

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K09631

研究課題名(和文) 複合酸化物フィラー内の粒子分散状態が複合材料の曲げ強度に及ぼす影響の解明

研究課題名(英文) The Effect of Composition Distribution in Complex-oxide Filler on Flexural Strength of Oxide/Resin Composites

研究代表者

小寺 喬之 (Kodera, Takayuki)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：80456433

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、複合酸化物フィラー内における酸化物の分散状態に着目し、分散状態が複合材料の曲げ強度に及ぼす影響を明らかにすることで、最も曲げ強度が高くなるフィラー微構造を提唱し、小臼歯に必要な300 MPaの曲げ強度を実現することである。本研究では、一般的なシリカとジルコニアによる複合酸化物フィラーをモデルとして、曲げ強度を300 MPa以上に向上するには、フィラー表面構造が凹凸構造であること、およびフィラー表面にシリカを分布させることの2点が重要であることがみいだされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

歯冠を代表とする酸化物フィラー/レジンの複合材料では、複合材料の機械的強度を向上させるにあたってフィラーの粒子径、粒径分布、形状、化学組成の観点からアプローチするのが一般的である。そのような中、本研究では、フィラー内の酸化物分散状態が複合材料の機械的強度に大きく影響することを明らかにしたことに学術的意義がある。また、本研究の成果は、歯冠の曲げ強度についての理解を大幅に進めるものであり、これまで不可能であったレジン系歯冠の大臼歯への適用を実現するための開発指針基盤となりうることに社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, it tried to control the dispersion state of the oxide in the hybrid oxide filler. The effect of the microstructures of filler on the flexural strength of the dental composites was investigated. The particle characteristics were also investigated. It succeeded in changing the oxide dispersion state in the hybrid oxide filler with silica and zirconia. It was important that the filler surface structure was uneven, and that silica was distributed on the filler surface in order to improve the bending strength of the crown.

研究分野：無機化学、化学工学

キーワード：歯冠 フィラー レジン歯 ナノ構造 歯科材料

## 1. 研究開始当初の背景

人工歯による天然歯の補強および代替は、歯科治療において最も患者数が多い。しかし、患者要求に対応できる根本的な人工歯は存在しない。例えば、見た目が天然歯に近いレジン歯は曲げ強度が低いために欠けやすい。また、曲げ強度に優れる金属歯は審美性が低くアレルギーが問題となることがあり、審美性と曲げ強度に優れるセラミックス歯は保険適用がなく治療に多額の費用が必要となる。こうした現状から、保険適用でき見た目が天然歯に近い複合酸化物フィラー/樹脂複合材料によるハイブリッドレジン歯の開発が注目されている。ハイブリッドレジン歯における課題は、機械的強度の向上である。歯に必要な機械的強度として曲げ強度に着目すると、一般に、前歯で 100 MPa であり、奥歯で 500 MPa である（表 1）。これまでに、レジン系の人工歯で 200 MPa までの曲げ強度を得られることはみだされているが、300 MPa 以上に向上することが大きな課題にある。

表 1 人工歯に必要な曲げ強度

部位	曲げ強度
前歯	100MPa
犬歯	200MPa
小白歯	300MPa
大白歯	500MPa

古くから人工歯に用いられているレジン歯はレジンと SiO<sub>2</sub> フィラー等を複合した材料であるのに対し、現在のハイブリッドレジン歯はフィラーとしてさらに ZrO<sub>2</sub> 等を複合した材料でありフィラー充填量が非常に高い（図 1）。ZrO<sub>2</sub> 等を複合するのは、ZrO<sub>2</sub> 等は曲げ強度等の機械的強度が優れると共に生体適合性を有するためである。ハイブリッドレジン歯の開発では、フィラー充填量の向上およびフィラー自体の曲げ強度の向上、均質に複合材料を作製する手法の開発等について着目し、粒子径および粒径分布、化学組成、混合方法等がそれら開発着目点に及ぼす影響について、多くの研究が行われている。また、曲げ強度向上の研究領域として、(a)フィラー、(b)界面、(c)樹脂の大きな領域区分がある。本研究は、フィラーの領域において曲げ強度向上の発現機構を解明する研究である。本研究では、これまでに、複合酸化物フィラーの研究領域から曲げ強度の向上を試み、粒子径および化学組成の観点から曲げ強度への影響を解析してきた。しかし、従来の 100 MPa の曲げ強度に対し 230 MPa 程度までの向上は得られるが、試験片ごとの曲げ強度の差が大きく、その要因の解明は困難であった。また、フィラー合成方法の違いによっても曲げ強度に差がみられた。他の研究によって、フィラーの粒径分布や樹脂との混合方法などの観点からも研究は行われているが、曲げ強度は本研究と変わらず、どのような粒子特性をどのように制御すると曲げ強度の違いに関わるかについて、明らかになっていない。つまり、曲げ強度向上の発現機構を明らかにすることが、現状の 200 MPa を超えるハイブリッドレジン歯の開発に重要である。

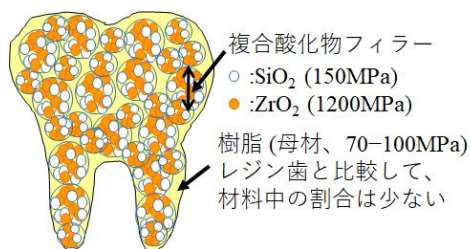


図 1 ハイブリッドレジン歯

## 2. 研究の目的

研究全体の目的は、歯冠（ハイブリッドレジン歯）の曲げ強度を前歯から奥歯（大白歯）まで使用できる 500 MPa まで向上することである。これまでに 200 MPa までの曲げ強度を得られることはみだされているが、300 MPa に向上することが大きな課題としてある。本研究は、複合酸化物フィラーの微構造の観点から曲げ強度向上の指針を確立するものである。曲げ強度向上の因子として、化学組成、粒子径、粒径分布、フィラー含有量があり、これらと曲げ強度の関係については報告されている。しかしながら、200 MPa 以上の曲げ強度は実現できていない。本研究では、複合酸化物フィラー内における酸化物の分散状態に着目し、分散状態が複合材料の曲げ強度に及ぼす影響を明らかにすることで、300 MPa の曲げ強度の実現を目標に研究した。300 MPa の曲げ強度を実現すれば、本研究の歯冠は小白歯まで使用可能になる。

本研究の目的は、複合酸化物フィラー内における酸化物の分散状態が複合材料の曲げ強度に及ぼす影響を明らかにすることで、化学組成や粒径分布の知見と組み合わせることで粒子特性と曲げ強度の関係を解明することである（図 2）。これにより、300 MPa の曲げ強度を実現する。これまでの複合酸化物フィラー/樹脂複合材料の開発では、化学組成の違いによるフィラー自体の曲げ強度の設計およびフィラー含有量向上のための研究が行われてきた。類似の研究は、IC 封止材ならびに樹脂が主成分の複合材料に関する研究領域でも行われている。本研究は、フィラーが主成分の多くを占める複合材料ではフィラー内の酸化物の分散状態が曲げ強度に影響しているのではないかと考え着想した。

複合酸化物フィラーの合成では、酸化物を複合化するフィラー設計の観点から、一般に固相混合が用いられており、固相混合による製法の特徴から複合酸化物フィラー内部における酸化物の分散状態と曲げ強度の関係についての解析は、これまで行われてこなかっ

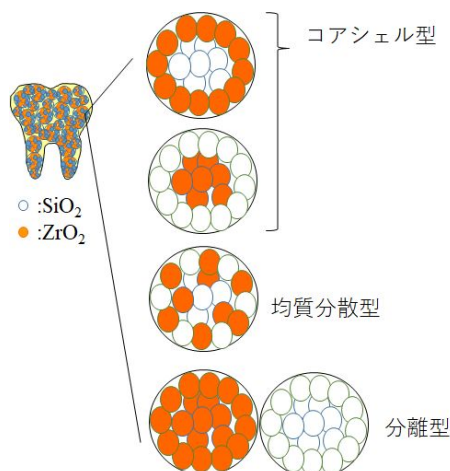


図 2 分散状態の概念図

た。本研究では、複数の酸化物の生成反応を一つの粒子が生成する反応系内で行える合成プロセスにより行うことで、酸化物の分散状態を制御できると考えた。この方法が確立されれば、複合酸化物フィラー内部における酸化物の分散状態と曲げ強度の関係について明らかにすることができるかと期待された。本研究の完成はフィラーの粒子特性と複合材料の曲げ強度についての理解を大幅に進めるものであり、これまで不可能であった 500 MPa 曲げ強度を実現するための開発指針や天然歯再生治療における材料の天然歯への固定化を実現するための基盤となりうる。

### 3. 研究の方法

本研究では、複合酸化物フィラーの粒子特性と複合材料の曲げ強度の関係を明らかにするために、まず、液滴から粒子への転換プロセスにより複合酸化物フィラーの調製を試み、フィラー内の酸化物分散状態を変化させる技術を開発した。SiO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> による複合酸化物をフィラーのモデルとした。ZrO<sub>2</sub> はそのままでは相転移等の問題からフィラーに適さないため、機械的強度に優れる正方晶 ZrO<sub>2</sub> で安定化させることを目的に Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を ZrO<sub>2</sub> に添加しイットリア安定型ジルコニア(YSZ)とした。これまでも複合酸化物フィラーを合成する方法はいくつか報告されていたが、それらは原料となる単成分酸化物粒子の製法が異なるものの単成分酸化物粒子同士を固相混合して複合酸化物フィラーとする点では同じであり、粒子の均質混合は困難で、粒子内部の分散状態と曲げ強度の関係を解析するには不向きであった。そこで、複合酸化物粒子の出発原料を液滴とし、一つの液滴中で生成反応を完了し一つの粒子に転換する方法を導入することで、従来法の弱点であった粒子内部の分散状態を制御できる新規のナノ複合粒子合成法の開発を行った。また、原料種および反応温度等の合成条件の違いによる粒子特性への影響を調べた。粒子特性として、結晶相および粒子の表面構造、粒径分布等を分析した。複合酸化物フィラー内の酸化物分散状態は電子顕微鏡法による元素分布により解析した。

つぎに、酸化物粒子分散状態による曲げ強度への影響を解明するために、歯冠の試験片としての複合材料を作製し、作製した複合材料の破壊挙動を力学的試験により解析した。力学的試験は3点曲げ試験とし、JIS 規格の試験方法で行った。複合酸化物フィラー内の酸化物分散状態および3点曲げ試験の結果から、効果的な曲げ強度向上の指針を検討した。

### 4. 研究成果

原料の種類を変えることで、複合酸化物フィラー内の酸化物分散状態を変化させることを試みた。SiO<sub>2</sub> の原料には、SiO<sub>2</sub> ゴルおよびオルトケイ酸エチル(TEOS)を使用した。YSZ の原料には、YSZ ゴルおよび硝酸ジルコニル二水和物(ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)、硝酸イットリウム六水和物(Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)を使用した。これら原料の代表的な組み合わせを表 2 に示す

表 2 複合酸化物フィラー原料の組み合わせ

本文中の名称	SiO <sub>2</sub> 原料	YSZ 原料
SiO <sub>2</sub> ゴル- YSZ ゴル	SiO <sub>2</sub> ゴル	YSZ ゴル
SiO <sub>2</sub> ゴル-YSZ 原料無機塩	SiO <sub>2</sub> ゴル	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O、Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O
TEOS- YSZ ゴル	TEOS	YSZ ゴル
TEOS- YSZ 原料無機塩	TEOS	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O、Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O

本研究のフィラー合成法では、無機塩の水溶液および酸化物ゾルの懸濁液を出発溶液とし、出発溶液をミスト化して、発生した液滴を熱分解することで粒子が生成する。つまり、液滴中では、最も沸点の低い水の蒸発が最初に起こり、酸化物ゾル中の酸化物が析出し、無機塩の析出も起こる。ついで、無機塩の熱分解が起こり、無機塩由来の酸化物が生成する。この反応過程を利用して、複合酸化物フィラー内の酸化物分散状態を変化させることを試みた。

複合酸化物フィラーを調製し、原料の組み合わせの違いが、粒子特性に及ぼす影響を調べた。粒子特性として、結晶相、粒子の表面構造、粒径分布を分析した。SiO<sub>2</sub> および YSZ からなるフィラーが得られたかを粉末 X 線回折(XRD)により調べた(図 3)。XRD の結果から、複合酸化物フィラー原料の組み合わせに関わらず、調製したフィラーの結晶相には、2θ=21° 付近に非晶質 SiO<sub>2</sub> に起因すると考えられるハローパターンがみられた。また、複合酸化物フィラー原料の組み合わせに関わらず、30°、35°、50°、58°、63°、75° に ZrO<sub>2</sub> の回折ピークがみられた。75° 付近の回折パターンを詳細に調べた結果、正方晶 ZrO<sub>2</sub> に特徴的な回折パターンであった。XRD の結果から、本研究のフィラー合成法により、SiO<sub>2</sub> および YSZ からなるフィラーを得られたことがわかった。また、フィラー中の YSZ は、目的の正方晶として得られたこともわかった。

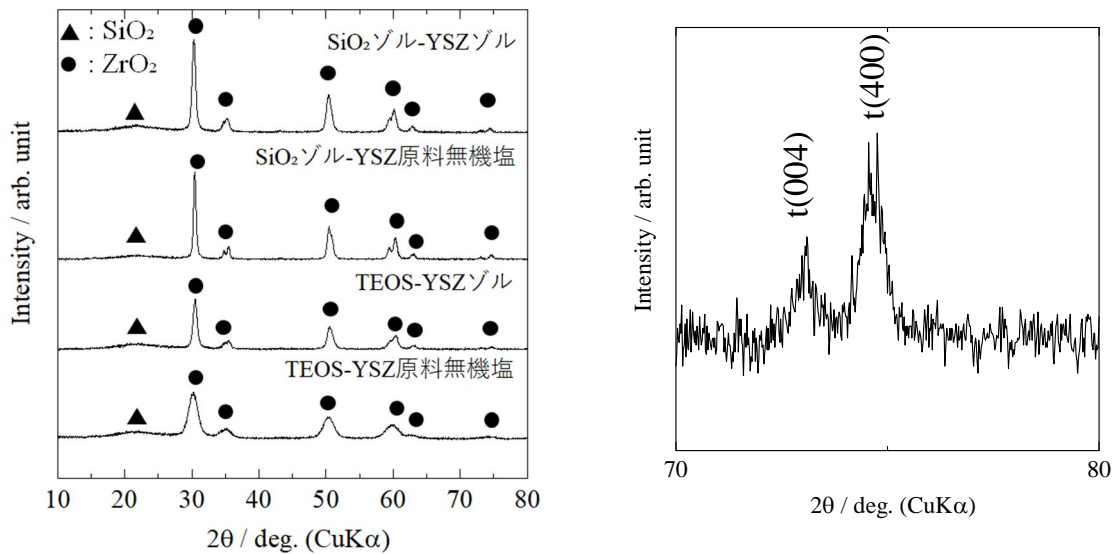


図3 複合酸化物フィラーのXRDパターン(左:  $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 、右:  $70 \sim 80^\circ$ )

調製したフィラーの表面構造は電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を使用して調べた。SiO<sub>2</sub>ゾル-YSZゾルから得られたフィラーの表面構造は、凹凸構造であった。同様にSiO<sub>2</sub>ゾル-YSZ原料無機塩およびTEOS-YSZゾルから得られたフィラーの表面構造も、凹凸構造であった。一方、TEOS-YSZ原料無機塩から得られたフィラーは、滑らかな表面構造であった。表面構造の分析結果から、出発溶液に酸化物ゾルを含む場合、凹凸構造の表面構造が得られ、水溶性原料のみで調製された出発溶液を使用した場合、滑らかな表面構造が得られることが示唆された。歯冠の複合材料用フィラーとしては、表面構造が滑らかであるよりも凹凸構造である方が、高い曲げ強度を期待することができる(発表論文: Proceedings of the 8th IIAE International Conference on Industrial Application Engineering 2020, 8, 88–92 (2020))。また、FE-SEM画像から、粒径分布も調べた。粒径分布はFE-SEM画像中の粒子を測長し、結果を統計処理して個数基準の幾何平均粒径および幾何標準偏差として調べた。幾何平均粒径および幾何標準偏差共に、複合酸化物フィラー原料の組み合わせの違いには依存せず、それぞれ約1 μmおよび1.25であった。

調製したフィラー内の酸化物分散状態を電子顕微鏡法による元素分布により解析した(図4)。電子顕微鏡として透過型電子顕微鏡(TEM)を使用し、元素分布を調べるためにエネルギー分散型X線分光法(EDS)を使用した。4種類のフィラーの元素分析では、すべてのフィラーについて、1.75 keVにSiに起因するピークがみられ、2.05 keVにZrに起因するピークがみられた。XRDの結果と元素分析の結果から、SiO<sub>2</sub>とYSZからなる複合酸化物フィラーを調製できたことが明らかになった。また、SiO<sub>2</sub>は非晶質であり、YSZは結晶であった。TEM-EDSの結果から、複合酸化物フィラー内の酸化物分散状態を解析した。SiO<sub>2</sub>ゾル-YSZゾルから得られた複合酸化物フィラーでは、SiとZrが一つの粒子中で偏りなく全体に分布していた。この解析結果から、SiO<sub>2</sub>とYSZが一つの粒子中で全体的に分布していることが示唆された。一方、SiO<sub>2</sub>ゾル-YSZ原料無機塩から得られた複合酸化物フィラーでは、SiO<sub>2</sub>が粒子中心に多く分布しており、YSZが粒子表面に多く分布していることが示唆された。TEOS-YSZゾルから得られた複合酸化物フィラーでは、YSZが粒子中心に多く分布しており、SiO<sub>2</sub>が粒子表面に多く分布していることが示唆された。TEOS-YSZ原料無機塩から得られた複合酸化物フィラーでは、SiO<sub>2</sub>とYSZが粒子中に全

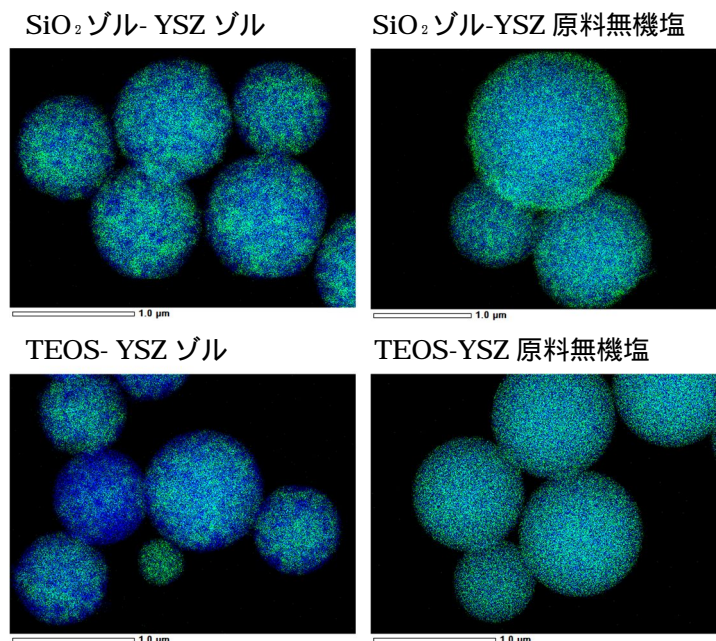


図4 複合酸化物フィラー内の酸化物分散状態(青色: Si、緑色: Zr)

体的に分布していることが示唆された。

4種類の複合酸化物フィラーを用いて歯冠用試験片としての複合材料を作製し、3点曲げ試験により曲げ強度を調べた(表2)。SiO<sub>2</sub>ゾル-YSZゾル、およびSiO<sub>2</sub>ゾル-YSZ原料無機塩、TEOS-YSZゾル、TEOS-YSZ原料無機塩から得られた複合酸化物フィラーを用いた複合材料の曲げ強度は、それぞれ約210、250、285、160 MPaであった。表面構造が凹凸構造のフィラーを用

いた複合材料の方が、滑らかな表面構造のフィラーを用いた複合材料よりも大きな曲げ強度を示した。この結果は、凹凸構造のフィラーはレジンとの結着性が高くアンカー効果が働いていることに起因しているものと考えられた。また、凹凸構造のフィラーについて、SiO<sub>2</sub>とYSZ源の両方が酸化物粒子(SiO<sub>2</sub>ゾル-YSZゾル)であるよりも、どちらか一方が水溶性原料でもう一方が酸化物粒子である方(SiO<sub>2</sub>ゾル-YSZ原料無機塩、TEOS-YSZゾル)が、大きな曲げ強度を示した。これらフィラーの違いは、複合酸化物フィラー中の酸化物分散状態の違いにあり、SiO<sub>2</sub>とYSZのどちらかがフィラー表面に多く分布している方(SiO<sub>2</sub>ゾル-YSZ原料無機塩、TEOS-YSZゾル)が曲げ強度は大きかった。特に、TEOS-YSZゾルから得られた複合酸化物フィラーを用いた場合、300 MPaに近い曲げ強度が得られた。

フィラーの表面構造およびフィラー中の酸化物分散状態、複合材料の曲げ強度試験の結果から、フィラー中の酸化物分散状態を調整することは歯冠の曲げ強度向上に効果的であることが示された。また、フィラーの表面構造も重要であった。

表2 複合材料の曲げ強度

複合酸化物フィラー	複合材料の曲げ強度 (MPa)
SiO <sub>2</sub> ゾル-YSZゾル	約210
SiO <sub>2</sub> ゾル-YSZ原料無機塩	約250
TEOS-YSZゾル	約285
TEOS-YSZ原料無機塩	約160

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kodera Takayuki	4. 巻 8
2. 論文標題 Preparation of Spherical Silica Based-Fillers with Zirconia for Dental Composite by Spray Pyrolysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the 8th IIAE International Conference on Industrial Application Engineering 2020	6. 最初と最後の頁 88-92
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.12792/iciae2020.019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小寺 喬之
2. 発表標題 噴霧熱分解法による歯冠用複合フィラーの調製
3. 学会等名 令和2年度山形化学工学懇話会技術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kodera Takayuki
2. 発表標題 Preparation of Spherical Silica Based-Fillers with Zirconia for Dental Composite by Spray Pyrolysis
3. 学会等名 The 8th IIAE International Conference on Industrial Application Engineering 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小寺 喬之
2. 発表標題 歯冠用ナノ複合フィラーの調製および粉体特性
3. 学会等名 粉体工学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------