に変化が見られなかった結果と一致している。一方、同じ焼成温度で比較した際に WO-MEX+Al / -MEX+Fe のかさ密度は WO-MEX より増加している。とりわけ、WO-MEX+Fe は WO-MEX+Al よりも大きく密度が上昇している。すなわち、Al や Fe はウォラストナイトの相転移挙動には影響を与えないものの、セラミックス多孔体の焼結を促進して密度を高める役割を担うことが考えられる。

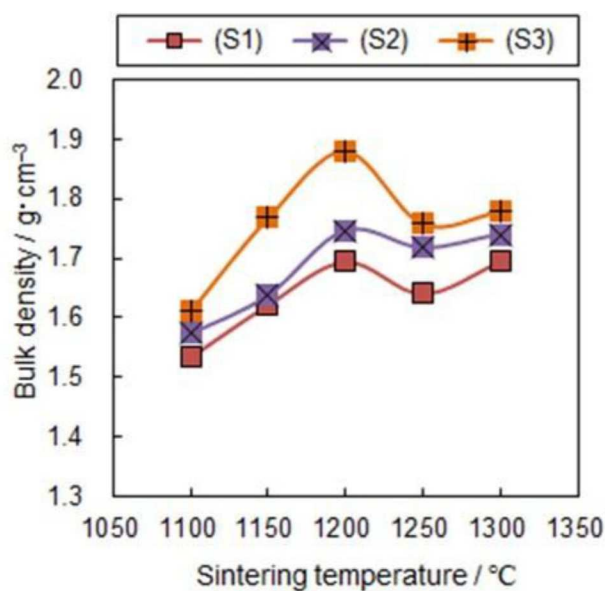


図 2-14 焼成温度に対するウォラストナイトセラミックス多孔体のかさ密度
(S1) WO-MEX (S2) WO-MEX+Al (S3) WO-MEX+Fe

2.4 結論

本研究では、微量元素として Mg の濃度が異なるアメリカ産およびメキシコ産のウォラストナイト粉末を用いてセラミックス多孔体を作製し、焼成温度に対する焼結挙動の変化について考察を行った。その結果、ウォラストナイトに少なくとも 0.5 mol% の Mg が含まれると、 β -CaSiO₃ から α -CaSiO₃ への相転移温度が 50 °C ほど高くなり、焼成温度の上昇に対する相転移の変化が緩やかになることを明らかにした。これは、Mg が β -CaSiO₃ に固溶して安定化し、焼成温度の上昇に伴って Mg の固溶量が増加する“相変態 (phase transformation)”と呼ぶべき現象が起きているためと考えられる。そして、この相変態は焼結過程におけるウォラストナイトの焼結と粒成長に影響を与えることが、セラミックス多孔体の密度や気孔率の変化から明らかになった。したがって、セラミックス多孔体の焼結挙動が変化するのには、微量元素の Mg がウォラストナイトの相変態に影響を及ぼしているためであるといえる。

—第2章— 参考文献

- [1] G. M. Azarov, E. V. Maierova, M. A. Oborina, and A. V. Belyakov, *Glass and Ceramics*, 52, 237-240 (1995).
- [2] K. Kubo, K. Mizuno, G. Yamaguchi, H. Hayashi, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, 82, 569-573 (1974).
- [3] H. Yang, C. T. Prewitt, *American Mineralogist*, 84, 929-932 (1999).
- [4] Y. Shiraki, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, 6, 777-781 (1971).
- [5] T. Kozawa, K. Yanagisawa, A. Yoshida, A. Onda, Y. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 121, 103-105 (2013).
- [6] S. Hayashi, K. Okada, and N. Otsuka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99, 1224-1227 (1991).
- [7] L.H. Long, L.D. Chen, J. Chang, *Ceram. Int.*, 32, 457-460 (2006).
- [8] K. Hayashi, M. Fukui, and I. Uei, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, 89, 165-170 (1981).
- [9] H. Ismal, M. N. Z. Zakari, A. Ahmad, and H. Mohamad, *Ceram. Int.*, 49, 14166-14176 (2023).
- [10] L. Mei, J. Yin, Y. Xia, D. Yao, H. Liang, K. Zuo, and Y. Zeng, *Ceram. Int.*, 46, 25970-25978 (2020).
- [11] M. Amafuji, *Gypsum & Lime*, 115, 257-260 (1971).
- [12] K. Shimada, T. Komaki, J. Kawasaki, and Y. Fukushige, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, 79, 251-258 (1971).
- [13] J. Xie, X. Yang, H. Shao, J. Ye, Y. He, J. Fu, C. Gao, and Z. Gou, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 54, 60-71 (2016).
- [14] J. Xie, H. Shao, D. He, X. Yang, C. Yao, J. Ye, Y. He, J. Fu, Z. Gou, *MRS Commun.*, 5, 631-639 (2015).

- [15] S. Hayashi, H. Toraya, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107, 249-257 (1999).
- [16] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, 50, 820-829 (2017).
- [17] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, 49, 1508-1516 (2016).
- [18] H. Toraya, *Powder Diff.*, 36, 159-168 (2021).
- [19] T. Yamanaka, *J. Mineral. Soc. Jpn.*, 14, 144-157 (1980).
- [20] J. Tolliday, *Nature*, 182, 1012-1013 (1958).
- [21] H. Tanaka, *Materia Japan*, 48, 404-411 (2009)

～ 第 3 章 ～

ウォラストナイトの β - α 相変態に
及ぼすマグネシウムの影響

3.1 緒言

ウォラストナイト (CaSiO_3) は、米国、メキシコ、インド、中国で豊富に採掘されるケイ酸カルシウムであり、様々な工業製品の原料として利用されている[1]。ウォラストナイトには、低温相 (β 相: $\beta\text{-CaSiO}_3$) と、高温相 (α 相: $\alpha\text{-CaSiO}_3$) が存在する[2,3]。 β 相から α 相への相転移は、 $1125 \pm 10^\circ\text{C}$ で生じることが知られており、この相転移を回避して β 相を保持するために、 1125°C 未満の焼成温度でウォラストナイトの焼結体を作製する報告が先行研究としてある[4-10]。

これらの先行研究に関連して、筆者は第 2 章においてアメリカ産ウォラストナイトとメキシコ産ウォラストナイトを原料とするセラミックス多孔体の焼結挙動を評価した[11]。その結果、ウォラストナイトに微量元素として Mg が少なくとも 0.5 mol%含まれることで、 β 相から α 相への相転移温度が 50°C ほど高温側にシフトする現象を見出した。そして、この現象は拡散した Mg が β 相に固溶して安定化することに起因し、焼成温度の上昇に伴って Mg の固溶量が増加する相変態 (phase transformation) であることを示唆した。しかしながら、第 2 章の研究では Mg 以外に微量元素として含まれる Al や Fe の影響を完全に排除することができず、Mg の固溶量に対するウォラストナイトの相変態について定量的な考察ができなかった。

本研究では、高純度試薬を出発原料として Mg を含有するゾノトライト [$\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$] を水熱反応法で作製し、このゾノトライトを焼成することで既定量の Mg を固溶したウォラストナイト ($\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$) を合成した。そして、このウォラストナイトを相転移温度以上で焼成した際に生成する β 相と α 相の割合を定量分析することでウォラストナイトの相変態に及ぼす Mg の影響を定量的に考察した。本研究の成果は、生体適合性などで関心がもたれている Mg を添加したウォラストナイトの物性解明にも貢献すると考えられる[12-13]。

3.2 実験方法

3.2.1 ゾノトライトの水熱合成

ウォラストナイトを作製するための前駆体となるゾノトライトを水熱反応法によって合成した[14-17]。反応の試薬には炭酸カルシウム（含量 99.5% CaCO_3 ：富士フイルム和光純薬社製）、二酸化ケイ素（含量 99.9% SiO_2 石英 $4\mu\text{m}$ ：高純度化学社製）、水酸化マグネシウム（含量 95.0% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ：富士フイルム和光純薬社製）を用いた。まず、 CaCO_3 を 1000°C で 3 時間焼成して酸化カルシウム（ CaO ）とし、室温まで冷却した直後の CaO に SiO_2 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の粉末をモル比が $(\text{Ca} + \text{Mg}) / \text{Si} = 1$ となるように Mg が 0 ~3 mol% の範囲で混合した。この混合粉末 20 g に、窒素ガスでバブリングした超純水を 80 g 加えてテフロン製の内筒容器に入れ、さらに内筒容器をステンレス製の耐圧容器（外筒容器）に入れて密閉し、水熱合成反応装置（HIRO Company 社製）を用いて 210°C で 20 時間の水熱反応を行った。なお、水熱反応に用いた内筒容器の容量は 200 mL であり、水熱反応中は図 3-1 に示すように外筒容器を 20 rpm で回転させながら内容物を攪拌した。そして、反応後に室温まで冷却して取り出した反応物（容器内で膨張した状態で存在し、残渣液は存在しなかった）は、 100°C で 12 時間の乾燥した後に乳鉢で粉碎処理を行ってゾノトライト粉末を合成した。



図 3-1 水熱反応中における容器の攪拌状況（回転数：20 rpm）

3.2.2 ウォラストナイトの作製

前項 3.2.1 で合成したゾノトライト粉末を焼成することによってウォラストナイトを作製した。焼成前に、ゾノトライト粉末 0.8 g をグラファイト製の型に充填し、 $32 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ で加圧してペレット状 ($\phi 20 \times 3 \text{ mm}$) の成形体を作製した。この成形体を 1100、1150、1200、1250、1300 °C の各温度で焼成した。焼成には小型電気炉 (AS ONE 社製 ROP-001H) を使用し、室温から 1000 °C までは 10 °C/min で昇温し、1000 °C から設定温度 (1100、1150、1200、1250、1300 °C) までは 3.3 °C/min で昇温した後、各設定温度で 3 時間の保持を行ってから室温まで放冷した。なお、焼成中の炉内温度は熱電対で測定し、成形体近傍の温度は共通熱履歴センサー (JFCC 製 Referthermo) を用いて測定した。これらの温度測定により、炉内の温度分布が $\pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内であることを確認した。

3.2.3 キャラクターゼーションと結晶相解析

前項 3.2.2 で作製したペレット状のウォラストナイト焼結体について、構成元素 (Ca, Mg, Si, O) の均一分散性を蛍光 X 線 (XRF ; HORIBA 社製 XGT-9000) のマッピング分析によって確認した。その後、各焼結体を乳鉢で乾式粉碎 (破碎) した粉末を赤外吸収スペクトルと走査型電子顕微鏡の測定試料とし、さらにエタノールで湿式粉碎した微粉末を X 線回折の測定試料とした。

フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR ; JASCO FT/IR-6300) を用いて、合成したゾノトライトおよびウォラストナイトの Si-O-Si および Si-O-H 結合状態を帰属した。ゾノトライトおよびウォラストナイト粉末の形態観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM ; JEOL 社製 JSM-IT500LA) を用いて観察した。

ゾノトライトおよびウォラストナイトの結晶相は、粉末 X 線回折 (XRD ; Rigaku 社製 SmartLab 9kW) パターンを測定することにより決定した。結晶

相の帰属は、ICDD PDF-2 の結晶構造データベースを検索して行った。ウォラストナイトの XRD パターンについては、虎谷らによって開発された直接導出法 (DD 法) に基づく全粉末パターンフィッティング (WPPF) を用いて定量的な相分析を行った[18-20]。また、WPPF による格子定数の精密化により、 β -CaSiO₃ および α -CaSiO₃ の単位格子体積の評価も行った。

なお、図 3-2 にウォラストナイトの作製手順と評価方法について概要を示す。

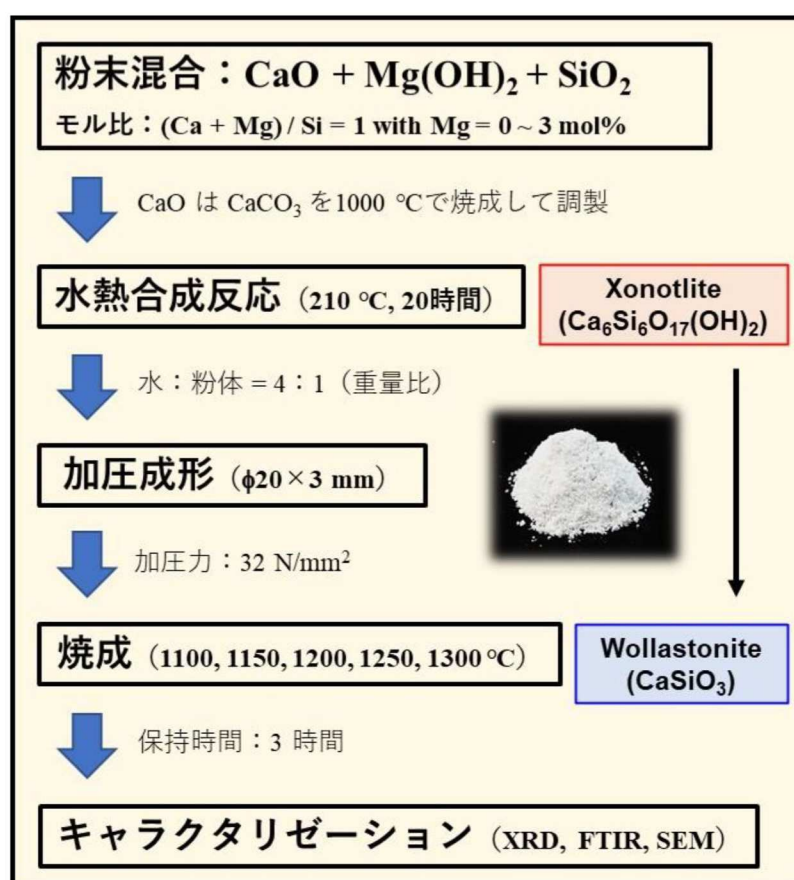


図 3-2 ウォラストナイトの作製手順と評価方法

3.3 結果と考察

図 3-3 に Mg を 2 mol% 添加して作製したウォラストナイト焼結体を元素マッピングした結果を示す。なお、測定に用いたウォラストナイト焼結体の焼成温度は 1100 °C である。元素マッピング分析の結果より、焼結体において Ca、Si、Mg、O が均一に分散している様子が確認された。

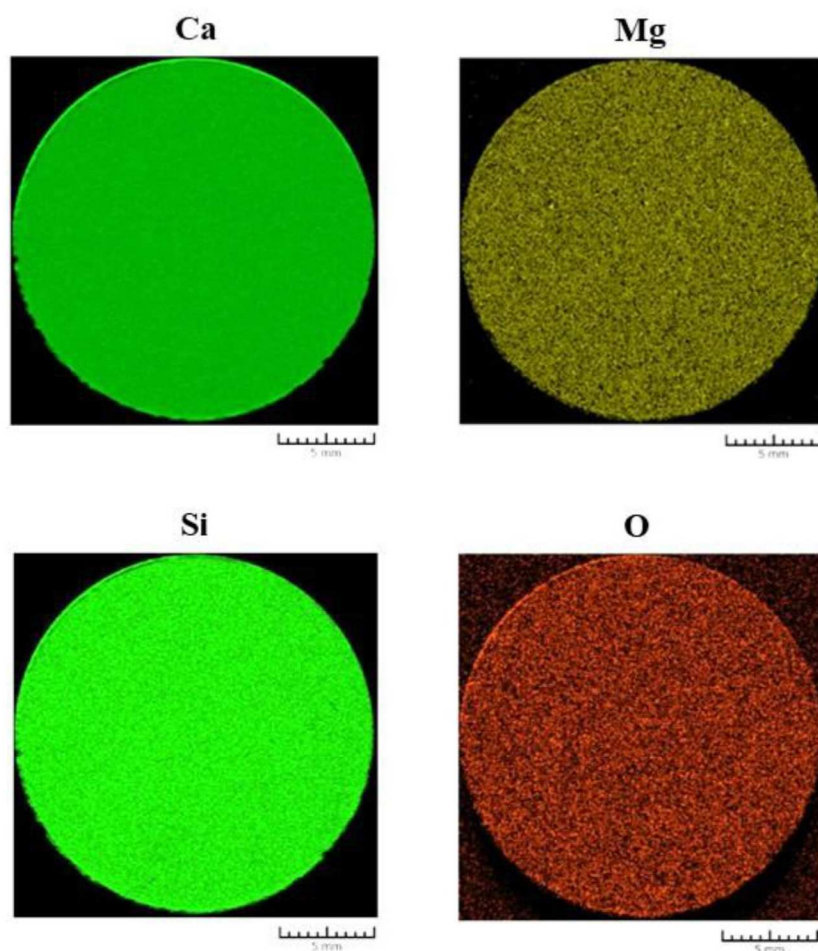


図 3-3 Mg を 2 mol% 添加して作製したウォラストナイト焼結体の元素マッピング

図 3-4 に Mg 0 mol% におけるゾノトライトと 1100 °C で焼成したウォラストナイトの赤外吸収 (IR) スペクトルを示す。それぞれの IR スペクトル (黒線で記載) は、データベース (Wiley 社製 KnowItAll IR Spectral Library) に登録

されているゾノトライト[Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂]およびウォラストナイト(β -CaSiO₃)の IR スペクトル (赤線で記載) と良い一致を示した。また、Mg を添加したゾノトライトとウォラストナイトについて IR スペクトルを測定したところ、同じ焼成温度で同様の IR スペクトルが観測された。したがって、これまで多くの研究者が報告しているように、水熱反応法でゾノトライトの合成を行い、このゾノトライトを少なくとも 1100 °C で焼成することによって、ウォラストナイトの作製は可能であることを確認した[8,16,17,21,22]。

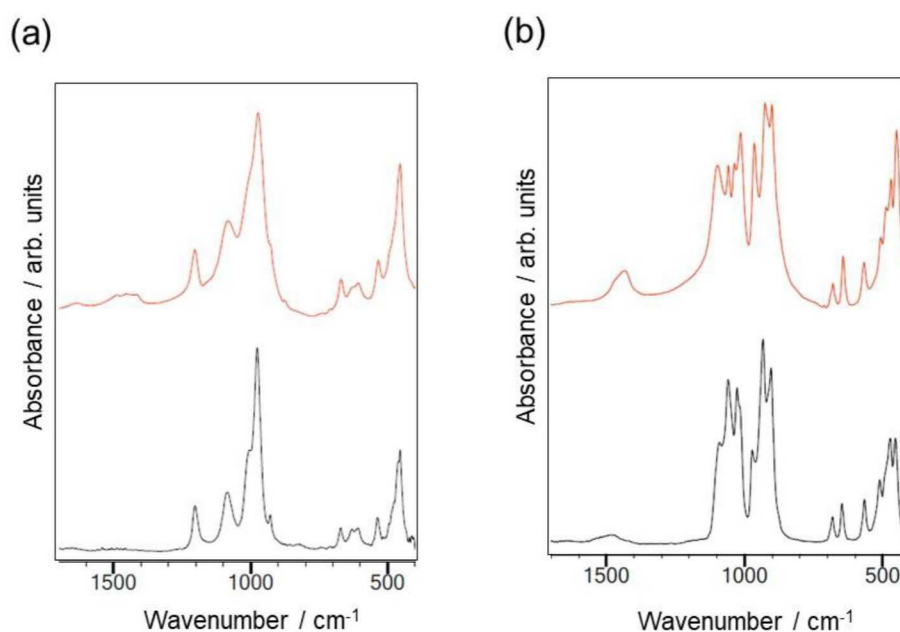


図 3-4 ゾノトライトとウォラストナイトの赤外吸収スペクトル

(黒線：測定データ 赤線：データベース)

(a) 水熱合成したゾノトライト (b) 1100 °C で焼成したウォラストナイト

図 3-5 に Mg 0 mol% におけるゾノトライトと 1100 °C で焼成したウォラストナイトの SEM 画像を示す。どちらの SEM 画像でも、ゾノトライトとウォラストナイトに特徴的な針状の粒子形状が観測された。同様の SEM 画像は、Mg を

添加したゾノトライトおよび同一温度で焼成したウォラストナイトでも観察されている。

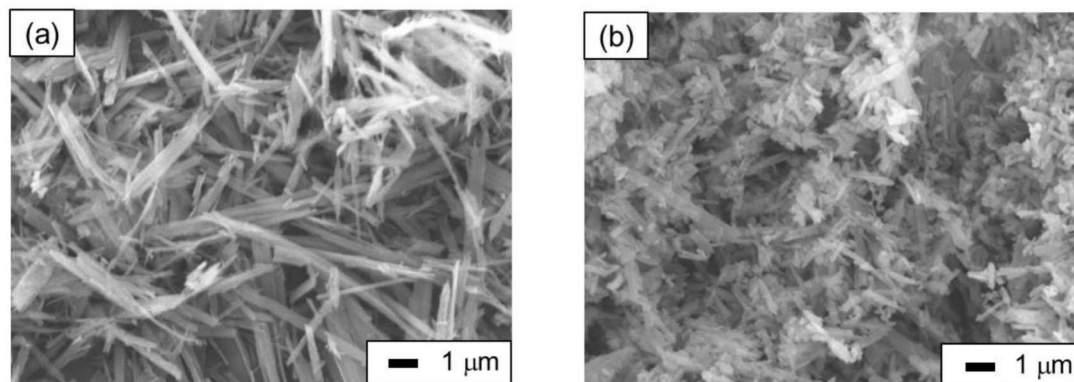


図 3-5 ゾノトライトとウォラストナイトの SEM 画像

(a) 水熱合成したゾノトライト (b) 1100 °Cで焼成したウォラストナイト

図 3-6 に 100 °Cで乾燥したゾノトライトおよび 1100、1200、1250、1300 °Cで焼成したウォラストナイトの粉末 XRD パターンを示す。図 3-6 では ICDD PDF-2 に収載された粉末回折ファイル (PDF) に基づいて割り当てられた結晶相を各ラベル (■ : $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ 、▼ : $\beta\text{-CaSiO}_3$ 、● : $\alpha\text{-CaSiO}_3$) で示している。全ての XRD パターンは、100 °Cでは $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ (PDF: 01-074-7584) に帰属され、1100~1300 °Cでは $\beta\text{-CaSiO}_3$ (PDF: 01-084-0654) または $\alpha\text{-CaSiO}_3$ (PDF: 01-080-9543) に帰属された。ここで、1100~1200 °Cで焼成したウォラストナイトの結晶相は、Mg の添加量に関わらず β 相であることが確認できる。しかし、焼成温度が 1250~1300 °Cになると Mg が 0 mol%では α 相が単相で生成しているのに対して、Mg が 1~3 mol%では β 相と α 相が共存して生成している。そして、Mg の添加量が大きいほど β 相のピーク強度が α 相のピーク強度よりも相対的に大きくなっていることから、Mg の添加量がウォラストナイトの β 相と α 相の生成割合に影響することを示唆している。

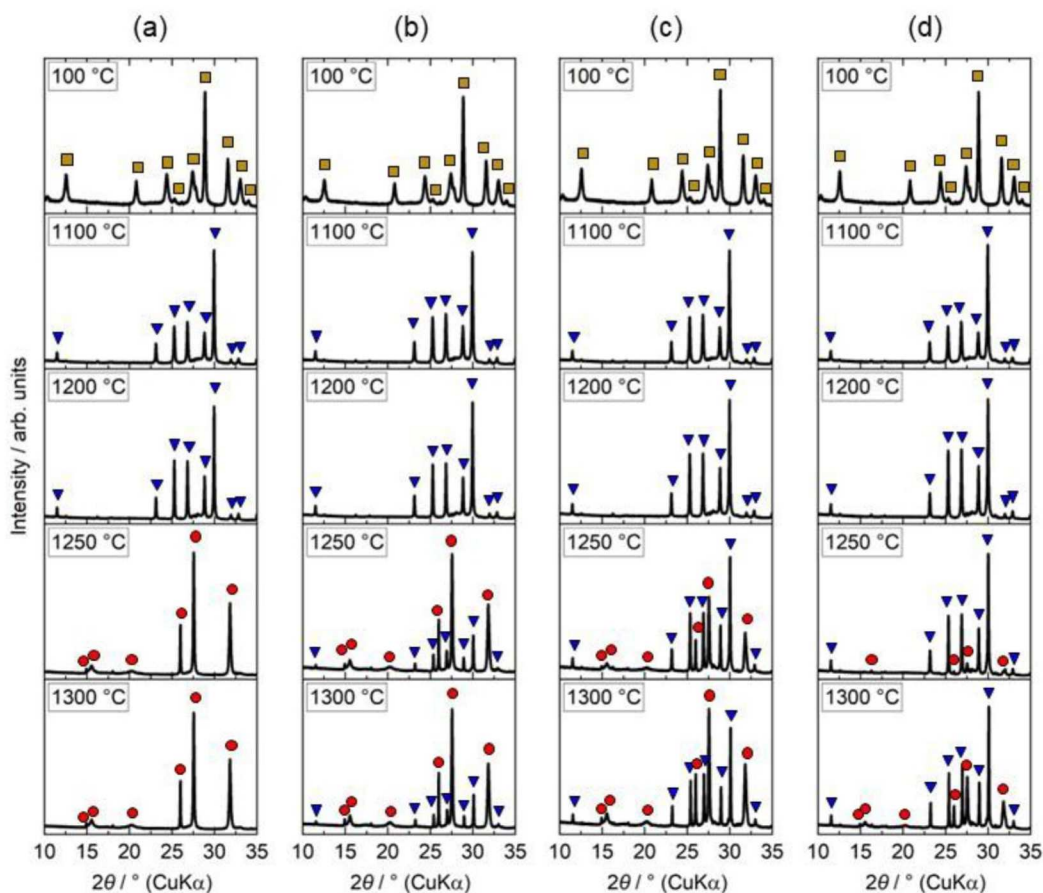


図 3-6 ゾノトライトとウォラストナイトの XRD パターン
 (■) $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ (▼) $\beta\text{-CaSiO}_3$ (●) $\alpha\text{-CaSiO}_3$
 (a) Mg 0 mol% (b) Mg 1 mol% (c) Mg 2 mol% (d) Mg 3 mol%

図 3-7 に 1250 °C および 1300 °C で焼成したウォラストナイトに存在する β 相と α 相の存在比率を Mg の添加量に対して図示した結果を示す。いずれの焼成温度においても、Mg の添加量が増加するほど β 相の存在比率は増加する。これは、第 2 章で述べたように、Mg の固溶によって β 相が熱的に安定化することで説明できる[11]。そして、0 ~ 3 mol% の範囲で Mg が増加する際に β 相の存在比率も増加することを定量的に確認することができた。

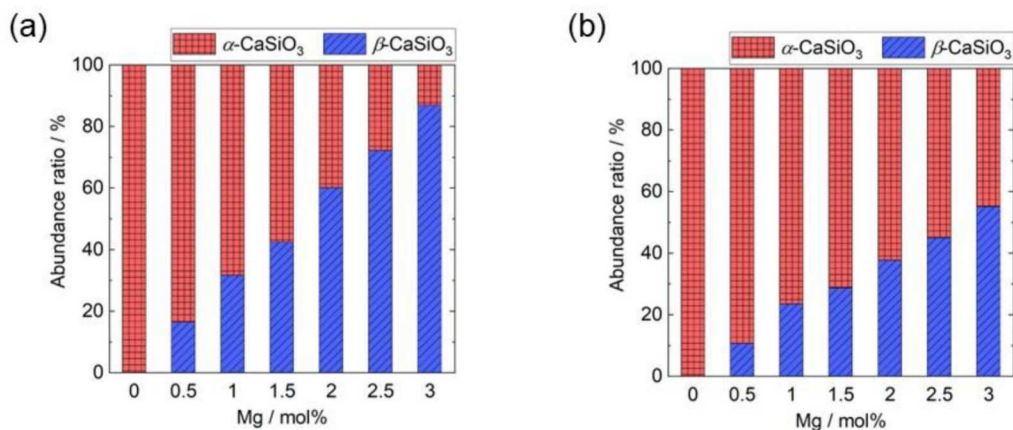


図 3-7 Mg の添加量に対するウォラストナイトの β 相と α 相の存在比率

(a) 焼成温度 1250 °C (b) 焼成温度 1300 °C

図 3-8 に 1200、1250、1300 °C で焼成したウォラストナイトの XRD パターンを重ねて表示した拡大図を示す。なお、図 3-8(a) および図 3-8(b) は、それぞれ Mg 0 mol% と 2 mol% の XRD パターンである。図 3-8(a) では、1200 °C で β 相 (図中の β で示されたピーク)、1250 °C および 1300 °C で α 相 (図中の α で示されたピーク) のみが生成している。すなわち、Mg 0 mol% のウォラストナイトにおいて、焼成温度が 1200 °C から 1250 °C に変わる過程で相転移していることがわかる。一方、図 3-8(b) では、1200 °C で同様に β 相のみが生成しているが、そのピーク位置は図 3-8(a) と比較するとわずかに右側へシフトしている。このピークシフトは、 β -CaSiO₃ において Ca²⁺ がイオン半径の小さい Mg²⁺ と元素置換して固溶していることを示唆している。そして、焼成温度が 1250 °C や 1300 °C になっても、 β 相のピークは消失することなく α 相と共存しており、焼成温度が高くなるほど β 相の回折ピークは右側へ大きくシフトする様子が確認された。すなわち、焼成温度の上昇に伴って β 相に対する Mg の固溶量が増加していることを示唆する。一方、 α 相の回折ピークを図 3-8(a) と図 3-8(b) で比較すると、Mg の添加による α 相のピーク位置の変化はなく、焼成温度が高くなってもピーク位置は変化しな

かった。これは、Mg の添加量や焼成温度に関わらず α 相には Mg がほとんど固溶しないことを示唆している。なお、同様の傾向は Mg 1 mol% と 3 mol% の XRD パターンでも確認された。

以上の結果より、Mg を添加したウォラストナイトでは β 相に優先的に Mg が固溶して $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ となり、 α 相が生成する過程で β 相に対する Mg の固溶量が増加 (x が増加) することがわかる。これは、“相変態 (phase transformation)” と呼ぶべき現象であり、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の Mg 固溶量 (x) が $\beta\text{-}\alpha$ 相変態の進行に伴って連続的に変化していることを意味する。このような Mg の固溶を確認するために、各焼成温度におけるウォラストナイトの β 相と α 相について単位格子体積を評価することにした。

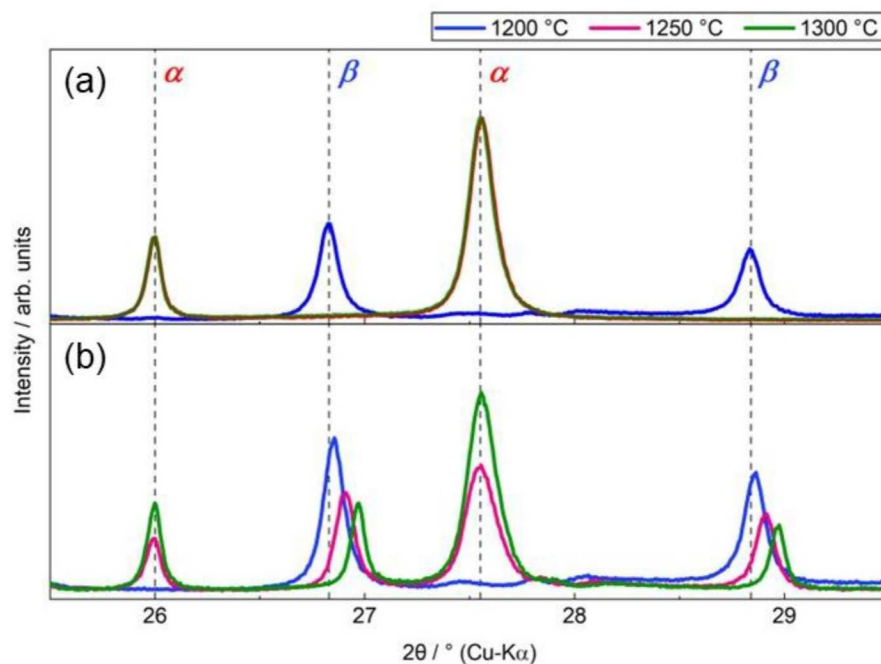


図 3-8 ウォラストナイト焼結体の XRD パターンの拡大図
(a) Mg 0 mol% (b) Mg 2 mol%

図 3-9 は、1200、1250、1300 °Cで焼成したウォラストナイトの β 相と α 相の単位格子体積 (V) を Mg の添加量に対してプロットしたものである。ここで、 β 相の単位格子体積と比較するため、 α 相の単位格子体積は四分の一の値 ($V/4$) で示している。また、 β -CaSiO₃ (PDF: 01-084-0654) および α -CaSiO₃ (PDF: 01-080-9543) の理論的に計算された単位格子体積は、それぞれ 396.960 Å³ (Z = 6)、1592.212 Å³ (Z = 24) である。

β 相の単位格子体積 (図 3-9(a)) は、1200 °Cにおいて Mg の増加に伴って 398 Å³ (Mg: 0 mol%) から 396 Å³ (Mg: 3 mol%) へ減少している。とりわけ、Mg の添加量が 0 ~ 2 mol%までは直線的に単位格子体積が減少しており、2 ~ 3 mol%では単位格子体積はほぼ一定 (396 ~ 396.5 Å³) となっている。すなわち、1200 °Cの焼成では Mg の添加量に応じて β 相に対する Mg の固容量が増加し、Mg の添加量が 2 mol%で固溶限界に達するものと考えられる。一方、焼成温度が 1250 °C と 1300 °Cになると、Mg の添加量に関わらず β 相の単位格子体積は 1250 °Cで 394 ~ 395 Å³、1300 °Cで 392 ~ 393 Å³ とほぼ一定の値となっている。これは、1250 °Cおよび 1300 °Cにおいて Mg の固容量が各焼成温度における固溶限界に達した状態であることを示唆している。一方、 α 相の単位格子体積 (図 3-9(b)) は、焼成温度や Mg の添加量に関係なくほぼ一定 (398 Å³) であり、理論的に計算された α 相の単位格子体積 ($V/4$, Z = 6) の 398.053 Å³ と近い値である。すなわち、Mg は α 相にほとんど固溶していないことを示唆している。つまり、 α 相へ固溶できなかった Mg が β 相へ固溶することに起因し、 β 相には仕込み組成以上の Mg が固溶しており、その濃度は固溶限界に達していると考えられる。

図 3-10 は 1250 °C および 1300 °C で焼成したウォラストナイトに存在する β 相の存在比率を、Mg の添加量に対してプロットしたものである。この図から、Mg の添加量に対して β 相の存在比率が比例関係にあることがわかる。ここ

で、1250 °Cおよび 1300 °Cでは Mg が固溶限界まで β 相に固溶していることから、固溶限界における β - $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の化学組成を計算することにした。

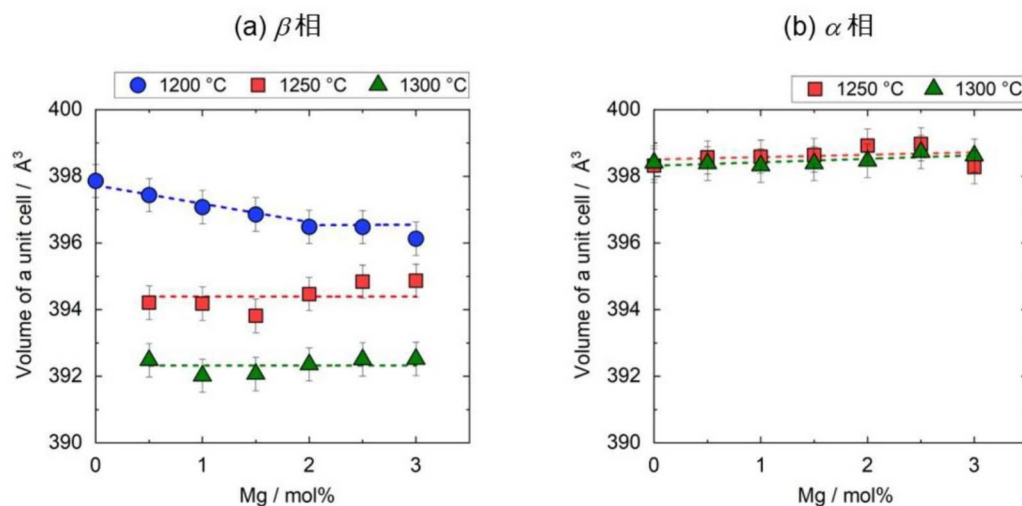


図 3-9 Mg の添加量に対する β 相と α 相の単位格子体積

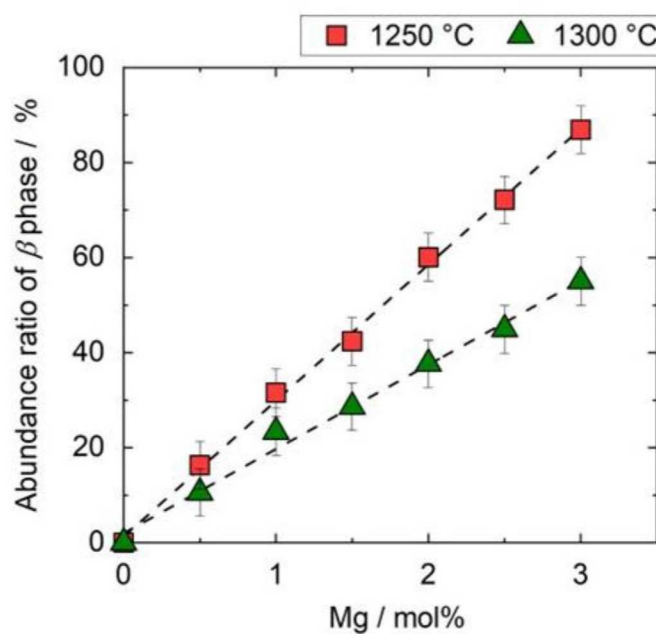


図 3-10 各焼成温度における Mg の添加量に対する β 相の存在比率

表 3-1 は 1250 °C および 1300 °Cにおける CaO、SiO₂、MgO のモル分率と β 相の理論化学組成を示したものである。ここで、CaO と SiO₂ のモル分率は各原料 (CaCO₃、SiO₂) の仕込量に対して β 相の存在比率 (図 3-10) を掛けることで算出し、MgO のモル分率は原料の Mg(OH)₂ が β 相中に 100%存在していると仮定して計算している。その結果、各焼成温度におけるモル分率の平均値は 1250 °Cで CaO が 46 mol%、SiO₂ が 51 mol%、MgO が 3 mol%、1300 °Cで CaO が 44 mol%、SiO₂ が 51 mol%、MgO が 5 mol%となった。そして、ここから算出される各焼成温度における β 相の理論化学組成は、1250 °Cで β -Ca_{0.94}Mg_{0.06}SiO₃、1300 °Cで β -Ca_{0.9}Mg_{0.1}SiO₃ となる。この化学組成は、Schairer と Bowen によって示されたウォラストナイト (CaSiO₃) – ダイオプサイド (CaMgSi₂O₆) の状態図から裏付けることができる[4]。彼らは、熔融後に急冷したガラスを既定温度で数日間加熱した際に析出した結晶相から状態図を作成しているが、この状態図で β -Ca_{1-x}Mg_xSiO₃ と CaMgSi₂O₆ の相境界から 1250 °Cと 1300 °Cにおける β -Ca_{1-x}Mg_xSiO₃ の化学組成を確認すると、各温度での化学組成は表 3-1 で示した化学組成と近い結果となっている (第 5 章に詳細を記載)。

表 3-1 各焼成温度における β 相の理論化学組成 (計算値)

(a) 1250 °Cにおける β 相の理論化学組成				(b) 1300 °Cにおける β 相の理論化学組成			
Mg 濃度 [mol%]	固溶限界の化学組成 [mol%]			Mg 濃度 [mol%]	固溶限界の化学組成 [mol%]		
	CaO	SiO ₂	MgO		CaO	SiO ₂	MgO
0.5	45.1	51.6	3.3	0.5	42.4	52.5	5.1
1.0	45.1	51.6	3.4	1.0	43.3	52.1	4.6
1.5	44.5	51.9	3.7	1.5	41.7	52.8	5.5
2.0	47.9	48.8	3.3	2.0	46.7	48.1	5.1
2.5	47.2	49.3	3.5	2.5	45.6	48.9	5.5
3.0	46.8	49.7	3.4	3.0	45.0	49.6	5.4
平均値	46	51	3	平均値	44	51	5



β -Ca_{0.94}Mg_{0.06}SiO₃



β -Ca_{0.9}Mg_{0.1}SiO₃

以上の考察から、Mg を固溶したウォラストナイト ($\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$) の相変態は次のようなメカニズムで進行していることが考えられる。

まず、1200 °Cで焼成した際に生成した $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ は、1250 ~ 1300 °CでMg を吐出して $\alpha\text{-CaSiO}_3$ へ相変態 ($x > 0$ から $x = 0$ に変化して相変態) し、吐出された Mg はまだ変化していない $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ に濃縮され (x が増加し)、それに伴って高温下でも安定して存在する。その結果、1250 ~ 1300 °Cで焼成したウォラストナイトには、低温相の $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ と高温相の $\alpha\text{-CaSiO}_3$ が共存する。

なお、図 3-11 は Mg を固溶したウォラストナイトの $\beta\text{-}\alpha$ 相変態を示した概要図である。

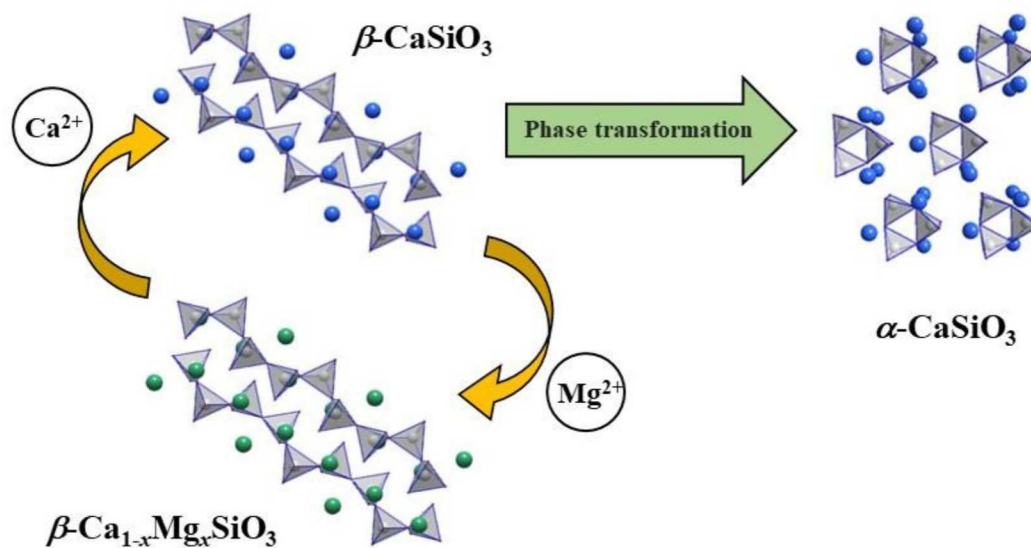


図 3-11 Mg を固溶したウォラストナイトの $\beta\text{-}\alpha$ 相変態

3.4 結論

本研究では Mg を固溶したウォラストナイト ($\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$) を作製し、これを 1250 ~ 1300 °C で焼成した際の結晶相 (β 相と α 相) の存在比率と単位格子体積を評価した。その結果、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ は 1250 ~ 1300 °C で Mg を吐出して $\alpha\text{-CaSiO}_3$ へ相転移し、吐出された Mg は相変態していない $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ に固溶限界まで濃縮されることで安定化するメカニズムであることを解明した。この相変態により、1250 ~ 1300 °C で焼成したウォラストナイトには、低温相の $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ と高温相の $\alpha\text{-CaSiO}_3$ が共存し、固溶限界における低温相の化学組成は 1250 °C で $\beta\text{-Ca}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_3$ 、1300 °C で $\beta\text{-Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{SiO}_3$ と見積もることができた。また、Mg は $\alpha\text{-CaSiO}_3$ にほとんど溶解しないため、Mg が $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の結晶格子から外に拡散することによって $\beta\alpha$ 相変態の速度を低下させると考えられる。

—第3章— 参考文献

- [1] G. M. Azarov, E. V. Maiorova, M. A. Oborina and A. V. Belyakov, *Glass Ceram.* 52, 237 (1995).
- [2] K. Kubo, K. Mizuno, G. Yamaguchi and H. Hayashi, *J. Ceram. Assoc. Jpn.* 82, 569 (1974).
- [3] H. Yang and C. T. Prewitt, *Am. Mineral.* 84, 929 (1999).
- [4] J. F. Schairer and N. L. Bowen, *Am. J. Sci.* 240, 725 (1942).
- [5] L. Mei, J. Yin, Y. Xia, D. Yao, H. Liang, K. Zuo and Y. Zeng, *Ceram. Int.* 46, 25970 (2020).
- [6] C. Vakifahmetoglu, *Ceram. Int.* 40, 11925 (2014).
- [7] L. H. Long, L. D. Chen and J. Chang, *Ceram. Int.* 32, 457 (2006).
- [8] T. Endo, S. Sugiura, M. Sakamaki, H. Takizawa and M. Shimada, *J. Mater. Sci.* 29, 1501 (1994).
- [9] H. Ismal, M. N. Z. Zakari, A. Ahmad and H. Mohamad, *Ceram. Int.* 49, 14166 (2023).
- [10] X. Wan, A. Hu, M. Li, C. Chang and D. Mao, *Mater. Charact.* 59, 256 (2008).
- [11] N. Hosoya and H. Fujimori, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 8, 522 (2024).
- [12] K. Yanagisawa, Q. Feng and N. Yamasaki, *J. Mater. Sci. Lett.* 16, 889 (1997).
- [13] K. Kunugiza, K. Tsukiyama, S. Teramura, S. Yuda, N. Isu, T. Shoji and H. Takahashi, *Gypsum Lime* 216, 288 (1988).
- [14] J. Xie, X. Yang, H. Shao, J. Ye, Y. He, J. Fu, C. Gao and Z. Gou, *J. Mech. Behav. Biomed.* 54, 60 (2016).

- [15] J. Xie, H. Shao, D. He, X. Yang, C. Yao, J. Ye, Y. He, J. Fu and Z. Gou, *MRS Commun.* 5, 631 (2015).
- [16] X. Li and J. Chang, *Chem. Lett.* 33, 1458 (2004).
- [17] J. X. Chan, J. F. Wong, A. Hassan, N. K. Shrivastava and Z. Mohamad, *Ceram. Int.* 46, 22624 (2020).
- [18] S. Hayashi and H. Toraya, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 107, 249 (1999).
- [19] H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* 50, 820 (2017).
- [20] H. Toraya, *Powder Diffr.* 36, 159 (2021).
- [21] L. S. Dent and H. F. W. Taylor, *Acta Crystallogr.* 9, 1002 (1956).
- [22] H. Wu, J. Yang, H. W. Ma and M. W. Wang, *Integr. Ferroelectr.* 146, 144 (2013).

～ 第 4 章 ～

マグネシア安定化ウォラストナイト
と相転移エンタルピー

4.1 緒言

ウォラストナイト (CaSiO_3) は、樹脂や塗料のフィラーなど製品品質の向上に寄与するセラミックス材料として産業的に利用されているケイ酸カルシウム化合物である[1]。さらに、最近では Mg を添加したウォラストナイトが特有の機械特性や生体適合性を示すことから、バイオセラミックスとして応用するための研究が行われてきている[2-6]。しかしながら、既定量の Mg を固溶したウォラストナイトを単相で合成することはそれほど容易ではない。これは、ウォラストナイトが約 1200 °Cにおいて低温相 (β 相: $\beta\text{-CaSiO}_3$) から高温相 (α 相: $\alpha\text{-CaSiO}_3$) へと相転移を起こすためである[7, 8]。実際、第3章の研究では微量の Mg を固溶したウォラストナイトを 1300 °Cで焼成すると、 β - α 相変態によって最終的に $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ と $\alpha\text{-CaSiO}_3$ の結晶相が共存することを報告した[9,10]。これは、焼成過程で Mg の拡散が生じる際に、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ためである。また、過剰に Mg を添加した場合には、ダイオプサイド ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) やオケルマナイト ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) などの異なる化合物の結晶相が生成することも明らかになっている[11-14]。

本研究では、Mg を固溶したウォラストナイトの相転移エンタルピーを定量評価し、 β - α 相変態に対する熱的挙動について考察を行った。そして、焼成プロセスの改善により高温領域でのウォラストナイトの β - α 相変態を抑制することで、1300 °Cでも低温相 ($\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$) として安定化した「マグネシア安定化ウォラストナイト (Magnesia-Stabilized β -Wollastonite; MSW)」を単相で合成することに成功した。

本研究で合成した MSW は高温焼成によって β 相のまま焼結を促進できる可能性があるため、機械的強度に優れたバイオセラミックスとして、様々な応用研究で活用することが期待される[15-19]。

4.2 実験方法

4.2.1 前駆体の水熱合成

第 3 章の 3.2.1 で記載した方法で前駆体となるゾノトライトの水熱合成を行った[20-23]。反応の試薬には炭酸カルシウム（含量 99.5% CaCO_3 ：富士フィルム和光純薬社製）、二酸化ケイ素（含量 99.9% SiO_2 石英 4 μm ：高純度化学社製）、水酸化マグネシウム（含量 95.0% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ：富士フィルム和光純薬社製）を用いた。水熱反応を開始する前に、 CaCO_3 を 1000 °C で 3 時間焼成して酸化カルシウム（ CaO ）とし、すぐに SiO_2 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ をモル比が $(\text{Ca} + \text{Mg}) / \text{Si} = 1$ となるように Mg を 0 ~ 5 mol% の範囲で混合した。この混合粉末 20 g に、窒素ガスでバブリングした超純水を 80 g 加えてテフロン製の内筒容器に入れ、さらに内筒容器をステンレス製の耐圧容器（外筒容器）に入れて密閉し、210 °C で 20 時間の水熱反応を行った。なお、水熱反応に用いた内筒容器の容量は 200 mL であり、水熱反応中は外筒容器を 20 rpm で回転させながら内容物を攪拌した。そして、反応後に室温まで冷却して取り出した反応物（容器内で膨張した状態で存在し、残渣液は存在しなかった）は、100 °C で 12 時間の乾燥した後乳鉢で粉砕処理を行ってゾノトライト粉末を合成した。

4.2.2 マグネシア安定化ウォラストナイトの合成

前項 4.2.1 で作製した前駆体（ゾノトライト）を二段階焼成することで、マグネシア安定化ウォラストナイト（MSW）を合成した。まず、ゾノトライト粉末（5.4 g）をグラファイトダイに充填し、8 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ の圧力で加圧成形してペレット状の成形体（ $\phi 40 \times 5 \text{ mm}$ ）を作製した。このペレットを小型電気炉（AS ONE 社製 RMF-100）にて、25 ~ 1000 °C を 8.3 °C/min、1000 ~ 1200 °C を 1.7 °C/min の昇温速度で加熱し、1200 °C で 3 時間の焼成を行った（第一段階の

焼成)。焼成後は放冷してペレットを室温まで冷却したが、その際の冷却速度は 1200 ~ 1150 °C が 40 °C/min、1150 ~ 1100 °C が 25 °C/min、1100 ~ 1000 °C が 15 °C/min、1000 ~ 800 °C が 10 °C/min の平均速度であった。なお、800 °C 以下では、数時間かけて室温まで徐冷した。次に、冷却後のペレットを粉砕して再び同様の方法でペレット化し、前述の昇温条件にて 1200 °C で 3 時間の再焼成を行った。焼成後は同様の冷却条件で冷却し、ペレットを再度粉砕することで $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ 粉末を得た。

第一段階の焼成過程で得られた $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ 粉末 (0.8 g) をグラファイトダイに充填し、 $32 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ の圧力で加圧成形することにより、ペレット状の成形体 ($\phi 20 \times 2 \text{ mm}$) を作製し、小型電気炉 (AS ONE 社製 ROP-001H) を用いて焼成した。焼成条件は 25 ~ 1000 °C を 10 °C/min、1000 ~ 1200 °C を 3.3 °C/min、1200 ~ 1250 °C を 0.5 °C/min で加熱した後に 1250 °C で 1 時間保持し、1250 ~ 1300 °C を 0.5 °C/min で加熱し、最終的に 1300 °C で 1 時間の焼成を行った (第二段階の焼成)。焼成後は放冷してペレットを室温まで冷却したが、その際の冷却速度は 1300 ~ 1200 °C が 50 °C/min、1200 ~ 1100 °C が 35 °C/min、1100 ~ 1000 °C が 25 °C/min、1000 ~ 800 °C が 15 °C/min の平均速度であった。また、800 °C 以下では数時間かけて室温まで徐冷した。冷却後、ペレットを粉砕して MSW の粉末を得た。

ここで、第一段階および第二段階の焼成過程において、炉内温度の測定には熱電対を使用し、試料近傍温度の測定は共通熱履歴センサー (JFCC 製 Referthermo) を使用した。これらの温度測定により、炉内の温度分布が $\pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内であることを確認した。また、本論文中的結果や考察に記載されている温度は、全て炉内温度である。

なお、図 4-1 にマグネシア安定化ウォラストナイト (MSW) の作製手順と評

価方法（キャラクターゼーション）について概要を示す。

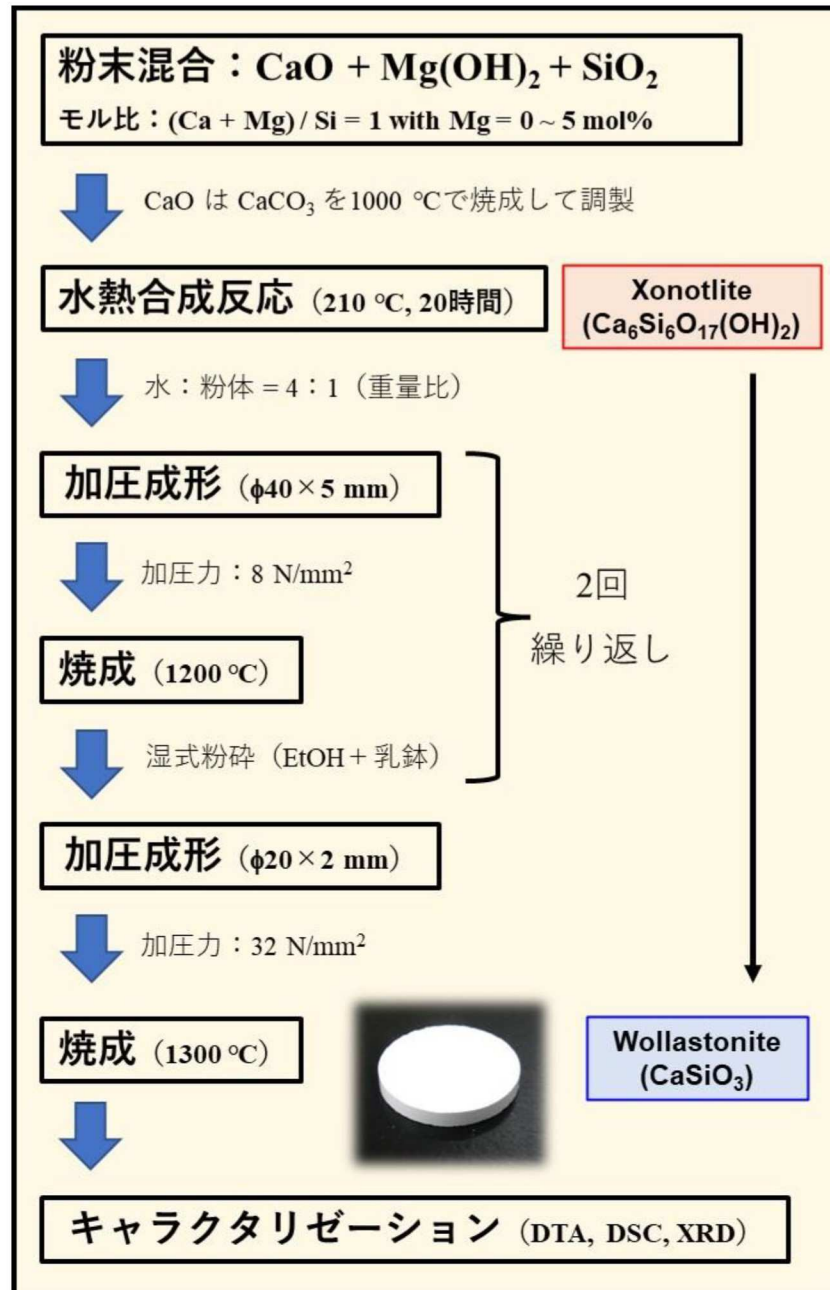


図 4-1 マグネシア安定化ウォラストナイトの作製手順と評価方法

4.2.3 DTA 分析

第一段階の焼成（1200 °C）を行った $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ ($x = 0.00 \sim 0.08$) について示差熱分析（DTA : Differential Thermal Analysis）を行い、 β - α 相変態に伴う吸熱ピークを観測した。DTA 測定には Rigaku 社製 TG8120 を用い、白金パンに 20 mg の測定試料を入れて空气中で室温から 1350 °Cまで、20 °C/min の昇温速度で加熱した。

4.2.4 DSC 分析

示差走査熱量計（DSC : Differential Scanning Calorimetry）を用いて $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ ($x = 0.00 \sim 0.06$) の β - α 相変態に伴う吸熱量の測定を行った。測定には熱流束型の高温 DSC（Rigaku 社製 DSC8271）を用い、第 3 章の 3.2.1 で水熱合成したゾノトライト粉末を 1100 °Cで 3 時間の焼成を行った試料 20 mg を白金パンに充填し、20 °C/min の昇温速度で測定を行った。なお、測定中は窒素ガスを 100 mL/min で流した。ここで、DSC 測定に 1100 °Cで焼成した試料を用いたのは、 β - α 相変態に伴う全熱量を測定するためである。これは、1200 °Cで第一段階の焼成を行った $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ において、一部の試料 ($x = 0.00$ と 0.02) で部分的に α 相が生じていることが確認されたためである（図 4-4(a)の XRD パターンを参照）。

4.2.5 結晶相解析

第一段階（1200 °C）および第二段階（1300 °C）の焼成を行ったウォラストナイトの結晶相（ β 相・ α 相）は、粉末 X 線回折（XRD ; Rigaku 社製 SmartLab 9kW）パターンから決定した。結晶相の帰属は、ICDD PDF-2 の結晶構造データベースを検索して行った。ウォラストナイトの XRD パターンについては、虎

谷氏が開発した直接導出法（DD 法）による全粉末パターンフィッティング（WPPF）を用いて定量的な相分析を行った[24-26]。さらに、WPPF による格子定数の精密化により、 β 相と α 相の単位格子体積も評価した。

4.3 結果と考察

図 4-2 に、1200 °C で焼成（第一段階焼成）した $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の DTA 曲線を示す。 $x = 0.00$ 、0.02、0.04 および 0.06 の組成において、1250 ~ 1300 °C の範囲で吸熱ピークが確認された。これらの結果は、同温度域における XRD パターンで観測された $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の相変態の挙動と良く一致している[10]。したがって、これらの吸熱ピークは、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ から $\alpha\text{-CaSiO}_3$ への相変態に起因するものと考えられる。一方、 $x = 0.08$ の組成では、吸熱ピークはほとんど確認されず、 $x = 0.08$ において $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の相変態が生じていないことを示唆する結果となっている。

図 4-3 に、1100 °C で焼成した $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の DSC 曲線を示す。 $x = 0.00$ 、0.02、0.04 および 0.06 の組成において、1250 ~ 1300 °C の範囲で吸熱ピークが確認された。また、 x が増加するにつれて吸熱ピークが高温側へシフトするのは、 $x = 0.00$ から 0.06 に変化することに伴い、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ 中の Mg が外部へ拡散していることが影響していると考えられる。このプロセスの詳細は本論文の第 3 章で記載した通りである。すなわち、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ から $\alpha\text{-CaSiO}_3$ への相変態が生じる際には、Mg が $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ から吐出される必要があり、Mg が結晶格子から外部へ拡散することで相変態の速度が低下する。また、Mg のモル分率が $x = 0.00$ から 0.06 へ増加することに伴って、DSC のピーク面積は減少する傾向が認められた。このピーク面積の減少は、相変態に伴う熱量（ Q ）の低下を意味するものであるが、これは x の増加に伴って $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ から α

CaSiO_3 へ相変態する割合が減少しているに関係している。実際、同様の傾向は前述の DTA 測定でも確認されており、 $x = 0.08$ では吸熱ピークがほぼ消失したことからも裏付けることができる。

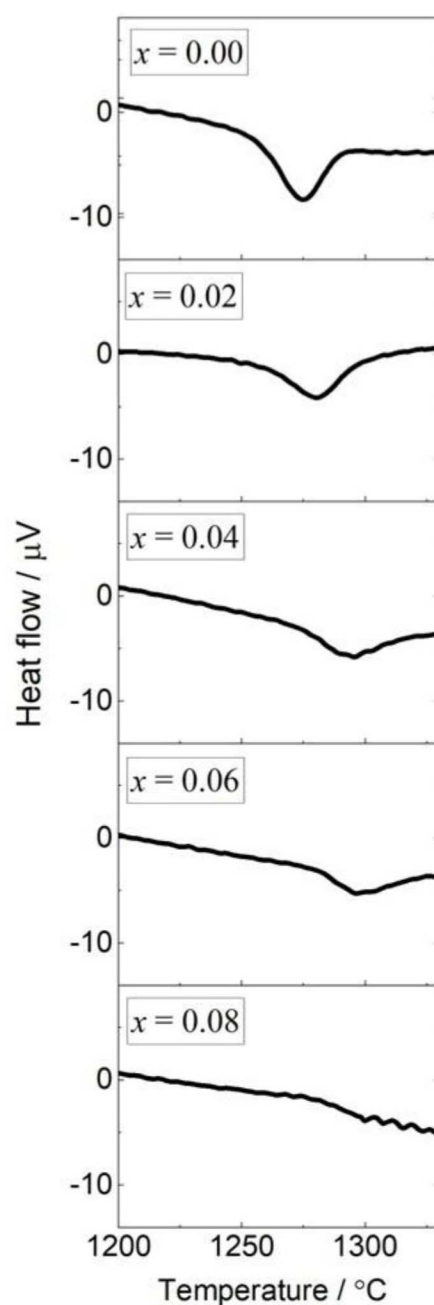


図 4-2 1200 °Cで焼成した $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の DTA 曲線

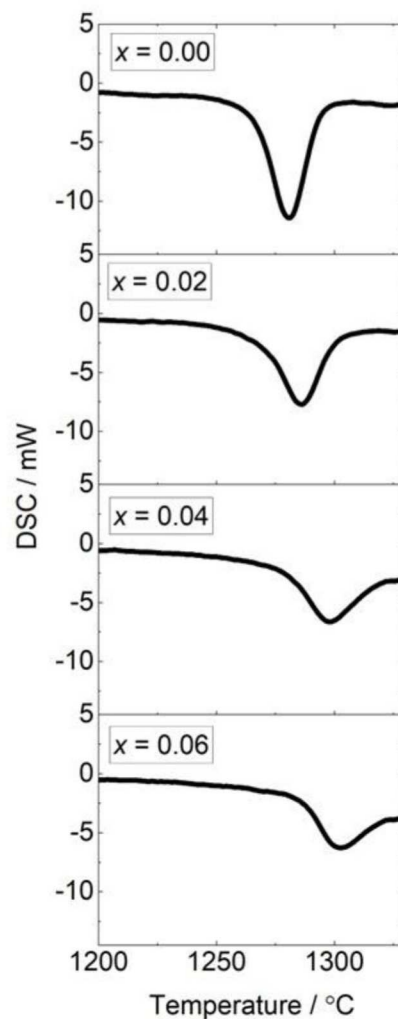


図 4-3 1100 °Cで焼成した $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の DSC 曲線

表 4-1 に、 $x = 0.00$ 、 0.02 、 0.04 および 0.06 の組成に対する $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の DSC 曲線のピーク面積から算出された熱量 (Q) を示す。ここで、 x が増加すると熱量 Q は減少する傾向を示しており、 x が増加することで $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ が安定化し、 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ へ相変態する割合 (phase transformation ratio; PTR) が低下することに対応している。なお、この PTR は第 3 章の図 3-7 (XRD パターン) における α 相の生成比率から求めることができ、各組成 ($x = 0.00 \sim 0.06$) における相転移エンタルピー (ΔH) は、 Q を PTR で除することにより算出され

る。その結果、各 ΔH は 25.0 ± 1.2 J/g でほぼ一定となり、ウォラストナイトの相転移エンタルピーを実験的に求めることができた。なお、 ΔH の誤差 ($\pm 5\%$) は主に PTR の誤差に由来するものと考えられる。

表 4-1 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の相転移エンタルピー

x	Q [J/g]	PTR* [%]	$\Delta H (= Q/\text{PTR})$ [J/g]
0.00	25.0	100.0	25.0
0.02	20.1	76.6	26.1
0.04	14.9	62.4	23.9
0.06	10.7	45.0	23.8

*PTR) β 相から α 相に相変態する割合 (phase transformation ratio)

図 4-4 に、(a) 第一段階焼成 (1200 °C) と (b) 第二段階焼成 (1300 °C) を行った $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の XRD パターンを示す。ここで、図中の $x = 0.00$ 、0.02、0.04、0.06、0.08 および 0.10 は Mg のモル分率であり、 β および α の表示は、それぞれ β 相および α 相の結晶相を示している。

図 4-4 の XRD パターンにおいて特筆すべき点は、 x の増加に伴って、 β 相のピーク強度が α 相のピーク強度よりも相対的に大きくなることである。そして、第一段階焼成を行った試料では $x = 0.00$ と 0.02 では β 相と α 相が共存し、 $x = 0.04 \sim 0.10$ では α 相が消失している。一方、第二段階焼成を行った試料では $x = 0.00 \sim 0.06$ で β 相と α 相が共存し、 $x = 0.08 \sim 0.10$ において α 相が消失している。これは DTA の測定結果において $x = 0.00 \sim 0.06$ で β - α 相変態に伴う吸熱ピークが観測され、 $x = 0.08$ で吸熱ピークが観測されなかったことに対応している。

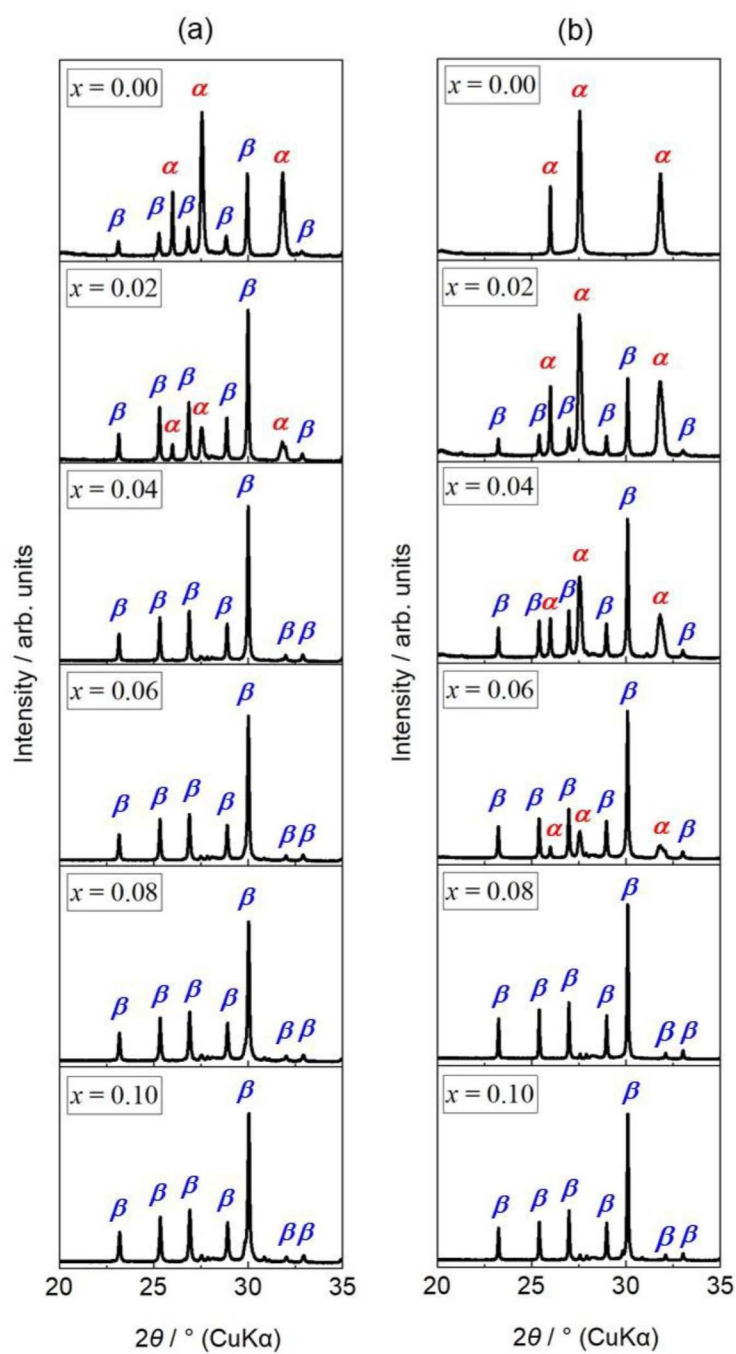


図 4-4 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の XRD パターン

(a) 第一段階の焼成 : 1200 °C (b) 第二段階の焼成 : 1300 °C

図 4-5 に、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の XRD パターンの一部 ($2\theta = 30.5 \sim 33.5^\circ$) を拡大した図を示す。図 4-5(a)および(b)は、それぞれ第一段階 (1200 °C) と第二段階 (1300 °C) で焼成された $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の XRD パターンであり、 $x = 0.06, 0.08, 0.09$ および 0.10 は Mg のモル分率である。また、図中の β 、 α 、Di および Ak の表示は、それぞれ $\beta\text{-CaSiO}_3$ 、 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の結晶相を示している。

第一段階における 1200 °C の焼成では、主相の β 相に加えて、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の結晶相が $x = 0.06, 0.08, 0.09$ および 0.10 において検出された。これらの結果は、 β 相への Mg の固溶が飽和した後、過剰な Mg が $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ として保持されることを示唆する。

一方、第二段階における 1300 °C の焼成では、 $x = 0.06$ において $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ のピークが消失して α 相が出現した。これは、1300 °C で β 相が全て安定化するために必要な Mg が不足していたことを示している。対照的に、 $x = 0.08, 0.09$ および 0.10 の組成では α 相の生成は観察されず、十分な Mg が存在することで 1300 °C でも β 相が安定化されていることが示された。さらに、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ のピークが $x = 0.09$ および 0.10 において明瞭に確認されたが、 $x = 0.08$ ではほとんど認められなかった。これは、1300 °C における β 相への Mg の固溶限界が 8 mol% ($x = 0.08$) であることを直接的に示す証拠であり、 $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ の形成を意味する。そして、 $x = 0.09$ および 0.10 では過剰な Mg が $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ として保持されていることを意味する。

なお、1300 °C における β 相の固溶限界が 8 mol% であることは、Schairer および Bowen によって示された $\text{CaSiO}_3\text{--CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系の状態図からも確認することができる[8]。

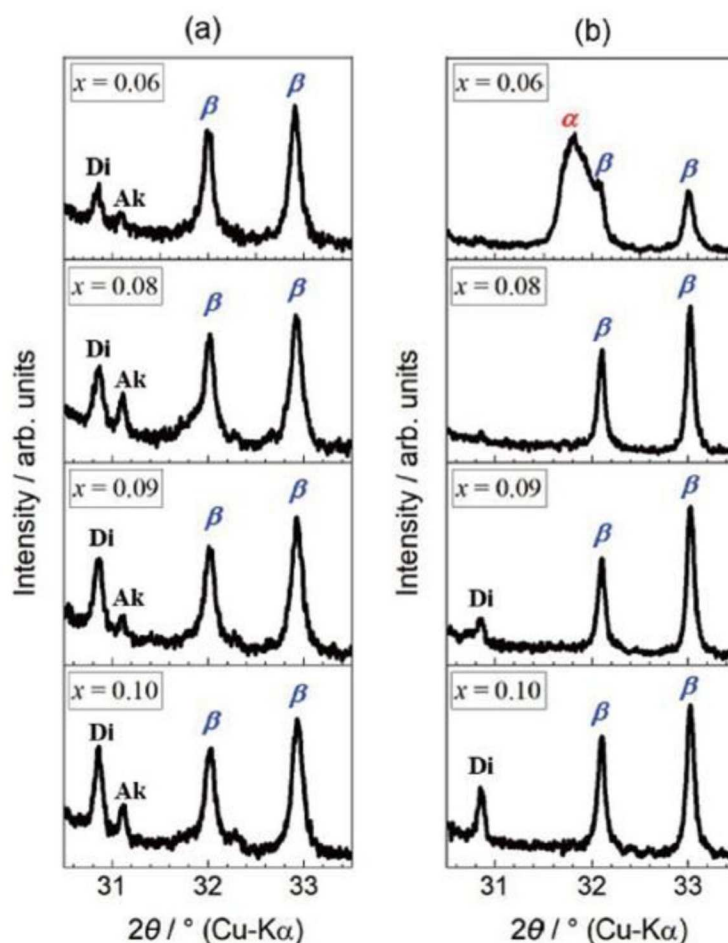


図 4-5 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の XRD パターン (拡大図)

(a) 第一段階の焼成 : 1200 °C (b) 第二段階の焼成 : 1300 °C

図 4-6 に、1200 °C (第一段階) および 1300 °C (第二段階) で焼成された $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ における β 相および α 相の単位格子体積 (V) を、Mg のモル分率 ($x = 0.00 \sim 0.10$) に対してプロットしたものを示す。ここで、 β 相の単位格子体積と比較するために、 α 相の単位格子体積は四分の一の値 ($V/4$) をプロットしている。なお、理論的な単位格子体積は、 $\beta\text{-CaSiO}_3$ が $V = 396.960 \text{ \AA}^3$ ($Z = 6$)、 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ が $V/4 = 398.053 \text{ \AA}^3$ ($Z/4 = 6$) である。

図 4-6 に示すように、1200 °C においては、 β 相の単位格子体積は $x = 0.00 \sim$

0.04 で $398 \text{ \AA}^3$ から $396 \text{ \AA}^3$ へと減少し、 $x = 0.04 \sim 0.10$ でほぼ一定 ($395 \text{ \AA}^3$) となる。したがって、 1200°C において β 相に固溶する Mg の固溶限界は $x = 0.04$ であると考えられる。一方、 1300°C における β 相の単位格子体積は $392 \text{ \AA}^3$ 付近で一定となり、理論値 ($396.960 \text{ \AA}^3$) よりも大幅に縮小している。すなわち、Mg の固溶量が固溶限界に達していることを示唆しており、図 4-2 や図 4-5 の結果から Mg の固溶限界は $x = 0.08$ であると考えられ、その化学組成は $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ と定めることができる。一方、 1300°C における $\alpha\text{-CaSiO}_3$ の単位格子体積は Mg 濃度に関わらず $398 \text{ \AA}^3$ でほぼ一定であり、理論値 ($398.053 \text{ \AA}^3$) とほぼ一致している。すなわち、第 3 章でも述べたように $\alpha\text{-CaSiO}_3$ には Mg はほとんど固溶しないといえる。

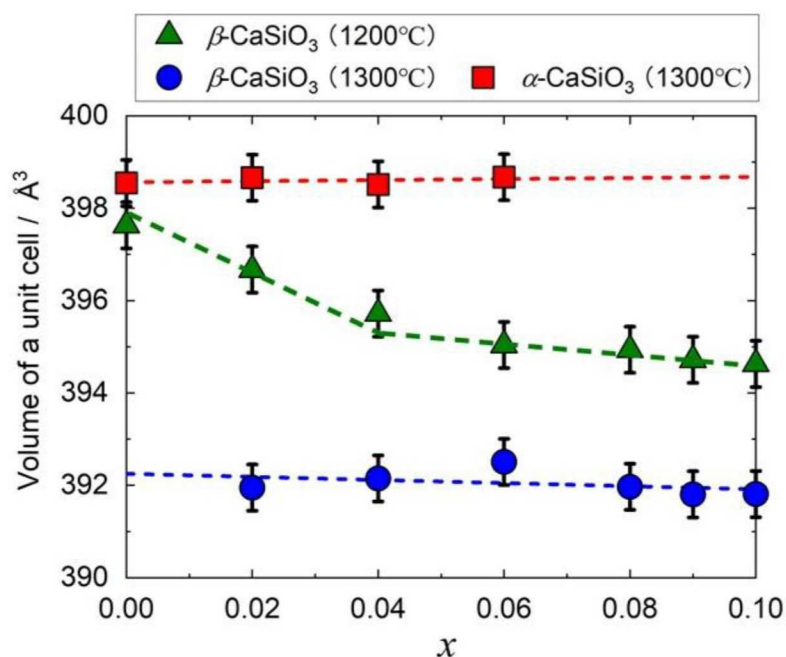


図 4-6 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ における $\beta\text{-CaSiO}_3$ および $\alpha\text{-CaSiO}_3$ の単位格子体積

図 4-7 に、 1300°C で焼成した $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ に含まれる $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ の存在比率 (β 相として存在する比率) を DD 法で解析した結果を示す。図 4-7

に示すように、DD 法で求めた β - $\text{Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ の存在比率（青色プロット）は直線（破線）に従って増加している。この直線の Mg 固溶量（ x ）に対する傾きは 12.5 となり、理論的に算出した β - $\text{Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ の存在比率は $12.5x \times 100\%$ として求められる。したがって、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ ($x = 0.00 \sim 0.08$) の 1200 °C から 1300 °C への第二段階での焼成反応は、以下の化学反応式(1)として表すことが可能である。



上記の反応式(1)で重要な点は、1200 °C から 1300 °C までを 0.5 °C/min の昇温速度で加熱し、1250 °C で 1 時間保持することである。これは、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ から $\beta\text{-CaSiO}_3$ への Mg の拡散を促進するために必要なプロセスである。実際、第二段階の焼成において 1200 °C から 1300 °C まで昇温速度を上げて加熱した場合や、1250 °C での 1 時間保持を省略した場合には、XRD パターンで α 相の生成が確認されている（第 5 章に詳細を記載）。

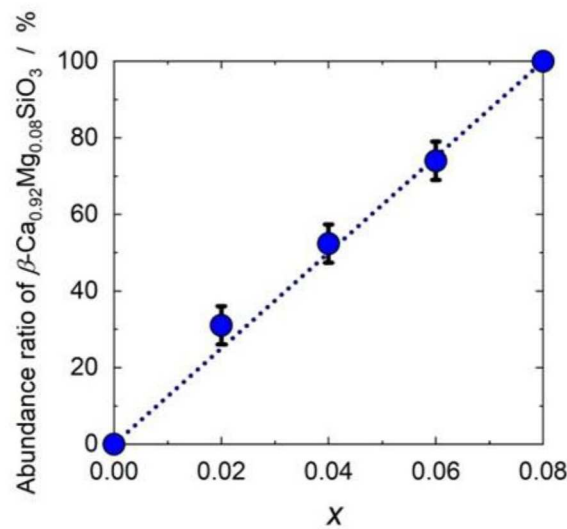


図 4-7 1300 °C で焼成した $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ に含まれる $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ の存在比率

● : 実験値 (WPPF 法) 破線 : 反応式(1)の理論値 ($12.5x \times 100\%$)

4.4 結論

本研究では、高温領域におけるウォラストナイトの相変態を抑制することにより、 $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ を単相で合成することに成功した。 Mg は α 相にはほとんど固溶しないため、最も重要な焼成プロセスは、 $\beta\alpha$ 相変態を生じることなく、 Mg を拡散して β 相に固溶させることである。この目的を達成するために、本章では二段階焼成を実施した。第一段階は $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で焼成を行い、 Mg を可能な限り拡散して $\beta\text{-CaSiO}_3$ に固溶させ、 $\beta\text{-CaSiO}_3$ に固溶しなかった余剰の Mg は $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ として蓄積させた。第二段階は $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温しつつ、その過程において $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 1 時間の保持を行うことで、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ から $\beta\text{-CaSiO}_3$ への Mg の拡散と固溶を促進した。そして、この焼成プロセスによって単相の $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ が得られた。

$\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ は、 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ までの高温においても $\beta\alpha$ 相変態を示さないことから、“マグネシア安定化ウォラストナイト (Magnesia-Stabilized Wollastonite; MSW)” と命名することができる。類似のセラミックス材料として広く知られているのがイットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized Zirconia; YSZ) である。YSZ は、イットリアの添加によって高温相を低温領域で安定化させたジルコニアであるのに対し、MSW は、マグネシアの添加によって低温相を高温領域で安定化させたウォラストナイトである。

—第4章— 参考文献

- [1] G. M. Azarov, E. V. Maiorova, M. A. Oborina, and A. V. Belyakov, *Glass and Ceramics*, 52, 237-240 (1995).
- [2] J. Xie, X. Yang, H. Shao, J. Ye, Y. He, J. Fu, C. Gao, and Z. Gou, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 54, 60-71 (2016).
- [3] J. Xie, H. Shao, D. He, X. Yang, C. Yao, J. Ye, Y. He, J. Fu, Z. Gou, *MRS Commun.*, 5, 631-639 (2015).
- [4] S. W. Jang and E. S. Kim, *Mater. Res. Bull.*, 67, 239-244 (2015).
- [5] H. Sun, Q. Zhang, H. Yang, J. Zou, *Mater. Sci. Eng. B*, 138, 46-50 (2007).
- [6] X. Zhao, M. Wang, Q. Zhang, H. Yang, *Key Eng. Mater.*, 602-603, 748-751 (2014).
- [7] H. Yang, C. T. Prewitt, *American Mineralogist*, 84, 929-932 (1999).
- [8] J. F. Schairer and N. L. Bowen, *Am. J. Sci.*, 240, 725-742 (1942).
- [9] A. Fares, S. Zouai, H. Moualkia, F. Guerfa, A. Harabi, *Ceram. Int.*, 51, 21890-21899 (2025)
- [10] N. Hosoya and H. Fujimori, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 133, 145-149 (2025).
- [11] P. Alizadeh, V. K. Marghussian, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 765-773 (2000).
- [12] S. A. M. Abdel-Hameed, A. A. El-kheshen, *Ceram. Int.*, 29, 265-269 (2003).
- [13] E. Bernardo, J-F. Carlotti, P. M. Dias, L. Fiocco, P. Colombo, L. Treccani, U. Hess, K. Rezwan, *Ceram. Int.*, 40, 1029-1035 (2014).
- [14] F. Tavangarian, C. A. Zolko, A. Fahami, A. Forghani, D. Hayes, *Ceram. Int.*, 45, 7871-7877 (2019).
- [15] M. Sun, A. Liu, H. Shao, X. Yang, C. Ma, S. Yan, Y. Liu, Y. He, Z. Gou,

- Sci. Rep.*, 6, 34029 (2016).
- [16] X. Yu, T. Zhao, Y. Qi, J. Luo, J. Fang, X. Yang, X. Liu, T. Xu, Q. Yang, Z. Gou, X. Dai, *Sci. Rep.*, 8, 17911 (2018).
- [17] H. Shao, Z. Jing, P. Xia, T. Zhang, Z. Nian, W. Liu, J. Zhu, Y. Gong, R. Zhou, Y. He, Q. Yao, *Mater Des.*, 225, 111464 (2023).
- [18] H. Elsayed, P. Colombo, E. Bernardo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37, 4187-4195 (2017).
- [19] J. Schmidt, H. Elsayed, E. Bernardo, P. Colombo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 38, 4580-4584 (2018).
- [20] K. Yanagisawa, Q. Feng, N. Yamasaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16, 889-891 (1997).
- [21] K. Kunugiza, K. Tsukiyama, S. Teramura, S. Yuda, N. Isu, T. Shoji, H. Takahashi, *Gypsum & Lime*, 216, 288-294 (1988).
- [22] X. Li, J. Chang, *Chem. Lett.*, 33, 1458-1459 (2004).
- [23] J. X. Chan, J. F. Wong, A. Hassan, N. K. Shrivastava, Z. Mohamad, *Ceram. Int.*, 46, 22624-22634 (2020).
- [24] S. Hayashi, H. Toraya, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107, 249-257 (1999).
- [25] H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.*, 50, 820-829 (2017).
- [26] H. Toraya, *Powder Diffr.*, 36, 159-168 (2021).
- [27] N. Hosoya and H. Fujimori, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 132, 522-527 (2024).

～ 第 5 章 ～

総括と展望

5.1 研究の総括

本論文は、鉍物資源のウォラストナイトを高機能セラミックス材料として活用するため、ウォラストナイトに既定量のマグネシウム (Mg) を固溶させることで高温領域における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; MSW) の開発に至るまでの研究成果をまとめたものである。

本論文は全 5 章で構成されており、各章の内容を以下に総括する。

第 1 章は序論であり、鉍物資源の 1 つであるウォラストナイト (wollastonite) 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概説した。特に、天然鉍石のウォラストナイトには微量元素として Al、Fe、Mg が含まれていることや、ウォラストナイトが 1125 °C で低温安定相 (β -CaSiO₃) から高温安定相 (α -CaSiO₃) に相転移することを説明し、本研究を実施することになった研究背景と本研究の学術的な意義について言及した。

第 2 章では、ウォラストナイトの原料産地によってセラミックス多孔体の焼結挙動が変動する要因を解明するため、ウォラストナイトに含まれる微量元素 (Mg、Al、Fe) が物性に及ぼす影響を考察した。その結果、ウォラストナイトに少なくとも 0.5 mol% の Mg が微量元素として含まれる場合、1200 ~ 1300 °C の温度領域でウォラストナイトの相転移温度が高温側へシフトすることで、ウォラストナイトの焼結挙動に影響を及ぼし、セラミックス多孔体の密度や細孔径の大きさが変化することを明らかにした。

第 3 章では、Mg を固溶したウォラストナイトの相変態メカニズムを解明するため、ウォラストナイトの結晶相について定量的な考察を行った。特に、既

定量の Mg を固溶したウォラストナイト ($\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$) を 1250 ~ 1300 °C で焼成した際の β 相と α 相の生成比率を解析し、Mg 濃度と焼成温度に対する β 相の単位格子体積の変化について考察を行った。その結果、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ は Mg を吐出して $\alpha\text{-CaSiO}_3$ 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、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ が高温領域で安定化するメカニズムであることを明らかにした。

第 4 章では、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) の合成を行った。第 3 章にて、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の相変態メカニズムが解明されたことにより、相変態を抑制しながら固溶限界まで Mg を $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ に濃縮することで、高温でも安定化された低温相 ($\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$) である MSW が合成できると考えられる。そこで、ウォラストナイトの焼成温度と昇温速度の制御を行った二段階の焼成プロセスで単相の MSW を合成し、その生成反応を解明するとともに MSW の化学組成が $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ であることを明らかにした。

第 5 章は総括であり、各章の研究成果から総合的な考察を行った。

以下では、第 2 章から第 4 章の個別の研究では十分に考察できなかった部分で、本論文の全体を通じて明らかになった内容について考察する。

5.2 総合考察

5.2.1 微量元素の間接的な影響

第 2 章では、天然鉍石のウォラストナイトに含まれる微量元素の Mg が相変態に関与し、他の微量元素 (Al と Fe) は直接的に関与しないことを述べた。そして、第 3 章では Al と Fe の影響を排除した条件で Mg がウォラストナイトの相変態に与える影響を考察した。ここでは、第 2 章と第 3 章の結果を比較し、

微量元素の Al と Fe がウォラストナイトの相変態に“間接的な影響”を与えている可能性について言及する。

図 5・1 に 1300 °C で焼成した合成ウォラストナイト ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$: $x = 0$ および 0.005) とメキシコ産ウォラストナイト (WO-MEX) の XRD パターンを示す。 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ では $x=0$ で α 相のみが生成し、 $x=0.005$ で α 相と β 相が共存している。しかし、Mg を固溶する WO-MEX では α 相のみが生成して β 相は確認されなかった。ここで、WO-MEX において β 相が確認されなかった理由として、Mg の次に含有量が多い Al の影響が考えられる。マグネシア (MgO) はアルミナ (Al_2O_3) と焼成過程で化合物としてスピネル (MgAl_2O_4) を形成する可能性がある。実際、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の状態図において MgAl_2O_4 の生成が示唆される[1]。したがって、WO-MEX ではウォラストナイトが相変態する際に Mg を吐出し、この Mg が $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ に濃縮して固溶する前に微量元素の Al と反応したことで MgAl_2O_4 が生成し、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ が生成しなかったと考えられる。なお、残念ながら XRD パターンでは MgAl_2O_4 の生成は観測できなかった。これは生成した結晶相が微量であるため検出が困難であったか、あるいはウォラストナイトの粒界で液相として焼結に寄与する際に非晶質相 (アモルファス相) として介在している可能性があると思われる。また、同様の考察は微量成分の Fe についても考えられ、 $\text{MgO}\cdot\text{FeO}$ あるいは $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の状態図から $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$ や MgFe_2O_4 などの化合物を形成する可能性がある[2,3]。

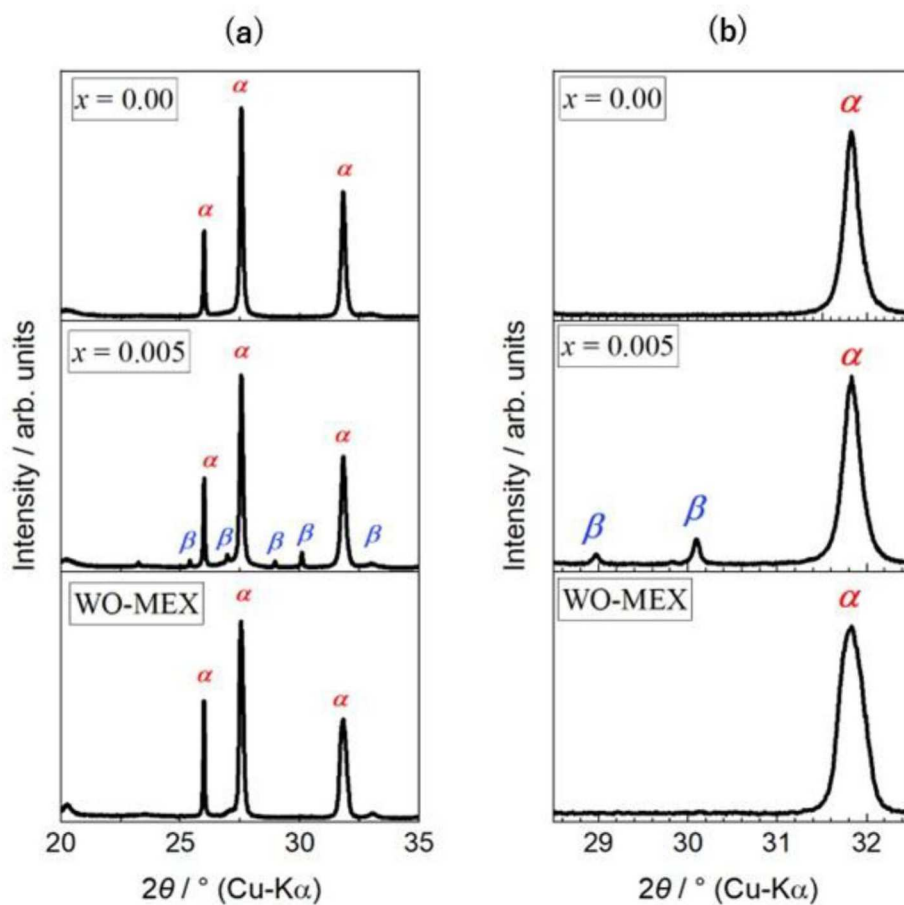


図 5-1 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ と WO-MEX の XRD パターン (焼成温度 : 1300°C)

(a) : $2\theta = 20 \sim 35^\circ$ の全体図 (b) : $2\theta = 30.5 \sim 33.5^\circ$ の拡大図

5.2.2 焼成プログラムの影響

第 4 章では、水熱合成した前駆体を二段階焼成することが MSW を単相で合成する際に重要であることを述べた。ここでは、第 3 章の焼成条件 (一段階焼成) と第 4 章の焼成条件 (二段階焼成) を比較し、焼成プログラムが MSW の生成に与える影響について言及する。

図 5-2 は $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度領域における焼成プログラム (Prog. A / B / C) を示したものである。なお、Prog. A は第 3 章で前駆体 (ゾノトライト) を一段階で焼成してウォラストナイトを合成した焼成プログラムであり、 1200°C

から 1300 °C までを 3.3 °C/min で昇温して 1300 °C で 3 時間の保持を行っている。

Prog. B は第 4 章の第二段階の焼成プログラムであり、事前に 1200 °C で焼成した試料 ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$) を 1200 °C から 1300 °C まで 0.5 °C/min で昇温して 1250 °C と 1300 °C で各 1 時間の保持を行っている。そして、Prog. C は Prog. B と同じく事前に 1200 °C で焼成した試料 ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$) に対して第二段階の焼成を行っているものであり、1200 °C から 1300 °C までを 0.3 °C/min で昇温して 1300 °C で 1 時間の保持を行っている。

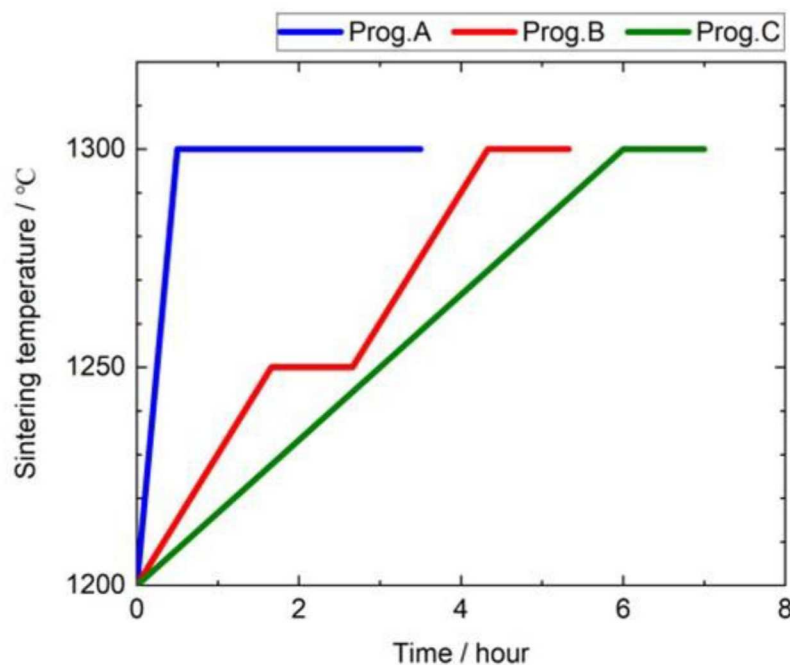


図 5-2 1200 ~ 1300 °C の温度領域における焼成プログラム (Prog. A / B / C)

図 5-3 は Prog. A ~ C で 1300 °C の焼成を行った $\text{Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ の XRD パターンである。Prog. A で焼成した場合、 α 相と β 相が共存して不純物相の $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ や $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ も生成していることから、全ての Mg を β 相に固溶することができなかったことがわかる。そして、Prog. B で焼成した場合は、第 4 章で述べたように β 相が単相で合成されている。さらに、Prog. C で焼成した

場合は、昇温速度を Prog. B よりも下げているにもかかわらず、僅かに α 相と $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ の生成が確認され、全ての Mg を β 相に固溶することができなかった。すなわち、昇温速度を下げることも、1250 °Cで一定時間の保持を行うことが MSW を単相で合成することには有効であることがわかる。

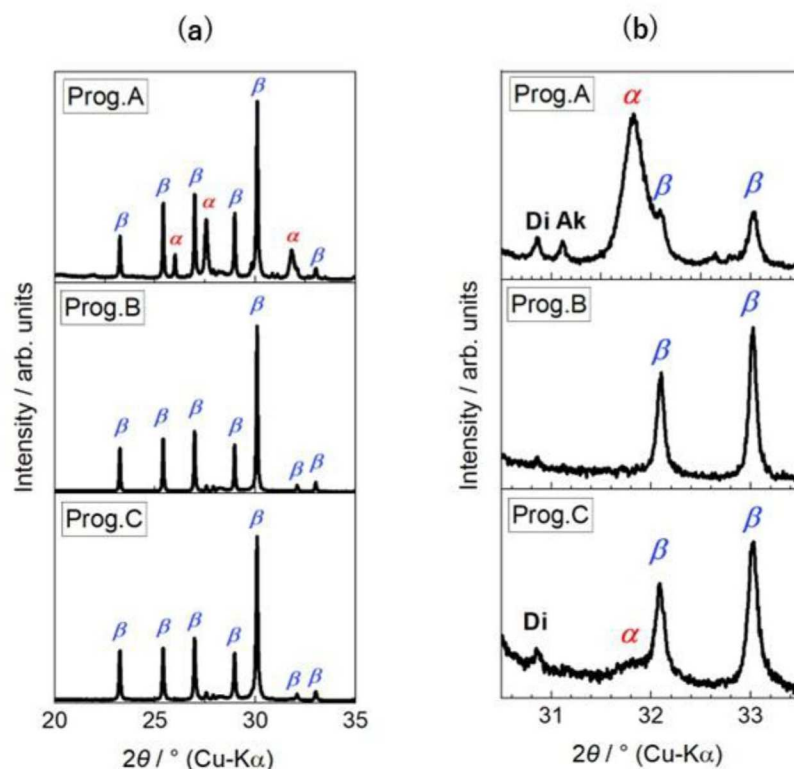


図 5-3 $\text{Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ の XRD パターン (Prog. A, B, C at 1300 °C)
 (a) : $2\theta = 20 \sim 35^\circ$ の全体図 (b) : $2\theta = 30.5 \sim 33.5^\circ$ の拡大図

図 5-4 は Prog. A (1 段階焼成) と Prog. B (2 段階焼成) で作製した試料について、DD 法で解析した MSW ($\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$) の存在比率を Mg のモル分率に対してプロットしたものである。MSW の存在比率は Prog. A が Prog. B よりも少なくなっており、直線の傾きも下がっている。これは、Prog. A で作製した試料では Prog. B の場合に比べて $\alpha\text{-CaSiO}_3$ の生成量が多くなり、MSW の存在比率が Prog. B に比べて低下したことに起因する。そのため、Prog. A で合成

した MSW の化学組成（推定値）は $\beta\text{-Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{SiO}_3$ として見積もられ、Prog. B で合成した MSW の化学組成（ $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ ）と僅かに差が生じる結果となっている。

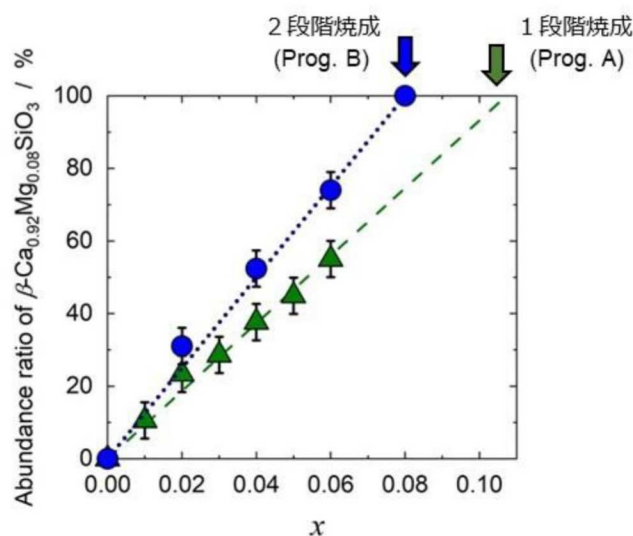


図 5-4 Mg のモル分率に対する MSW の存在比率（Prog. A と B で比較）

図 5-5 は $\text{CaSiO}_3\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$ の状態図について、1300 °C における 2 つの相境界での化学組成を示したものである。Schairer と Bowen がこの状態図を作成する際には、既定の混合比率で調製した粉末原料を熔融後に急冷したガラスを所定の温度で加熱して析出した結晶相を分析している[4]。ここで、状態図における 1 つめの相境界（ $\alpha+\beta$ 相と β 相の境界）での化学組成は $\text{Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ となり、これは Prog. B で合成した MSW の化学組成に相当する。そして、2 つめの相境界（ β 相と β + diopside 相の境界）での化学組成は $\text{Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{SiO}_3$ となり、これは Prog. A で合成した試料から推定した化学組成に相当する。そして、本研究の成果を踏まえて考察すると、図 5-5 の状態図において 2 つの相境界が近接して存在するのは、熔融後に急冷したガラスを所定の温度で加熱する際の昇温速度により、ガラスに含まれる Mg をどれだけ CaSiO_3 中へ拡散できたかによっ

て、 α 相の出現を阻止できるかを左右すると推察される。

J. F. Schairer and N. L. Bowen, *Am. J. Sci.*, **240** [10] 725-742 (1942).

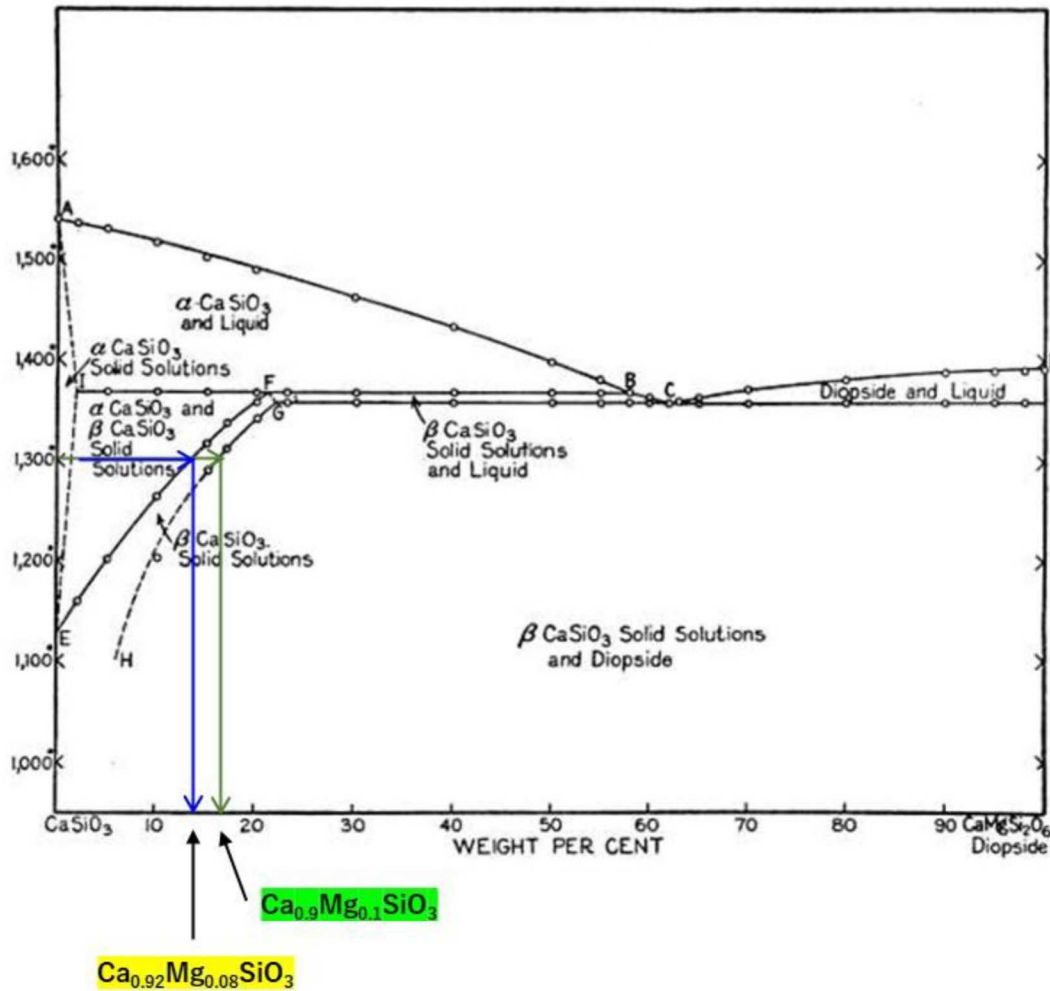


図 5-5 CaSiO_3 - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 状態図と相境界での化学組成 (1300 °C)

5.2.3 相変態における選択的な Mg の固溶

第 2 章から第 4 章を通じて、Mg を固溶したウォラストナイトが相変態する際に Mg が β 相に固溶して濃縮され、 α 相にはほとんど固溶しないことを述べた。ここで、6 配位における Ca^{2+} のイオン半径 (1.00 Å) と Mg^{2+} のイオン半径 (0.72 Å) を比較すると 28% の差があり、ゴールドシュミット (Goldschmidt) による

イオンの置換規則に従うならば、基本的に Ca^{2+} と Mg^{2+} の置換は起こりにくい、あるいは置換量が限られる（限定固溶）というのが前提となる[5]。

図 5-6 はウォラストナイトの結晶構造において、Ca 原子に近接する O 原子の配位環境を示したものである。この図から、 $\beta\text{-CaSiO}_3$ では Ca-O は 6 配位（結合距離は 2.3 ~ 2.5 Å）であるのに対し、 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ では Ca-O は 8 配位（結合距離は 2.3 ~ 2.6 Å）であった。すなわち、Ca に対する O の配位数から考えると、 α 相で Ca^{2+} がイオン半径の小さい Mg^{2+} に置換することは β 相よりも不利であることから、Mg は選択的に β 相に濃縮されることが考えることができる。

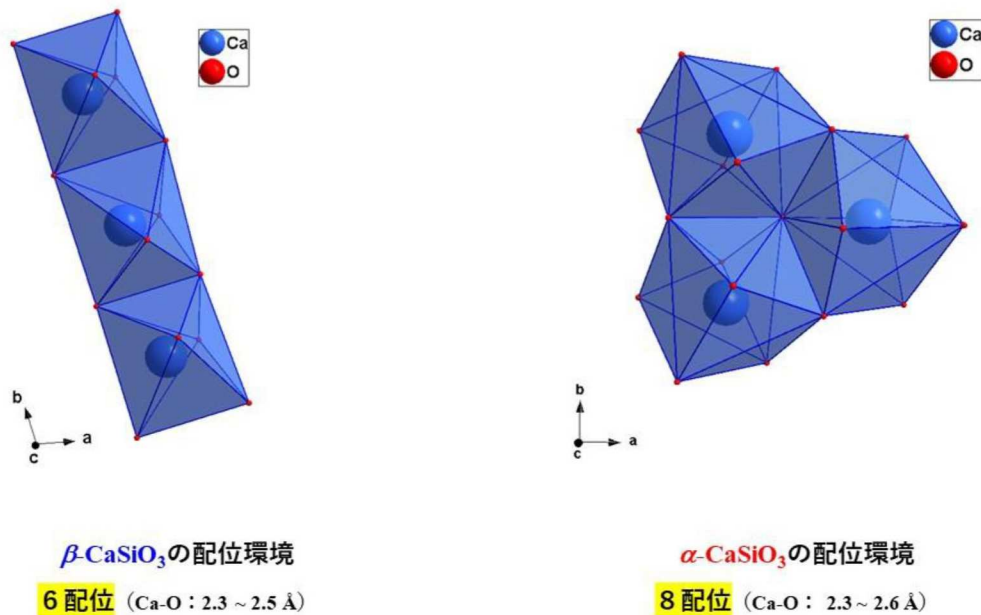


図 5-6 ウォラストナイトにおける Ca-O の配位環境

5.2.4 熱力学的な考察

本研究の中心課題となったウォラストナイトの相転移について、本論文で説明できなかったことの 1 つにウォラストナイトの不可逆な相転移がある。すなわち、なぜ $\alpha\text{-CaSiO}_3$ は冷却過程で $\beta\text{-CaSiO}_3$ に戻らないのかということである。

これについて、ポテンシャルエネルギー曲線の概念から考察を行った。

図 5-7 は β -CaSiO₃ と α -CaSiO₃ のポテンシャルエネルギー曲線を模式的に示したものであり、横軸 R は SiO₄ 四面体間の距離を示す。ここで注目すべき点は、2 つのポテンシャルエネルギー曲線の形状である。 β -CaSiO₃ は SiO₄ 四面体が直鎖状に繋がって回転しやすい構造 (Flexible な構造) であることから、ポテンシャルエネルギー曲線は緩やかであることが考えられる。一方、 α -CaSiO₃ は SiO₄ 四面体が環状に繋がって動きにくい構造 (Rigid な構造) であることから、ポテンシャルエネルギー曲線の勾配が急激であると思われる。ここで、2 つのポテンシャルエネルギー曲線の極小値 (安定平衡状態) の差が第 4 章の DSC 測定で算出した相転移エンタルピー ($\Delta H = 25 \text{ J/g}$) に相当する (両相間の体積差がゼロの場合)。焼成過程で β -CaSiO₃ から α -CaSiO₃ へ相転移する際は、 β -CaSiO₃ のポテンシャルエネルギー曲線の勾配が緩やかであるために活性化エネルギーの障壁を越えることが可能であるのに対し、冷却過程で α -CaSiO₃ から β -CaSiO₃ に相転移する際は、 α -CaSiO₃ のポテンシャルエネルギー曲線の勾配が急激であるため、活性化エネルギーの障壁を越えることが困難になると推察される。

また、もう 1 つの可能性として SiO₄ 四面体の繋がりを変化させる際に必要な結合エネルギーの違いが考えられる。すなわち、鎖状になった SiO₄ 四面体を切断するのに必要なエネルギーよりも、環状になった SiO₄ 四面体を切断するのに必要なエネルギーの方が大きいということである。このエネルギーが相転移における活性化エネルギーの差となることが推察される。

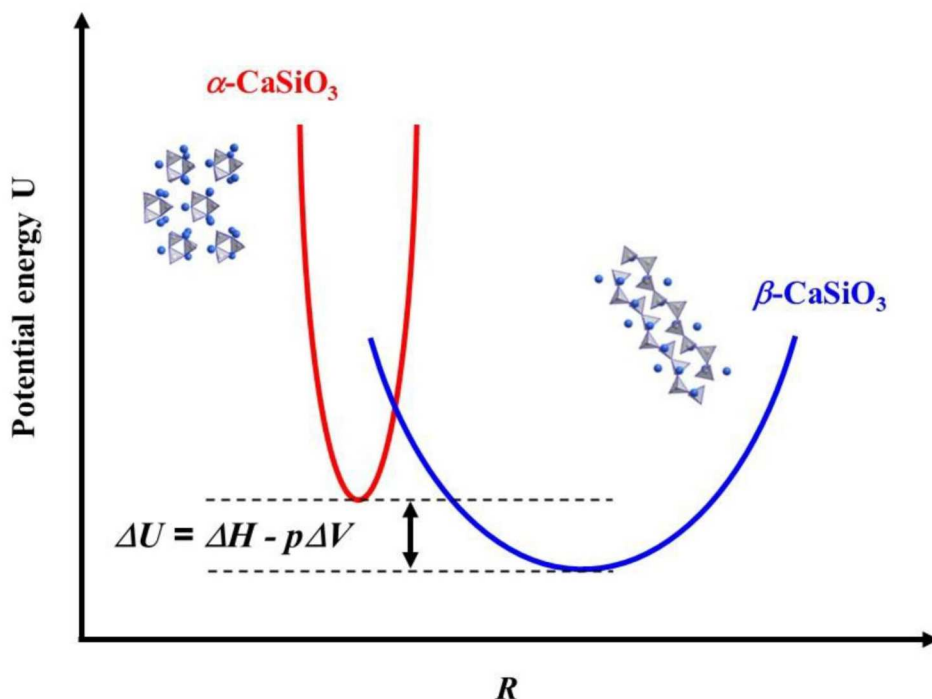


図 5-7 ウォラストナイトのポテンシャルエネルギー曲線（模式図）
（横軸の R は SiO_4 四面体間の距離を示す）

本研究の第 2 章では、Gibbs 自由エネルギー曲線の変化から Mg を固溶したウォラストナイト ($\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$) の安定化について考察し、第 3 章では $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の相変態メカニズムを解明した。これらの結果をふまえて、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の相変態メカニズムについて Gibbs 自由エネルギー曲線の概念から考察を行った。

図 5-8 は、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ が $\alpha\text{-CaSiO}_3$ へ相変態する時のプロセスを Gibbs 自由エネルギーの図を用いて模式的に示したものである。第 3 章の結果より、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ から $\alpha\text{-CaSiO}_3$ への直接的な相変態は禁制遷移 (forbidden transition : 図 5-8 の×印) である。そのため、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ は Mg を吐出して ($\beta\text{-CaSiO}_3$ となって) から $\alpha\text{-CaSiO}_3$ へ相変態 (図 5-8 の●と矢印 : $\beta' \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ で進行) する。したがって、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ から Mg が抜けるために活性

化エネルギーが増加し、見かけ上は相転移温度が高温側へシフト ($T_1 \rightarrow T_{tr}$) していることになる。すなわち、活性化エネルギーの増加による過熱状態 (over heating) が生じることで相転移温度が T_{tr} にシフトし、 T_{tr} と T_1 の温度差 (ΔT) が活性化エネルギーを越えるための駆動力である過熱度 (degree of over heating) となる。したがって、本来の相転移温度は不変 (T_1 のまま) である。

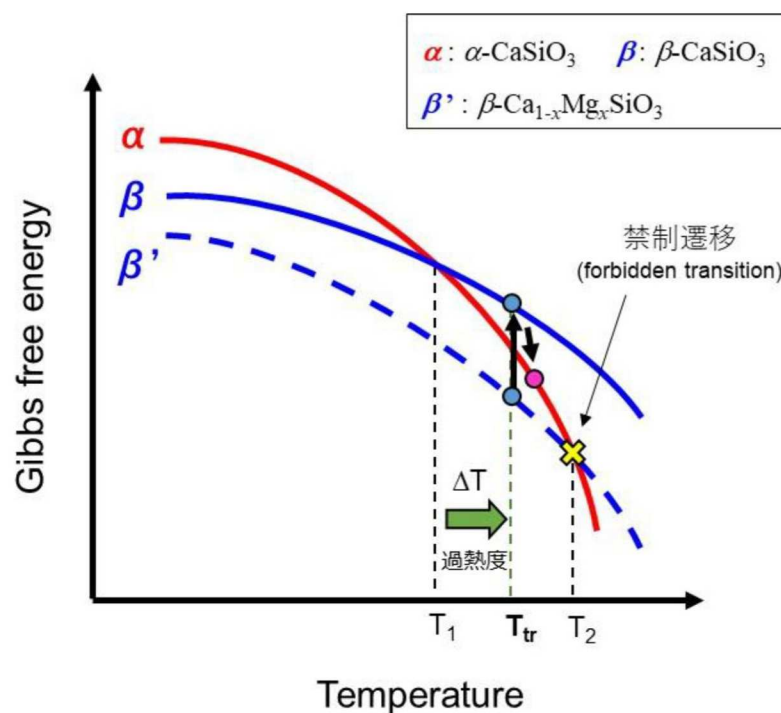


図 5-8 Gibbs 自由エネルギー曲線における相変態プロセス (模式図)
(T_{tr} は見かけ上の相転移温度を示す)

図 5-9 は、既往の状態図 (図 5-5) から考えられる化学組成に対する Gibbs 自由エネルギー曲線を模式的に示したものである。図 5-8(a) の 1300 °C における曲線では 2 本の共通接線を引くことができ、その接点における化学組成は α -CaSiO₃、 β -Ca_{0.92}Mg_{0.08}SiO₃、CaMgSi₂O₆ となる。ここで、本来は 4 つの接点

があると考えられるが、本研究の実験において前述の 3 つの結晶相のみが観測されているため、接点は 3 つとしている。また、図 5-9(b)の 1200 °Cにおける曲線では 1 本の共通接線を引くことができ、その接点における化学組成は $\beta\text{-Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{SiO}_3$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ となる。そして、 $\beta\text{-Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{SiO}_3$ は第 4 章にて MSW を合成する際の第一段階焼成（1200 °Cの焼成）において、Mg を十分に CaSiO_3 中へ拡散できなかった状態を示唆しており、この化学組成は後述するように本研究で実験的に求めた単位格子体積の変化から見積もることが可能である。

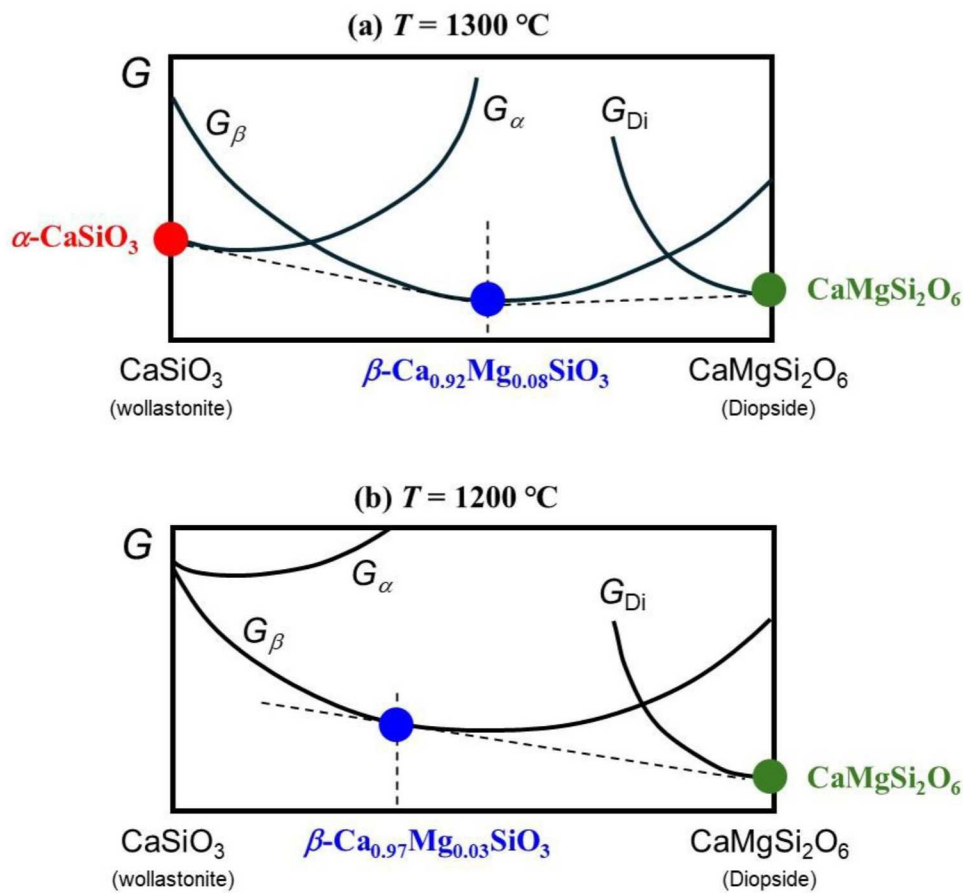


図 5-9 状態図から作成した Gibbs 自由エネルギー曲線（模式図）

（図中の点線は共通接線、●は共通接線の接点を示す）

図 5-10 は Vegard 則に従って、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の単位格子体積変化を図示したものである。ここで、 $x = 0.00$ と 0.08 における単位格子体積は、それぞれ第 3 章（焼成温度：1200 °C）と第 4 章（焼成温度：1300 °C）で得られた値をプロットしている。Vegard 則は固溶体における格子定数の変化と化学組成に比例関係が成り立つことを示した経験則であり、 $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の単位格子体積も Vegard 則に従って直線的に変化すると仮定するならば、 $x = 0.00 \sim 0.08$ において $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の単位格子体積は図 5-10 の直線（赤い点線）に従って減少することになる。ここで、図 4-6 において 1200 °C で焼成した際の $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の単位格子体積は x の増加によって 394.8 ~ 395.5 Å³ に収束している。この単位格子体積から、図 5-10 の赤い点線に従って $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ に固溶している Mg のモル分率を求めると $x = 0.03 \sim 0.04$ となる。すなわち、Vegard 則を仮定した単位格子体積の変化から 1200 °C で焼成した化学組成は $\beta\text{-Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{SiO}_3$ から $\beta\text{-Ca}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{SiO}_3$ の範囲であることが示唆され、前述の状態図における相境界から求められた化学組成（ $\beta\text{-Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{SiO}_3$ ）と良い一致を示している。

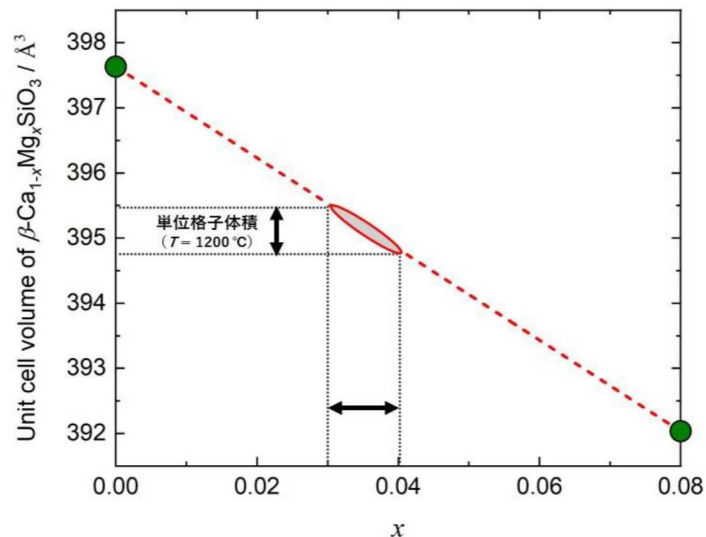


図 5-10 Vegard 則による $\beta\text{-Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_3$ の単位格子体積変化

(●は $x = 0.00$ と 0.08 の単位格子体積は実験値)

以上の熱力学的な考察から、二段階焼成による MSW の生成プロセスは図 5-11 のようにまとめることができる。すなわち、第一段階焼成（1200 °C）によって $\beta\text{-Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{SiO}_3$ と $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ が生成し、第二段階焼成（1300 °C）では $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ から β 相への Mg の拡散と固溶を伴いながら、最終的に、 $\beta\text{-Ca}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{SiO}_3$ が MSW として単相で生成するプロセスである。

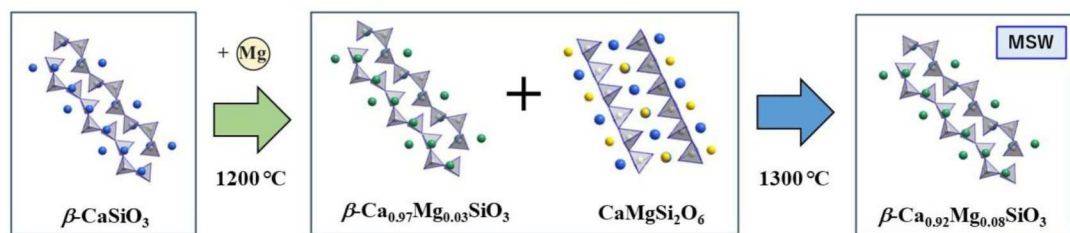


図 5-11 二段階焼成による MSW の生成プロセス

5.3 今後の課題と展望

本研究では、高温領域でウォラストナイトの相変態を抑制し、耐熱性と焼結性の向上が見込まれる高機能セラミックス材料としてマグネシア安定化ウォラストナイト（MSW）の開発を行った。そして、この MSW を用いてセラミックス多孔体を作製することで、機械的特性に優れた生体適合材料（バイオセラミックス）に応用することが期待される。

今後は、MSW を実際の生体適合材料として利用するために、3D プリンター等を用いた立体造形技術により複雑形状のセラミックス多孔体を作製する手法を確立する必要がある。また、作製したセラミックス多孔体の生体適合性を評価するために疑似体液中での反応性や安定性を評価する必要がある。そして、これらの課題を解決した先に、MSW を用いたセラミックス多孔体が医療用インプラントの骨再生材料として応用されることが期待され、地球に埋蔵する鉱物資源の新しい活用法として、持続可能な材料開発に貢献できる可能性が期待される。

—第5章— 参考文献

- [1] F. Colin, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **5**, 267-283 (1968).
- [2] N. L. Bowen and J. F. Schairer, *Am. J. Sci.*, **229**, 151-217 (1935).
- [3] B. Phillips, S. Somiya, and A. Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 167-169 (1961).
- [4] J. F. Schairer and N. L. Bowen, *Am. J. Sci.*, **240**, 725-742 (1942).
- [5] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, **14**, 477-485 (1926).

謝辞

私を大学院博士後期課程の社会人学生として受け入れて頂き、3年間にわたりご指導を賜りました山口大学大学院創成科学研究科の藤森宏高准教授に心より感謝を申し上げます。先生との出会いは、2012年に東京で開催されたセラミックス大学（CEPRO 2012）で名刺を交換させて頂いたことがきっかけでした。その後、私が技術的な相談で先生の研究室を訪問した際、先生の洞察力と指導力、正直でユーモアのある人柄に感銘を受け、社会人学生として先生のもとで博士の学位を取得したいと思うようになりました。現在に至るまで、その思いは変わることなく、公私ともに先生とのご縁が末永く続くことを願っております。

本博士論文の副査として貴重なお時間を割いて頂いた、山口大学大学院創成科学研究科の堤宏守教授、酒多喜久教授、中塚晃彦教授、麻川明俊講師に厚く御礼申し上げます。先生方には、私の社会人学生としての入学試験や在学中の学会発表等でも大変お世話になりました。

セラミックス工学研究室に社会人学生として在籍している間、親切に接して頂いた島袋起徳氏と学生の皆様に感謝いたします。皆さんと共に学ぶことができたことは、とても貴重な経験となりました。

社会人学生として博士後期課程に進学することを承認して頂き、研究業務に専念できる環境と修学助成制度によるご支援をして頂いた、職場である山口県産業技術センターの役員と職員の皆様に深く感謝を申し上げます。在学中に習得した知識と経験で、今後の業務に貢献できるように精進したいと思います。

本論文における解析および測定技術（DD 法・DSC 測定）に関し、解析理論から測定手法に至るまで多岐にわたりご指導を賜りました株式会社リガクの虎谷秀穂氏ならびに益田泰明氏に、心より厚く御礼申し上げます。

最後に、これまで私の人生を支えてくれた家族に感謝します。他界した祖母は「将来は工学博士じゃ」と言いながら、幼少期の私に「工学博士」という言葉を教えてくれました。両親は私が社会人学生として大学院博士後期課程へ進学することを喜び、手紙や電話で鹿児島から応援してくれました。妻は私の健康を気遣いながら、美味しいお弁当を作って応援してくれました。子供達は、私が自宅で論文執筆に集中できるように配慮してくれました。ここまで進むことができたのは家族の温かい応援があったおかげだと思います。

2026 年 3 月

細谷 夏樹