The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	コンポジットレジンの疲労亀裂進展に関する基礎的研究
Author(s)	竹重, 文雄
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3075155
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

キーワード

・疲労亀裂

・破壊力学

・コンポジットレジン

コンポジットレジンの疲労亀裂進展に関する基礎的研究

竹重文雄

大阪大学歯学部歯科保存学講座

（主任：土谷裕彦教授）

Fatigue Crack Propagation in Composite Resins

Fumio TAKESHIGE

Department of Operative Dentistry

Osaka University Faculty of Dentistry

(Chief: Prof. Yasuhiko TSUCHITANI)

1-8, Yamadaoka, Suita, Osaka 565, Japan

Although composite resins are now used for posterior restorations because of their aesthetics, adhesion to natural tooth structure, and recent advancements in mechanical properties, the inferior durability of these materials has limited more widespread use of them. In recent years, there have been numerous studies on fatigue, wear, chip fractures and brittle fracture for dental composites by use of fracture mechanics. These studies have suggested that fatigue crack growth from a flaw played an important role in wear and fracture process of dental composites. However, fatigue crack growth testing of dental composites using standard test methods and specimens, such as specified by ASTM E-647-91, has not been carried out because of their brittleness.

In the present study, fatigue crack propagation was investigated for three commercial light-cured composites and three experimental light-cured unfilled resins using standard test methods and standard compact-type specimens (ASTM E 647-91) under the control of K-value with electro-hydraulic fatigue testing machine (EHF-FD01, Shimadzu). Then scanning electron microscope (SEM) was used to examine the fatigue fracture surfaces. In addition, the each effect of aging in 37℃

water for three months and post curing by heating (100℃ for 15 minutes) on fatigue crack growth rate was investigated. The fatigue crack growth rate (da/dN) under cyclic loading (frequency 10Hz, road ratio R=0.2) was obtained as a function of the stress intensity factor range (ΔK), and then a fatigue crack growth threshold (ΔK_{th}) was determined according to ASTM E 647-91.

The results obtained were as follows:

1. The Paris law ($da/dN=C(\Delta K)^m$) could be applied to the fatigue crack growth rate of the materials used in this study. Constant m was in the range of 24.3~32.2 for composite resins and 19.7~22.8 for unfilled resins. The ΔK_{th} was in the range of 0.43~0.82 $MPa \cdot m^{1/2}$ for composite resins and 0.20~0.22 $MPa \cdot m^{1/2}$ for unfilled resins. Constant m of dental composites was extremely higher than that of metal (m=2~7), but did not differ very much from each other. The fatigue crack growth rate of dental composites depended on ΔK_{th} rather than constant m.

2. Microstructural examination of fatigue fracture surfaces by SEM indicated that the fatigue crack of dental composites propagated along the interface between inorganic filler and matrix, and that some organic fillers were penetrated with fatigue cracks.

3. Fatigue crack growth rate was more sensitive to degradation of composites by aging in water than transverse strength.

4. The fatigue resistance of composites measured as ΔK_{th} decreased by aging in water. SEM observation showed that fatigue crack propagated in both matrix and filler-matrix interface after aging in water for three months.

5. Post-curing by heating had no effects on the fatigue crack growth rate of light-cured composites.

These results indicated that crack deflection and crack bridging by inorganic filler increased the fatigue resistance of composites, and that decrease of fatigue resistance by aging in water was caused by the degradation of resin matrix. From the present study, it was shown that the fatigue crack propagation test was an effective method to investigate toughening and degradation of dental composites.

(Request original article reprints to Dr.TAKESHIGE)

緒　言

近年，コンポジットレジンの物性の改良にはめざましいものがあり，審美的な材料として臼歯部へも広く適用されるようになった．しかしながら臼歯部への適用にさいし，摩耗，辺縁破折，体部破折など口腔内での耐久性に関する事項が依然として問題とされている[1)~4)]．これらの問題点が解決されない原因のひとつに口腔内での耐久性を反映する強度の評価法が確立されていないことがあげられる．これまでコンポジットレジンの強度に関しては，圧縮強度，引張り強度，曲げ強度，弾性率，降伏応力などの評価法で数多くの報告がされているが，これらの評価法の基準となる応力，ひずみなどは欠陥（亀裂や介在物）のない理想的な材料の力学的状態量であり，欠陥をもつ材料では応力拡大係数やJ積分値などの破壊力学的状態量がその基準とされる[5)]．破壊力学とは欠陥の存在あるいは発生が予測される材料を強度上安全に使用するための工

学的手法であり[6]，欠陥の存在が強度に著しく影響する脆性材料の強度評価に有用な方法として発展してきた．コンポジットレジン修復物には微小な欠陥が必ず含まれており，コンポジットレジンが脆性の高い材料であることを考え合わせても，その強度評価には破壊力学的手法が必要である．

摩耗，辺縁破折，体部破折には口腔内での咀嚼による疲労，すなわち繰り返し負荷される咬合力による疲労が大きく関与していると考えられる．疲労とは繰り返し荷重下の微小な欠陥からの亀裂の進展のことであり[7]，その解析には破壊力学的手法が有用である．近年，コンポジットレジンの強度評価への破壊力学的アプローチとして，平面歪み破壊靭性K_{Ic}を用いた報告が数多くされてきた[8~17]．しかしながら，平面歪み破壊靭性K_{Ic}は脆性破壊の基準値であり，疲労亀裂の進展に対する抵抗力を評価するにはより詳細な情報が必要とされる．そのひとつが疲労亀裂進展速度

であり，繰り返し荷重1サイクルで疲労亀裂が進む距離da/dNで表わされる．疲労亀裂進展速度は荷重繰り返しの間の応力拡大係数Kの変動幅ΔKの関数で与えられ，両者の関係は疲労亀裂進展特性とよばれる．疲労亀裂進展特性は疲労亀裂進展試験の結果から得られ，亀裂進展速度da/dNと荷重繰り返しの間の応力拡大係数Kの変動幅ΔKの関係を示すグラフ（da/dN-ΔK線図）で表現される[6]．

ところで複合材料であるコンポジットレジンの疲労亀裂の進展にはフィラー，マトリックス，および両者の界面が複雑に影響しあっていると考えられるが，詳細は明らかではない．またこれまでコンポジットレジンの疲労亀裂に関する研究では破壊靭性を計測するために疲労予亀裂を導入しているもの[18~20]，簡易的に亀裂進展速度を計測したもの[21]はあるが，定められた規格[22]に従って本格的に疲労亀裂進展試験をおこない，亀裂進展速度を求めたものはない．疲労亀裂進展試験を

実施することができればコンポジットレジンにおける疲労，すなわち摩耗，辺縁破折，体部破折の解明におおいに有用であると考えられる．

そこで本研究ではコンポジットレジンに疲労亀裂を進展させることを試み，疲労亀裂進展特性を調べることによりコンポジットレジンの疲労亀裂進展の特徴について検討した．ついでコンポジットレジンの水中保管による劣化の疲労強度への影響，光重合後の加熱処理の水中保管での持続性および疲労強度への効果などを，疲労亀裂進展特性を調べることによって検討した．

材料および方法

被験材料

本研究に使用したレジンを表1に示す．Clearfil Photo Posterior（以下CPPと略す），Clearfil CR Inlay（以下CRIと略す），PhotoClearfil Bright（以下BRTと略す）の3種の市販光重合型コンポジットレジンと，CPPからフィラーを除いたレジン（以下 CPP(-)と略す），CRIからフィラーを除いたレジン（以下CRI(-)と略す），フィラーを含まない光重合型実験レジン（以下unfilled resinと略す）を使用した．

unfilled resinはモノマーとして，Bis-GMA（新中村化学工業）と Triethylene glycol dimethacrylate（以下，TEGDMAと略す，新中村化学工業）を重量比で3:1に配合，重合開始剤として Camphorquinone（和光純薬工業）を使用し，その他重合促進剤，重合禁止剤を微量含有させた．

実験1．コンポジットレジンの疲労亀裂進

展試験

一般に亀裂をもつ部材に繰り返し荷重を与えると，亀裂先端近傍の応力状態，変形状態を一意に決定するパラメータである応力拡大係数Kも図1に示すように変動し，その変動幅ΔKは最大値と最小値の差，応力比Rは最大値と最小値の比として与えられる[6]．図2は金属の疲労亀裂進展の第Ⅱ領域での疲労亀裂進展速度da/dNと応力拡大係数Kの変動幅ΔKの関係を模式的に表したものである．第Ⅱ領域とは亀裂が繰り返し最大主応力に垂直に成長し，破断面にストライエーションを残す力学主導型の領域であり，さらにⅡa，Ⅱb，Ⅱcの領域にわけることができる．第Ⅱa領域ではΔKの減少とともにda/dNは急激に低下し，亀裂の停止する下限界応力拡大係数幅ΔK_{th}に至る．第Ⅱb領域では亀裂は安定して進展し，(1)式に示すParis則で知られる式が成立する[5]．

$$da/dN = C(\Delta K)^m \cdots\cdots (1)$$

a　　：亀裂長さ

N　　：繰り返し数

C，m：材料定数

ΔK　：応力拡大係数の変動幅

また第Ⅱc領域ではΔKが急速に増加しK_{max}が破壊靭性K_cに至ると不安定破壊をおこすことが知られている．このda/dN-ΔKカーブは疲労亀裂の進展特性を表すことで知られ，繰り返し荷重1サイクルで疲労亀裂が進む距離を表す亀裂進展速度da/dNと荷重繰り返しの間の応力拡大係数Kの変動幅ΔKの関係で表現される．

本実験では臼歯用レジンのCPP，前歯用レジンのBRT，フィラーを含まないunfilled resinの3種のレジンに疲労亀裂の進展試験をおこなった．試験はAmerican Standard of Testing Materials(以下ASTMと略す)の「定常状態の疲労亀裂進展速度の試験方法」の規格であるASTM E647-91[22]に準じておこない，試料は同規格で推奨されている標準コンパク

ト試験片で，図3に示す幅28mm，厚さ4mmのものを用いた．

図4に示すカミソリの刃を固定した分割金型にレジンを填入後ストリップスを介して透明アクリル板で圧接し光照射器（クイックライト，モリタ）にて240秒照射の後，多目的光重合器（αライト，モリタ）内で10分間重合させた．金型より注意深く取り出し，耐水研磨紙を用い流水下にて#1500まで研磨した後，試験開始まで大気中室温で3日間保管した．また試験開始24時間前に試験片の背面に歪みゲージ（KFG-5-120-C1-23N15C2，共和電業）を歪みゲージ用セメント（CC-33A，共和電業）で貼りつけた．試料数は3とした．

疲労亀裂進展試験は電気油圧サーボ式材料強度試験機（サーボパルサー EHF-FD01，島津製作所）にて，市販の亀裂進展試験プログラム（Rev 31，島津製作所）を本実験用に修正したプログラムを使用しておこなった．試験条件は応力比0.2とし，大気中室温にて周

波数10Hzの正弦引張り負荷を与えておこなった．図5に疲労亀裂進展試験中の写真を示す．亀裂長さの測定は次に示すコンプライアンス法でおこなった．コンプライアンスはばね定数の逆数であり，コンパクト試験片のコンプライアンスλは(2)式であたえられる．

$$\lambda = V / P \quad \cdots\cdots (2)$$

V：荷重点変位

P：荷重

図4のように試験片の背面に貼った歪みゲージから，背面ひずみ法で試験中の試料のコンプライアンスλを測定すると，間接的ではあるが(3)式で連続的に亀裂長さaを知ることができる[6]．

$$a = W \cdot (C_0 + C_1 \cdot F + C_2 \cdot F^2 + C_3 \cdot F^3 + C_4 \cdot F^4 + C_5 \cdot F^5) \quad \cdots\cdots (3)$$

ただし $F = 1/\{1+(B \cdot E \cdot \lambda)^{1/2}\}$

W　：試験片の幅

$C_0 \sim C_5$：試験片の形状によって決まる係数

E　：弾性率

B　：試験片の厚さ

試験中のある時点の亀裂長さをaとすると，その時のΔKは(4)式で表される．

$$\Delta K = \Delta K_i + (\Delta K_f - \Delta K_i)(a - a_i) / (a_f - a_i) \cdots (4)$$

ΔK_i：ΔKの初期値

ΔK_f：ΔKの最終値

a_i　：初期の亀裂長さ

a_f　：最終の亀裂長さ

試験開始後は5秒ごとに繰り返し数，亀裂長さ，ΔK値，荷重ピーク値，ひずみピーク値を測定演算しK値を制御しながらΔK漸減法で亀裂を進展させた．0.1mm亀裂が進むごとに繰り返し数Nを記録していき，ASTM規格で推奨している増分多項式法によって亀裂進展速度を決定していった．増分多項式法は連続する(2n+1)個のデータ点を，二次多項式に適合させる方法である．nは通常1から4までがとられるが，今回は一般的なn＝3でおこなった．

疲労亀裂進展試験の後，試料に引張り負荷を与え，急速破壊させた．試験終了後，疲労亀裂進展部と急速破壊部の破断面を通法に従って金蒸着し，走査型電子顕微鏡（S-2100B，日立製作所）にて観察した．

実験２．水中保管による曲げ強さと疲労亀裂進展特性の変化

本実験ではCPPとCPP(-)の水中保管による疲労亀裂進展特性の変化を調べ，また比較のため，曲げ強さ，曲げ弾性率の変化もあわせて調べた．

曲げ試験の試料は30×5×2.5mmの金型にレジンを填入後，ストリップスを介してスライドガラスで圧接し，光照射器（クイックライト）にて80秒，金型より取り出してさらに80秒，計160秒照射して作製した．耐水研磨紙を用い流水下にて#600まで研磨した後，37℃蒸留水中に試験開始まで１週間および3ヵ月保管した．水中保管後，万能試験機（オートグラフ AG-500A，島津製作所）にて支点間距離20

mm，クロスヘッドスピード0.5mm/minで各試料6個ずつ曲げ試験をおこなった．試験結果より曲げ強さを求め，曲げ弾性率は曲げ試験で得られた直線部分の傾きより求めた．試験結果より1週間値と3ヵ月値の有意差の検定をおこなった．本研究における有意差の検定はすべてt検定（$p < 0.05$）でおこなった．

亀裂進展試験の試料は，実験1と同様に作製した後，37℃蒸留水中に水中保管した．保管期間はCPPで1ヵ月，2ヵ月，3ヵ月とし，CPP(-)で3ヵ月とした．所定の期間の水中保管の後，1週間，37℃恒温箱内のデシケータで乾燥させ，その後大気中室温で3日間保管した．歪みゲージの貼付，亀裂進展試験，破断面の観察は実験1と同様におこなった．試料数は3とした．

実験3．コンポジットレジンの加熱処理の効果と疲労亀裂進展への影響

本実験ではCRIとCRI(-)を用い，コンポジットレジンの加熱処理の効果とその持続性，

さらに疲労亀裂進展への影響について調べた．

1）加熱温度が曲げ強さ，曲げ弾性率，破壊靭性K_{Ic}に与える影響

まず曲げ強さ，曲げ弾性率，破壊靭性K_{Ic}に加熱温度がどう影響を与えるかをCRIで調べた．光照射後に加熱重合器（KL-100，モリタ）にて60℃，80℃，100℃，120℃，140℃でそれぞれ15分間加熱処理をした群と加熱処理しない群（以下非加熱群）で各群6個ずつの試料を作製した．

曲げ試験では試料を作製後，試験開始まで37℃蒸留水中に1日保管したが，それ以外は実験2と同じ条件で作製した．K_{Ic}は ASTM E 399-90 の片側切り欠き入り3点曲げ試験片（SEN試験片）を用いる方法に準じて測定した．試料は30×5×2.5mmの金型にカミソリの刃を取り付けてレジンを填入し，光照射して片側の中央に長さ2.5mmの切り欠きが入った試料を作製した．照射時間，加熱処理，研磨，試験開始までの保管条件は曲げ試験と同様に

おこない，試験結果からK_{IC}を求め，平面歪み条件，小規模降伏条件の確認もおこなった．試験結果より非加熱群と加熱各群との間の有意差の検定をおこなった．

2）曲げ強さ，曲げ弾性率，破壊靭性K_{IC}の水中保管での変化

100℃加熱群と非加熱群の曲げ強さ，曲げ弾性率，破壊靭性K_{IC}の水中保管後の値をCRIを用いて調べた．試料は 1）と同様に作製後，2ヵ月間37℃蒸留水中に保管し，2ヵ月経過後，曲げ試験，K_{IC}試験をおこない，結果を1日水中保管のものと比較した．

3）硬さ，重合率の水中保管での変化

100℃加熱群と非加熱群の硬さと重合率の水中保管による経時変化をCRIで調べた．

硬さ試験の試料は内径15mm，厚さ1mmの円板試料用の金型にレジンを填入後，ストリップスを介してスライドガラスで圧接し，表から80秒，金型より取り出して裏から80秒，計160秒間光照射して各群5個ずつ作製した．

さらに100℃加熱群は100℃にて15分間加熱処理した．37℃恒温箱内のデシケータで2日間乾燥させた後，水中保管84日までのヌープ硬さの変化を調べた．計測は微小硬度計（MVK-E，明石製作所）にて荷重25g，保持時間30秒で，1試料につき5回おこない最大値と最小値を除いた3つの値の平均値をその試料の値とした．

重合率測定用の試料は内径15mm，厚さ0.2mmの円板試料用の金型にレジンを填入後，ストリップスを介してスライドガラスで圧接し，80秒間光照射して各群6個ずつ作製した．100℃加熱群はその10分後，100℃にて15分間加熱処理した．重合率は赤外線吸収スペクトルを測定し，1635cm^{-1}付近のビニル基の二重結合（C＝C）の吸収ピークと1605cm^{-1}付近のベンゼン環の吸収ピークから残存二重結合量を算出する方法[24~27]で求めた．赤外線吸収スペクトルの測定はフーリエ変換赤外分光光度計（FTIR-8100，島津製作所）を用い，透過

法でおこなった．測定条件は，分解能：4 cm^{-1}，積算回数：160回，ミラースピード：2.8mm/min，アポダイズ関数：HAPP-GENZELとした．未反応のレジンペーストのスペクトル測定は2枚のKBr錠にはさんでおこない，硬化試料のスペクトル測定は試料を錠剤ホルダーに装着しておこなった．スペクトル測定は試料作製直後，および作製45分後におこなった．その後，試料は37℃蒸留水中に保管し，3日，7日，14日，28日，42日後に重合率の変化を調べた．水分を含んだ試料には1630cm^{-1}付近にOH基の吸収帯が現れることから[26]，水中保管後の試料は37℃恒温箱内のデシケータにて24時間乾燥させた後，計測をおこなった．実験に用いた大きさの試料で24時間デシケータに保管することにより，水の影響を除外できるほど乾燥できることをあらかじめ予備実験で確かめておいた．

4）加熱処理が疲労亀裂進展に及ぼす影響

次に加熱処理が疲労亀裂進展にどのような

影響を及ぼすかをCRIとCRI(-)で調べた．

CRIとCRI(-)を用い，実験1と同様に試料を作製した後，100℃で15分間加熱処理をおこなった加熱群と加熱処理しなかった非加熱群で疲労亀裂進展試験を実施した．歪みゲージの貼付，保管条件，試験条件，破断面のSEM観察は実験1と同様におこなった．

成　　績

1．コンポジットレジンの疲労亀裂進展試験

図6に試験中のCPP試験片に生じた疲労亀裂の写真を示す．ASTM規格では進展した亀裂が試験片の対称面から±5°以上ずれてはいけないことになっている．大部分の試料はこの条件を満たしたが，一部の試料で±5°をはずれたものがあり，再試験となった．

図7に今回実験に用いた3種のレジンの亀裂進展特性を示す．図7においてCPPはΔKが1.0MPa・$m^{1/2}$のとき亀裂進展速度が約10^{-4}mm/cycleであり1サイクルで0.1μm亀裂が進展することになる．一方ΔKが0.8MPa・$m^{1/2}$に近づくと亀裂の進展速度は10^{-7}mm/cycleに近くなっていく．10^{-7}mm/cycleで亀裂進展は停止したとされ，ASTM規格でもこの速度に対応するΔKを下限界応力拡大係数幅ΔK_{th}としている[22]．2種の市販レジンのΔK_{th}はCPPで0.82MPa・$m^{1/2}$，BRTで0.43MPa・$m^{1/2}$，unfilled

resinで0.21 MPa・$m^{1/2}$であり，亀裂進展下限界が今回使用した3種のレジンの間では大きく異なった．一方，亀裂進展特性の傾きmはCPPが32.2，BRTが24.3，unfilled resinが19.7であり，CPP，BRT，unfilled resinの順に大きかったものの，レジン間で大きく異なったΔK_{th}に比べると材料間の差は顕著ではなかった．

図8a，bはCPPの破断面のSEM像で，aが疲労亀裂進展部，bが急速破壊部である．急速破壊部が比較的平滑な破断面を呈し，フィラーの露出はさほど認められなかったのに対し，疲労亀裂進展部では凹凸のある破断面を呈し，フィラーの露出が多く見られた．図8c，dはBRTの破断面のSEM像である．CPPと同様に，cの疲労亀裂進展部でフィラーが露出している像が多く観察されたのに対し，dの急速破壊部では平滑な破断面を呈していた．

2．水中保管による曲げ強さと疲労亀裂進展特性の変化

3ヵ月水中保管による，CPPとCPP(-)の曲げ強さと曲げ弾性率の変化を図9に示す．曲げ強さはCPP，CPP(-)，ともに1週間水中保管と3ヵ月水中保管で有意差はなく，3ヵ月の水中保管では曲げ強さの低下は認められなかった．一方，曲げ弾性率はCPPで1週間水中保管と3ヵ月水中保管で有意差があったものの，CPP(-)では有意差はなかった．

図10は亀裂進展特性の水中保管による変化を示したものである．CPP(-)はΔK_{th}が水中保管なしでは0.20MPa・$m^{1/2}$であるのに対し3ヵ月水中保管では0.14MPa・$m^{1/2}$に減少し，CPPでも水中保管が0，1ヵ月，2ヵ月，3ヵ月と長くなるにつれてΔK_{th}が0.82，0.79，0.73，0.71MPa・$m^{1/2}$と低下していった．一方，mはCPP(-)で水中保管なしでは21.0であったのに対し，3ヵ月水中保管で40.2と上昇した．CPPでも水中保管なしの32.2から1ヵ月，2ヵ月，3ヵ月水中保管でそれぞれ38.0，35.2，36.5となり，わずかに上昇したものの，ΔK_{th}のよ

うな大きな変化はなかった．CPPでは亀裂進展特性曲線は水中保管期間が長くなるにつれて進展抵抗の減少する側へ移動していった．

このように曲げ強さでは変化の認められなかった3ヵ月水中保管において，疲労亀裂進展試験で亀裂進展特性が変化し，ΔK_{th}が低下していることがわかった．

図11はCPPの水中保管3ヵ月試料の破断面のSEM像である．水中保管しなかった実験1のSEM像と同様に急速破壊部に比べると疲労亀裂進展部にフィラーが露出した像が多く観察されたが水中保管しなかった試料に比べると，マトリックスレジン内で破壊した部分も増加し，露出したフィラーにマトリックスレジンの付着した像が多く観察された．

3．コンポジットレジンの加熱処理の効果と疲労亀裂進展への影響

1）加熱温度が曲げ強さ，曲げ弾性率，破壊靭性K_{Ic}に与える影響

図12に示すようにCRIに加熱処理をおこな

うと，加熱温度80℃，100℃，120℃群では非加熱群に比べ，曲げ強さ，曲げ弾性率，K_{IC}のすべてが有意に上昇していた．上昇率は100℃群で，曲げ強さで9.6%，曲げ弾性率で22.7%，K_{IC}で14.4%であった．一方，60℃群では非加熱群とのあいだでK_{IC}，曲げ強さ，曲げ弾性率のすべてにおいて有意差はなく，140℃群ではK_{IC}と曲げ強さで非加熱群との有意差がなかった．

2）曲げ強さ，曲げ弾性率，破壊靭性K_{IC}の水中保管での変化

CRIの100℃加熱群と非加熱群の37℃1日水中保管と2カ月水中保管の曲げ強さ，曲げ弾性率，破壊靭性K_{IC}を図13に示す．1日後では認められていた非加熱群との有意差が，水中保管2カ月後では曲げ強さ，曲げ弾性率，K_{IC}ともに認められなかった．

3）硬さと重合率の水中保管による変化

図14aにCRIのヌープ硬さの変化を示す．CRIは100℃加熱処理によってヌープ硬さが

80.6から94.3へと17.0%上昇した．水中保管前の2日間の乾燥で100℃加熱群，非加熱群，ともに硬さの上昇を認めたが，上昇の程度は非加熱群のほうが大きかった．しかしながら水中保管7日後の計測では両群ともヌープ硬さが低下した．100℃加熱群のヌープ硬さは非加熱群に比べ水中保管期間を通じて有意に高く，7日後で17.2%，84日後で8.7%それぞれ高かった．

図14bは重合率の変化である．作製後45分の計測では非加熱群が58.3%，100℃加熱群が73.0%であり，加熱処理によって重合率に約15%の差が生じた．水中保管後は非加熱群が7日後まで上昇し，その後84日後まで63～65%で推移した．加熱群では水中保管による変化は認められず加熱後は73～75%で推移した．水中保管中も100℃加熱群と非加熱群との重合率は約10%の差が認められた．

4）加熱処理が疲労亀裂進展に及ぼす影響

図15に示すようにCRI(-)では100℃加熱処

理によってΔK_{th}が0.22から0.26に上昇し，亀裂進展特性曲線が進展抵抗が増す側に移動したものの，CRIでは加熱群，非加熱群とも0.82であり，加熱処理による変化は認められなかった．疲労亀裂進展への加熱の効果はCRI(-)であったもののCRIでは認められなかった．SEM観察ではCRIは疲労亀裂進展部，急速破壊部がそれぞれCPPと同様の破壊像をみせ，加熱処理による破壊像の差は認められなかった．

考　　察

歯科用コンポジットレジンは無機フィラーが高密度に充填されており脆性の高い材料であり，またコンポジットレジン修復物には必ず微小な欠陥が含まれている．欠陥を含む脆性材料の強度の解析には破壊力学が必要とされている[5]．鋼材の脆性破壊への適用で発展してきた破壊力学も金属材料から高分子材料，さらにセラミックス，複合材料へとその対象が拡張されてきた[28~30]．そのため複合材料である歯科用コンポジットレジンに関しても破壊力学を応用した研究が数多くみられるようになった．そのほとんどは平面歪み破壊靭性 K_{Ic} を用いたもので，強度評価の指標[8~14]として用いたものから，摩耗の予測[15]や接着力の評価[16,17]に応用したものなど，その適用範囲が広げられつつある．本研究での疲労亀裂進展試験も破壊力学的手法を用いたもので，応力拡大係数Kを自動的に制御しながら亀裂を進展させていく方法である．

線形弾性論によれば小規模降伏状態のとき，破壊靭性K_cは脆性破壊をおこす応力拡大係数Kと$K \geqq K_c$の関係にあり，脆性破壊が発生する応力拡大係数の臨界値（critical value）である．小規模降伏状態とは亀裂先端の塑性域の大きさが亀裂長さに比べて十分小さい状態をいい，応力拡大係数Kを破壊問題に適用するのに必要とされる条件である．また亀裂先端近傍の変形は図16に示すモードⅠ（開口型），モードⅡ（面内剪断型），モードⅢ（面外剪断型）の3つの独立した変形様式の和として与えられる．モードⅠの破壊靭性が平面歪み破壊靭性K_{Ic}であり，小規模降伏状態では破壊開始条件を物体の形状，寸法および荷重の大小にかかわらず，$K \geqq K_{Ic}$と書くことができる[5]．つまりK_{Ic}を用いることによって安全評価をおこなうことができるため，K_{Ic}についての研究が他のモードに比べて最も多い．

さて平面歪み破壊靭性K_{Ic}は与えられた材

料の脆性破壊に対する破壊抵抗を意味している．脆性破壊とは亀裂成長が不安定化するために生じる破壊様式であって，このとき亀裂が不安定進展するといわれる．これに対して疲労亀裂は安定進展するsub-criticalな亀裂であり，da/dNやΔK_{th}は与えられた材料の疲労亀裂に対する進展抵抗を意味している[6]．da/dNやΔK_{th}などの進展抵抗は亀裂進展試験をおこなって疲労亀裂進展特性（da/dN-ΔK線図）を測定し求められる．すなわち疲労に対する抵抗力を定量的に評価するには実際に亀裂進展試験をおこない疲労亀裂進展特性を求めることが必要となる．また摩耗のプロセスに関連するsub-surfaceでの微小亀裂の進展もsub-criticalなものであるため摩耗の解析にも疲労亀裂の進展試験が有効である[31~33]．

ところで歯科用コンポジットレジンには破壊靭性に関する研究は数多くあるものの，本格的に疲労亀裂進展試験をおこない，疲労亀

裂進展特性を求めたものはない．これは脆性の高い材料であるコンポジットレジンでは疲労亀裂を安定して進展させることが困難なためである．本研究では，コンポジットレジンに疲労亀裂を安定して進展させるには，亀裂先端近傍の応力状態，変形状態を一意に決定するパラメータである応力拡大係数Kを制御しながら試験をおこなう必要があると考えた．そこで一般工業材料を対象におこなわれているK値制御による疲労亀裂進展試験の方法を修正してコンポジットレジンに応用し，コンポジットレジンに疲労亀裂を進展させることができた．

一方，コンポジットレジン同様に脆性の高い材料として知られるセラミックスでは工業の分野で近年盛んに破壊力学を用いた研究がなされており，1990年に破壊靭性試験法がJISで制定されている[34]．また，繰り返し荷重による疲労はセラミックスにもおこり，セラミックスのなかでもとくに高温構造材として

有望な窒化けい素の疲労亀裂進展に関しては国内で多くの研究がある．今回，コンポジットレジンの疲労亀裂進展試験をおこなうにあたり，まず予備試験で試験材料の平面歪み破壊靭性K_{Ic}を求めた．ついで窒化けい素の疲労亀裂進展特性の傾きmの値(9～23)[36,37]と予備試験でのK_{Ic}の値を参考に，試行錯誤をしながらΔKの初期値ΔK_i，最終値ΔK_fを決め，ΔKを連続的に減少させながら亀裂を進展させた．

CPPの場合，1日水中保管後のK_{Ic}は予備試験では1.62MPa・$m^{1/2}$であり，図2に示す特性曲線での理論的なΔKの上限値$\Delta K_c=(1-R)K_c$を$K_{Ic}=K_c$として計算すると1.30MPa・$m^{1/2}$となる．本実験ではΔK_iを1.1MPa・$m^{1/2}$以上に設定すると亀裂成長が不安定化し，疲労亀裂を進展させることはできなかった．ΔK_iが1.05MPa・$m^{1/2}$以下のときは確実に亀裂進展させることができ，K_{Ic}から求めた理論値ΔK_cよりも20～30%程度小さい値を

初期値ΔK_iに選ぶ必要があった．

FERRACANEら[38]はSEN試験片を用いた実験で，予亀裂がないとK_{Ic}の値を過大に計測する可能性があることを報告している．予亀裂のないSEN試験片を用いてK_{Ic}を測定する方法は多くの研究が採用している方法であるが，切り欠き先端の曲率半径によって結果が変わり，曲率が大きいほどK_{Ic}が高めに誘導される．熊田らは予亀裂をいれたリング試験片でCPPのK_{Ic}を1.52MPa・$m^{1/2}$と，本実験や他の研究[39,40]より低めの値を報告している．本研究の予備試験で求めたK_{Ic}も予亀裂のないSEN試験片を用いたため真の値より大きい可能性があった．また疲労亀裂進展の上限を決める破壊靭性（疲労破壊靭性K_{fc}）は無履歴材の静的負荷に対して求められた破壊靭性K_cと一致するとは限らず[41]，鉄鋼材料の場合には$K_{fc} < K_c$と考えられている[5]．コンポジットレジンでも$K_{fc} < K_c$となるとすれば，$\Delta K_{fc} < \Delta K_c$であるから$K_{Ic}$より算出し

たΔK_cでは上限値をこえてしまう．このようにK_{Ic}を高めに計測していたり，ΔK_{Ic}＜ΔK_cとなっている可能性を考慮して，本実験でおこなったようにΔK_iは理論値より20～30％低めの設定が妥当と思われる．

疲労亀裂進展試験開始にあたっては試験片にわずかに引張り負荷をかけた状態で開始し，第1波による衝撃力がかからないように配慮した．当初，サンプリング間隔が30秒の市販プログラムを使用して実験を始めたが，試験を開始してまもなく亀裂が不安定進展してしまうことが多く，疲労亀裂の安定した進展は困難であった．同じ荷重下でも亀裂が長くなれば亀裂先端のK値は高くなる．亀裂長さを測定しフィードバックする30秒の間に亀裂が進んでしまうと，亀裂先端のK値は設定した値をこえてしまい，不安定進展するのである．このためサンプリング間隔を5秒に手直して制御精度をあげたプログラムを本実験で使用し，安定して疲労亀裂を進展させることがで

きた．TRUONGら[21]はdouble cantilever beamの試験片を使いコンポジットレジンの亀裂進展速度を計測している．これは最大値一定の片振り繰り返し荷重（2.8Hz）を数千回作用させて亀裂を 0.5～2mm進展させ，そのときの荷重からΔKを算出し簡易的にda/dNを求める方法で，亀裂長さが0.5～2mm進む間のK値を一定と仮定していることや，1試料から数個のデータしかとれないこと，da/dNが10^{-5} mm/cycle以下のデータをとるのが困難で，da/dNが10^{-6}mm/cycle以下のデータが必要なΔK_{th}を求めることができないなどの問題点がある．一方，本研究の方法は亀裂長さの増加によるK値の変化にも対応しており，1試料で連続して数十個のデータをとれ，da/dNが 10^{-6}mm/cycle以下のデータも容易にとれるためΔK_{th}の計測も可能であるなどASTM規格に準じた本格的な疲労亀裂進展試験といえる．

コンポジットレジンの疲労亀裂進展試験で

は繰り返し荷重によって疲労亀裂が進展し，その変動幅が進展速度を左右することから，Paris則（$da/dN = C(\Delta K)^m$）が適用でき，繰り返し依存性があることがわかった．表2に本研究の疲労亀裂進展試験によって求めた疲労亀裂進展特性のC，m，ΔK_{th}を示す．実験1に使用した3種のレジンの疲労亀裂進展特性の傾きmはCPPが32.2，BRTが24.3，unfilled resinが19.7であり，2～7である金属材料[42]に比べはるかに大きく，9～23のセラミックスと同等かそれ以上の値を示した．これはΔKのわずかな変化で亀裂進展速度が大きく変わることを意味しており，安定した疲労亀裂進展がおこるΔKの範囲は非常にせまいものであることが示された．CPPを例にとれば，ΔKが1.0MPa・$m^{1/2}$のときは0.82MPa・$m^{1/2}$のときの約1000倍の疲労亀裂進展速度であることになる（図7）．疲労亀裂進展速度を評価した設計の考え方は航空機や鋼構造物の余寿命評価に積極的に取り入れられている．

使用期間に発生した亀裂が最終破壊に至る前に，定期検査で発見でき，修理できるように設計のさいに疲労亀裂進展速度を考慮しておくのである（破壊管理制御設計）[42]．疲労亀裂進展速度の測定結果はコンポジットレジンの口腔内での亀裂進展の予測に用いることが可能である．CPPの疲労亀裂進展特性によればΔKが0.82MPa・$m^{1/2}$のとき10^{-7}mm/cycleの亀裂進展速度である．1年間の咀嚼回数を30万回[43]とすれば，咀嚼によるΔKが0.82 MPa・$m^{1/2}$のとき1年間に30μm亀裂が進展することになる．

しかしながら疲労亀裂進展速度を用いて口腔内のコンポジットレジンの寿命を予測するには初期欠陥の大きさ，咬合力によって修復物にはたらく応力の解析，窩洞形態による応力分布，などのデータが必要となるが，これらのデータについての研究はまだ十分とはいえず，一部のデータを仮定しておこなわざるをえない[44]．工業分野に比べてその臨床で

の許容亀裂長さが小さいコンポジットレジンにおいて，あいまいなデータに基づく仮定は危険であり，歯科領域における破壊管理制御設計の応用にはさらに研究をすすめる必要がある．

ΔK_{th}に比べるとmに材料間の差は認められなかったことから，ΔK_{th}はΔK_cを反映した値となる．ΔK_cはK_{Ic}と比例関係にあるから，コンポジットレジンにおいてはΔK_{th}とK_{Ic}がある程度相関することが示唆される．

亀裂進展下限界ΔK_{th}がCPP，BRT，unfilled resin の間で大きく異なったのはフィラーによる高靭化の程度の差によるものであろう．高靭化（toughening）とは亀裂が進展開始，あるいは成長するときの応力拡大係数，エネルギー解放率，破壊エネルギーを増加させ，進展抵抗を増す機構を付与することである[30]．今回，疲労亀裂進展部のSEM観察にフィラーが露出した像が多く認められたことから，コンポジットレジンにおいては亀裂がフィラー

に妨げられ直進せずにジグザグに進展するcrack deflection，亀裂をフィラーがつなぎ止める働きをするcrack bridgingなどがその高靭化の機構として働いたと考えられる．

unfilled resinのSEM観察では疲労亀裂進展部の一部で亀裂の進行方向にそって枝分かれしたすじ，リバーパターンが認められた．また熊田[19]が指摘するストライエーション様の像も図17に示すように一部に観察できたがその間隔は1～5μmであり，その部分の亀裂進展速度が0.05μm/cycleであったことから，ストライエーションである可能性は少ないと思われる．

疲労亀裂の進展経路について詳細に検討するために疲労亀裂進展部破断面の両面のマッチング像を観察した（図18）．CPPでは破断面からのフィラーの脱落は観察されず，亀裂は無機フィラーのフィラー・マトリックス界面にそって進展したものと考えられた．BRTでもフィラーの脱落は認められず，無機フィ

ラーの界面で亀裂が進展しているものの，有機複合フィラーを亀裂が貫いている像も観察された．SEM観察によって，疲労亀裂がフィラーとマトリックスの界面にそって進展した像が確かめられたこと，unfilled resinとコンポジットレジンでは進展抵抗が大きく違うことから，フィラーによって高靭化がなされたことが裏付けられた．またCPPとBRTのΔK_{th}の違いと破面観察から，有機複合フィラーの高靭化への寄与が無機フィラーに比べて小さいことが示唆された． crack deflection, crack bridgingなどのセラミックスでの高靭化の手法[30]と本研究の結果から，フィラーの大きさ，形態，粒度分布，界面処理がコンポジットレジンの高靭化に重要な影響を与えることが予想され，今後コンポジットレジンに高靭化をはかるうえで，フィラーによる高靭化に関する研究が必要と思われる．

コンポジットレジンは口腔内で咬合力のかからない状態でも唾液や食物による劣化をう

けるといわれている[45,46]．またコンポジットレジンを一定期間水中に保管すると物性が変化し[47,48]，強度が低下することが報告されている[49~52]．松川ら[52]はCPPを含む4種のコンポジットレジンの曲げ強さが水中保管3ヵ月まで平衡を保ち，6ヵ月ないし1年後くらいから経時的に減少すると報告している．本研究でもCPP，CPP(-)，ともに3ヵ月の水中保管では曲げ強さの低下は認められなかった．しかしながら疲労亀裂進展試験ではCPP，CPP(-)ともに3ヵ月水中保管でΔK_{th}が低下しており，またCPPでは水中保管期間が0，1ヵ月，2ヵ月，3ヵ月と長くなるにつれてΔK_{th}が低下していくことが確かめられた．このように曲げ強さでは変化の認められない時点でも，疲労亀裂進展特性が変化していることが示された．疲労亀裂は破壊荷重より低い荷重で亀裂進展がおこり，しかも進展エネルギーが低い経路を選んで進展すると考えられる．このことが曲げ強さの低下に至らなかったわずか

のコンポジットレジンの劣化を疲労亀裂進展試験では評価できた理由だと思われた．疲労亀裂進展試験はコンポジットレジンの劣化を早期に判定できる有用な方法であることが示唆された．

CPP(-)で水中保管後に疲労亀裂の進展抵抗が低下したことから，コンポジットレジンであるCPPのマトリックス部も水中保管によって疲労亀裂の進展抵抗が低下していたと考えられる．SEM観察においてもCPPの疲労亀裂進展部破断面に水中保管後は露出したフィラーにマトリックスレジンの付着した像が多く観察されるようになり，マトリックスレジン内で破壊した部分が増加することがわかった．これは水中保管でマトリックスレジンが劣化し，疲労亀裂の進展経路の一部がフィラー・マトリックス界面からマトリックスレジン内へと変化したためと考えられる．その結果，crack deflectionやcrack bridgingによる高靭化の効果が減じられたことが，水中保管に

よってΔK_{th}が低下したことの原因であると考えられた．CALAISら[53]はコンポジットレジンの水中保管後の曲げ強さの低下の原因がフィラー・マトリックス界面よりもマトリックスレジンの劣化によると報告している．本研究の水中保管による，疲労亀裂の進展抵抗の低下もマトリックスレジンの水中保管による劣化を示唆しており，今後コンポジットレジンの水中環境での耐久性の向上には，水中保管による劣化をおこしにくいマトリックスレジンの開発が必要と考えられる．

ところでセラミックスは水分の存在下で静的疲労が発生し，静荷重のもとでも亀裂が進展することが知られている[54]．セラミックスとコンポジットレジンは構造的にも物性的にも共通点が多く，また本研究の結果コンポジットレジンが水中保管によって疲労亀裂に対する進展抵抗が経時的に低下していくことが明らかになったことから，コンポジットレジンも水分存在下で静荷重による亀裂進展が

起こる可能性が考えられる．充填されたコンポジットレジンには咬合力による動的負荷のほかにフィラーとマトリックスの熱膨張係数の差や重合収縮による内部応力などの静荷重がたえず負荷されていると考えられる．口腔内でのコンポジットレジンの耐久性を考えるうえで静荷重による亀裂進展も検討していくべき事項であろう．

コンポジットレジンインレーシステムの製作過程に光重合型コンポジットレジンを光照射後加熱する，いわゆる加熱処理が導入されて，加熱処理の効果について数多く研究され，諸物性が向上すると報告されている[55~59]．本研究で使用したCRIの場合，加熱処理温度が80℃から120℃の間で曲げ強さ，曲げ弾性率，破壊靭性の向上が認められたのに対し，60℃，140℃の加熱では効果が十分ではなかった．60℃では加熱温度不足，140℃ではガラス転移点に近かったこと[60]がその理由と考えられた．加熱処理による物性向上の理由

としては加熱によって未反応部分が後重合し，マトリックスレジンやフィラー・マトリックス界面の重合率が上昇することなどが考えられている[55.61.62]．

しかしながらサーマルサイクリングの後に加熱効果が消失する傾向にあるとの報告[63]がある．本研究においても水中保管2カ月でK_{Ic}，曲げ強さ，曲げ弾性率，ともに加熱群と非加熱群との有意差はなくなり，水中保管によって加熱処理の効果が持続しないという結果になった．ところが硬さと重合率の加熱処理後の水中保管による変化を調べてみると，加熱群と非加熱群の有意差は水中保管後も持続していた．硬さは重合率によく相関する物性とされることから[64~66]，硬さで有意差が持続したのは重合率の差によるものと考えられた．このように加熱処理することによりマトリックスレジンの重合率が上昇し，水中保管によっても変化がないのに対し，K_{Ic}や曲げ強さ，曲げ弾性率で加熱処理の効果がなく

なった．本研究で計測した重合率はビニル基の芳香環に対する相対数の変化から求めたもので，ビニル基での重合部分以外で酸化，加水分解などがおきたとしてもこれを評価することができない．このことから加熱処理の効果が水中保管でなくなることの理由としてマトリックスレジンに重合率では評価できない劣化がおこることや，定兼ら[63]の指摘するようにフィラー・マトリックス界面の結合が水中保管によって加熱群，非加熱群ともに劣化するとなどが考えられた．

つぎに加熱処理による疲労亀裂の進展抵抗への影響について検討するため，CRIとCRI(-)を用いて疲労亀裂進展試験をおこなったところ，CRI(-)では加熱処理によってΔK_{th}が0.22 MPa・$m^{1/2}$から0.26MPa・$m^{1/2}$へと変化し，疲労亀裂の進展抵抗が上昇することが確かめられたものの，CRIでは加熱処理による変化は認められなかった．CRI(-)で加熱によってΔK_{th}が上昇したことで，フィラーぬきのレジンで

は重合率が上がることで疲労亀裂の進展抵抗が増すことが示された．一方，CRIでは変化がなかったことから，加熱によってはコンポジットレジンの高靭化がなされなかったことが示唆された．定兼ら[62]は加熱処理によってフィラー・マトリックス界面の結合も強化されると報告している．しかしながら，SEM観察によれば加熱群，非加熱群ともに疲労亀裂の進展はフィラー・マトリックス界面でおこり，加熱処理の有無ではこの進展経路に変化がなかったことから，フィラー・マトリックス界面が，加熱処理によって疲労亀裂に対する進展抵抗を変化させるほどは強化できていないことが示唆された．

コンポジットレジンの高靭化の機構を考えるとフィラー・マトリックス界面の結合を強化するより，フィラーの形態，大きさ，粒度分布を検討するほうが高靭化をはかるうえで効率のよいと方向と思われる．界面は複合材料の物性において重要な働きをし，界面特性

を制御することで破壊の状況を変えることができるといわれている[30]．仮にフィラー・マトリックス界面がマトリックス以上の強度になれば亀裂はもはや界面を進展しなくなり高靭化の機構は働かなくなる．コンポジットレジンにおいてもフィラー・マトリックス界面の結合を単に強化するのではなくマトリックスレジンとの協調をはかった適正な結合力が望ましいと思われる．すなわち水中保管後も亀裂がフィラー・マトリックス界面にそって進展し，crack deflectionやcrack bridgingなどの高靭化の機構が働くように，マトリックスレジンの耐水性をあげること，マトリックスレジンの強度にあわせた結合力を界面に付与することが重要であろう．しかしながらフィラー・マトリックス界面の結合力をむやみに低くすることは他の強度の点からは当然望ましくない．高靭化にともない強度も向上させることは強靭化と呼ばれているが[30]，この強靭化をはかることを目標にすべきであろ

う．

本研究の疲労亀裂進展試験を用いた検討から，マトリックスレジンの水による劣化を防ぐこと，フィラーの形態，性状の検討，フィラー・マトリックス界面の結合の適正化をはかることがコンポジットレジンの高靭化，耐久性の向上に重要であることが示唆された．フッ素分子を配合したベースレジン[67,68]などによる耐水性の高いマトリックスレジンの開発，アスペクト比の大きいフィラーの採用[69~71]などがその具体的な方法として考えられよう．

コンポジットレジンの疲労亀裂進展試験は疲労亀裂進展速度と下限界応力拡大係数幅ΔK_{th}などの疲労亀裂に対する進展抵抗を知ることができる．しかし現状では，疲労亀裂進展速度から口腔内のコンポジットレジンの寿命を予測する破壊管理制御設計の歯科領域への導入にはなお詳細な検討が必要である．現在のところ，疲労亀裂進展試験の結果はこ

れまでの強度のパラメータ単独では困難とされている，臨床での摩耗を含めた耐久性の総合評価の指標としてのとらえかたが適当であろう．しかしながら，疲労亀裂進展試験は進展抵抗値を知ることができることに加えて，試験後の破断面のSEM観察による進展経路の検討により，コンポジットレジンの劣化の機構を解明する情報を与えてくれ，強化すべき部分について示唆を与えてくれることから，コンポジットレジンに高靭化をはかり，耐久性を付与していくうえで今後ますます有用となる実験方法と考えられる．

結　論

コンポジットレジンにASTM規格に準じた疲労亀裂進展試験をおこない，疲労亀裂進展特性を調べることによりコンポジットレジンの疲労亀裂進展の特徴について検討した．さらにその詳細が不明であるコンポジットレジンの水中保管の疲労強度への影響，光重合後の加熱処理の水中保管での持続性および疲労強度への効果などを，疲労亀裂進展特性を調べることによって検討した．

結果は以下の通りであった

1．コンポジットレジンは繰り返し荷重により疲労亀裂が進展し，その進展にはParis則（$da/dN = C(\Delta K)^m$）が適用できた．金属材料に比べると，da/dN-ΔK線図の傾きmは大きく，亀裂進展の下限界値ΔK_{th}が小さく，亀裂が安定進展するΔKの範囲はきわめて狭いものであった．また傾きmはレジン間の差は顕著ではなく，疲労亀裂の進展抵抗はおもに亀裂進展の下限界値ΔK_{th}の値に左右される

ことが示された．

2．コンポジットレジンの疲労亀裂の進展はおもに無機フィラーのフィラー・マトリックス界面でおこることから，crack deflection, crack bridgingなどの高靭化の機構がフィラーによってもたらされていることが示唆された．また亀裂は有機複合フィラーを貫通することから高靭化への有機複合フィラーの寄与は無機フィラーに比べて小さいと考えられた．

3．水中保管後の曲げ強さの低下にむすびつかないコンポジットレジンの劣化を疲労亀裂進展試験によって評価することができたことで，疲労亀裂進展試験がコンポジットレジンの劣化を早期に判定できる有用な方法であることが示唆された．

4．水中保管でコンポジットレジンの疲労亀裂の進展抵抗が減少した．これはマトリックスレジンが劣化し，亀裂の進展経路がフィラー・マトリックス界面からマトリックスレジンに一部変化したことにより，フィラーによ

る高靭化の機構が十分に働かなくなったことがその理由として考えられた．

5．コンポジットレジンの加熱処理は曲げ強さ，曲げ弾性率，K_{Ic}，重合率，硬さなどを上昇させた．しかしながら，加熱処理で一旦上昇した物性も，重合率と硬さをのぞいて，水中保管後は加熱処理しないものと差がなくなった．

6．フィラーぬきのレジンでは加熱によって疲労亀裂の進展抵抗が増すものの，コンポジットレジンでは加熱による変化はなく，コンポジットレジンの高靭化の機構に加熱処理は影響を与えないことが示された．

7．コンポジットレジンの高靭化にはマトリックスレジンの耐水性の向上，フィラーの形態の検討，フィラー・マトリックス界面の結合力の適正化をはかることが重要であることが示唆された．

以上本研究により，コンポジットレジンにおける疲労亀裂進展試験は，疲労亀裂の進展

抵抗を知ることができることに加えて，劣化，強化の評価に有用な方法であり，コンポジットレジンの高靭化をはかるうえで必要となる実験方法であることが示唆された．

謝　辞

稿を終えるに臨み，本研究をおこなう貴重な機会を与えてくださり，終始御懇切なる御指導と御校閲を賜りました大阪大学歯学部歯科保存学講座土谷裕彦教授に深甚なる謝意を表します．また本研究の遂行に際し，ひとかたならぬ御指導，御教示を賜った大阪大学歯学部歯科保存学講座鳥居光男助教授に深く感謝いたします．さらに本実験の遂行に際し，多くの御助言をいただいた大阪大学工学部機械工学科城野政弘教授，菅田淳講師に深く御礼申し上げます．また実験レジンを提供していただいた株式会社クラレメディカル研究開発室の関係者各位，ならびに本研究に終始御協力くださいました大阪大学歯学部歯科保存学講座の諸先生に厚く御礼申し上げます．

最後に，精神面，生活面を陰ながら支えてくれた両親ならびに妻に心から感謝し，謝辞と致します．

文　献

1) LEINFELDER, K.F. : Wear patterns and rates of posterior composite resins ; Inter.Dent.Journal, 37, 152～157, 1987.

2) TYAS, M.J. : Correlation between fracture properties and clinical performance of composite resins in Class Ⅳ cavities ; Aust.Dent.J., 35, 46～49, 1990.

3) LUTZ, F., PHILLIPS, R.W., ROULET, J.F. & SETCOS, J.C. : In vivo and in vitro Wear of Potential Posterior Composites; J.Dent. Res., 63, 914～920, 1984.

4) 佐藤暢昭：臼歯修復用レジンの咬耗に関する研究－臨床試験および in vitro 試験による評価－；日歯保誌，33，345～385，1990.

5) 大路清嗣：総合材料強度学講座 5 破壊強度学；第1版，オーム社，東京，1～230，1985.

6) 國尾　武，中沢　一，林　郁彦，岡村弘

之：破壊力学実験法；第1版，朝倉書店，東京，1～225，1988.

7) REID, C.N., FISHER, J. & JACOBSEN, P.H. : Fatigue and wear of dental materials; Journal of Dentistry, 18, 209～215, 1990.

8) LLOYD, C.H. : The fracture toughness of dental composites Ⅲ. The effect of environment upon the stress intensification factor (K_{IC}) after extended storage; J.Oral Rehabil., 11, 393～398, 1984.

9) PILLIAR, R.M., SMITH, D.C. & MARIC, B. : Fracture Toughness of Dental Composites Determined Using the Short-rod Fracture Toughness Test; J.Dent.Res., 65, 1308～1314, 1986.

10) LLOYD, C.H. & ADAMSON, M. : The development of fracture toughness and fracture strength in posterior restorative materials; Dent.Mater., 3,

225～231, 1987.

11) PILLIAR, R.M., VOWLES, R. & WILLIAMS, D. F. : The Effect of Environmental Aging on the Fracture Toughness of Dental Composites ; J.Dent.Res., 66, 722～726, 1987.

12) DE GROOT, R., VAN ELST, H.C. & PETERS, M. C.R.B. : Fracture Mechanics Parameters for Failure Prediction of Composite Resins ; J.Dent.Res., 67, 919～924, 1988.

13) 松本 仁：コンポジットレジンの破壊靭性について；歯材器，7，756～768，1988.

14) FERRACANE, J.L. & MARKER, V.A. : Solvent Degradation and Reduced Fracture Toughness in Aged Composites ; J.Dent.Res., 71, 13~19, 1992.

15) TRUONG, V.T. & TYAS, M.J. : Prediction of in vivo wear in posterior composite resins : a fracture mechanics approach ; Dent.Mater., 4, 318～327, 1988.

16) DE GROOT, R., VAN ELST, H.C. & PETERS, M. C.R.B.: Fracture-mechanics Parameters of the Composite-Enamel Bond; J.Dent.Res., 69, 31～35, 1990.

17) TAM, L.E.& PILLIAR, R.M.: J. Dent. Res., Fracture Toughness of Dentin/Resin-Composite Adhesive Interfaces; J.Dent.Res., 72, 953～959, 1993.

18) 熊田勝一, 寺中敏夫, 澤 直之, 花岡孝治, 松澤 征, 岩本次雄, 尾田善彦, 肥後矢吉, 布村成具: リング試験片による破壊靭性値の測定; 歯材器, 10, 779～787, 1991.

19) 熊田勝一: コンポジットレジンのフィラー充填率が破壊靭性に及ぼす影響について; 日歯保誌, 35, 410～421, 1992.

20) 澤 直之, 寺中敏夫, 熊田勝一, 花岡孝治, 肥後矢吉, 布村成具, 岩本次雄: リング試験片を用いたコンポジットレジンの破壊靭性試験; 日歯保誌, 36, 82～91, 1993.

21) TRUONG, V.T., COCK, D.J. & PADMANATHAN, N.

: Fatigue Crack Propagation in Posterior Dental Composites and Prediction of Clinical Wear ; J.Appl.Biomat., 1, 21～30, 1990.

22) ASTM E 647-91 "Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates" ; 1991.

23) ASTM E 399-90 "Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials" ; 1990.

24) RUYTER, I.E. & SVENDSEN, S.A. : Remaining methacrylate groups in composite restorative materials ; Acta.Odontol.Scand., 36, 75～82, 1978.

25) ASMUSSEN, E. : Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers ; Scand.J.Dent. Res., 90, 490～496. 1982.

26) 佐藤文香，勝山　茂：可視光線重合型コンポジットレジンの積層充填法に関する研究

；日歯保誌，32，605～627，1989.

27）野本理恵，原嶋郁郎，平澤　忠：光重合型コンポジットレジンの重合率分布；歯材器，10，161～170，1991.

28）HULL,D：宮入裕夫，池上皓三，金原　勲：複合材料入門；第1版，培風館，東京，202～218，1985：An Introduction to Composite Materials:Cambridge University Press, Cambridge, 1982.

29）藤井太一，座古　勝：複合材料の破壊と力学；第1版，実教出版，東京，57～180，1985.

30）香川　豊，八田博志：セラミックス基複合材料；第1版，アグネ承風社，東京，1～194，1990.

31）HORNBOGEN,E.：The Role of Fracture Toughness in the Wear of Metals；Wear,33，251～259，1975.

32）SUH.N.P.：An Overview of the Delamination Theory of Wear；Wear，44，1

～16, 1977.

33) MAIR, L.H. & VOWLES, R. : The effect of thermal cycling on the fracture toughness of seven composite restorative materials ; Dent.Mater., 5, 23~26, 1989.

34) JIS R 1607-1990 "ファインセラミックスの破壊靭性試験方法" ; 1990

35) KISHIMOTO, H. : Cyclic Fatigue in Ceramics ; JSME International Journal, Series I, 34, 393~403. 1991.

36) 上野 明 : 常圧焼結窒化ケイ素の強度に及ぼす初期欠陥の影響とき裂進展挙動に関する研究 ; 学位論文, 65~84, 1990.

37) 高橋 学 : セラミックスの疲労き裂伝ぱ特性に関する基礎的研究 ; 学位論文, 13～26, 1993.

38) FERRACANE, J.L., ANTONIO, R.C. & MATSUMOTO H. : Variables Affecting the Fracture Toughness of Dental Composites ; J.Dent.Res., 66, 1140～1145, 1987.

39）藤島昭宏，宮崎　隆，青山真理子，鈴木　暎，宮治俊幸，トク・シャフューディン：臼歯修復用材料としてのコンポジットレジンの破壊靭性と破壊挙動；日歯保誌，34，45～53，1991.

40）藤島昭宏，宮崎　隆，青山真理子，鈴木　暎，宮治俊幸：コンポジットレジンインレーの破壊靭性について；歯材器，10，137～145，1991.

41）白鳥正樹，三好俊郎，松下久雄：数値破壊力学；第1版，実教出版，東京，23～26，1988.

42）城野政弘：金属材料の疲労き裂進展とその試験法，日本材料学会関西支部“最近の破壊力学とその応用に関する講習会”教材，48～70，1993

43）COFFEY, J.P., GOODKIND, R.J., DeLONG, R. & DOUGLAS, W.H.: In vitro study of the wear characteristics of natural and artificial teeth; J.Prosthet.Dent., 54,

273～280, 1985.

44) SAKAGUCHI, R. L., CROSS, M. & DOUGLAS, W. H. : A simple model of crack propagation in dental restorations ; Dent. Mater., 8, 131～136, 1992.

45) ROULET, J. F. & WALTI, C. : Influence of oral fluid on composite resin and glass-ionomer cement ; J. Prosthet. Dent., 52, 182～189, 1984.

46) VAN GROENINGEN, G., JONGEBLOED, W. & ARENDS, J. : Composites degradation in vivo ; Dent. Mater., 2, 225～227, 1986.

47) 竹重文雄，木ノ本喜史，北谷　真，讃井茂行，山田朋美，林　美加子，鳥居光男，土谷裕彦：光重合型コンポジットレジンのフィラー含有率と水中浸漬による影響（第1報）吸水膨張率とヌープ硬さについて；日歯保誌，34, 1166～1173, 1991.

48) 竹重文雄，木ノ本喜史，北谷　真，井上亮，樽味　寿，山本洋子，鳥居光男，土谷

裕彦：光重合型コンポジットレジンのフィラー含有率と水中浸漬による影響（第2報）吸水量，溶解量と水分拡散係数について；日歯保誌，35，101～108，1992.

49）SÖDERHOLM, K. J. M. & ROBERTS, M. J. : Influence of Water Exposure on the Tensile Strength of Composites ; J. Dent. Res., 69, 1812～1816, 1990.

50）藤島昭宏：直接引張り試験による可視光線重合型コンポジットレジンの水に対する環境耐久性の評価；歯材器，7，44～61，1988.

51）熊田さえみ：吸水およびサーマルサイクルがコンポジットレジンの機械的特性に及ぼす影響；日歯保誌，31，745～759，1988.

52）松川　泉，新井浩一：臼歯部用コンポジットレジンに関する研究－長期間の水中浸漬が材料学的性質に及ぼす影響について－；歯材器，7，425～438. 1988.

53）CALAIS, J. G. & SÖDERHOLM, K. J. M. : Influence of Filler Type and Water

Exposure on Flexural Strength of Experimental Composite Resins; J.Dent. Res., 67, 836～840, 1988.

54）田中啓介：セラミックスおよび先進複合材料の強度評価；日本材料学会関西支部“最近の破壊力学とその応用に関する講習会”教材，129～164，1993

55）寺地睦久，西田明弘，亀高範子，福留祐一，遠藤彰治，大森貴之，内海誠司，松村和良，井上　清：コンポジットレジンインレーに関する研究（第3報）可視光線重合型コンポジットレジンの機械的性質ならびに溶出量に及ぼす温度の影響；日歯保誌，28，1279～1285，1985.

56）竹重文雄，木ノ本喜史，林　美加子，鳥居光男，土谷裕彦：加熱処理による複合レジンの物性の変化；日歯保誌，31，春季特別号，27，1988.

57）竹重文雄，木ノ本喜史，林　美加子，伊賀己記，鳥居光男，土谷裕彦：レジンインレ

ーにおける加熱処理が物性に及ぼす影響；接着歯学，6，99～100，1988

58）WENDT, S. L. Jr. : The effect of heat used as a secondary cure upon the physical properties of three composite resins. I. Diametral tensile strength, compressive strength, and marginal dimensional stability ; Quint. Int., 18, 265～271, 1987.

59）TAKESHIGE, F., KAWAI, K., TORII, M. & TSUCHITANI, Y. : Effect of Heating on Physical Properties of Composite Resin ; J. Dent. Res., 69, 310, Abst. No. 1609, 1990.

60）GREENER, E. H. & BAKIR, N. : Glass Transition Temparatures in Posterior Composites ; J. Dent. Res., 65 ,219, Abst. No. 450, 1986.

61）高橋純造，岡崎正之，木村　博：シランカップリングとは；歯科技工，13，945～950，1985.

62）定兼美智子，多田利哉，井手滋人，中山雅博，西谷　展，内海誠司，鳥井康弘，井上　清：光重合型コンポジットレジンの機械的性質に及ぼす加熱処理の効果（第1報）フィラーのシランカップリング剤処理の影響；日歯保誌，35，677～684，1992.

63）定兼美智子，多田利哉，井手滋人，中山雅博，西谷　展，内海誠司，鳥井康弘，井上　清：光重合型コンポジットレジンの機械的性質に及ぼす加熱処理の効果（第2報）サーマルサイクリングの影響；日歯保誌，35,685～693，1992.

64）ASMUSSEN,E. : Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds ; Scand.J.Dent.Res.,90, 484～489, 1982.

65）FERRACANE,J.L. : Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins ; Dent.Mater., 1, 11

～14, 1985.

66) CHUNG, K.H. : The Relationship between Composition and Properties of Posterior Resin Composites ; J.Dent.Res., 69, 852～856, 1990.

67) 井上浩一，佐野　崇，小西法文，正村博行，松村和良，井上　清，田仲持郎：フッ素含有ベースレジンを用いた試作コンポジットレジンに関する研究；日歯保誌，34，春季特別号，11，1991.

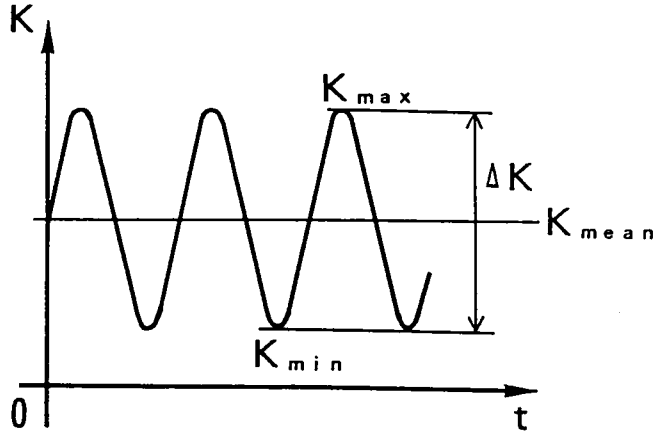
68) 平林　茂，平澤　忠：含フッ素芳香族ジメタクリレートおよびジアクリレートの光重合コンポジットレジンへの応用；歯材器，11，830～836，1992.

69) KRAUSE, W.R., PARK, S.H. & STRAUP, R.A. : Mechanical properties of BIS-GMA resin short glass fiber composites ; J.Biomed. Mat.Res., 23, 1195～1211, 1989.

70) GOLDBERG, A.J. & BURSTONE, C.J. : The use of continuous fiber reinforcement in

dentistry ; Dent. Mater., 8, 197～202, 1992.

71) INOUE, M., TORII, M. & TSUCHITANI, Y. : Mechanical properties of composite resins reinforced with milled glass fiber ; J. Dent. Res., 72 ,136, Abst. No. 257, 1993.



$$R = K_{min} / K_{max}$$

$$\Delta K = \begin{cases} K_{max} - K_{min} & (K_{min} \geqq 0) \\ K_{max} & (K_{min} \leqq 0) \end{cases}$$

図1　亀裂をもつ部材に繰り返し荷重を与えた場合の
亀裂先端近傍の応力拡大係数Kの変動幅ΔKと応力比R

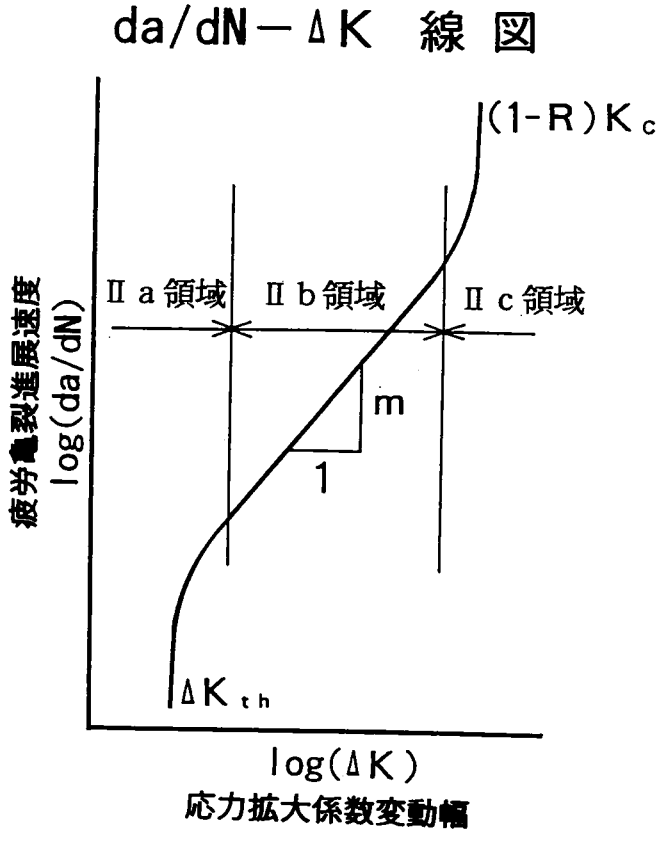


図２　金属での疲労亀裂進展の第Ⅱ領域における疲労亀裂進展速度da/dNと応力拡大係数変動幅ΔKの関係の模式図

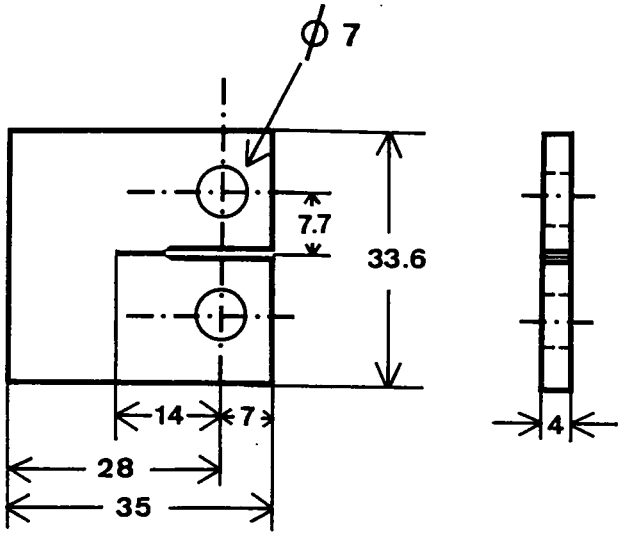


図3　ASTM E-647-91の標準コンパクト試験片形状に準拠し，ピン穴中央から背面までの寸法を28mmとした本実験のコンパクト試験片寸法図　（図中単位はmm）

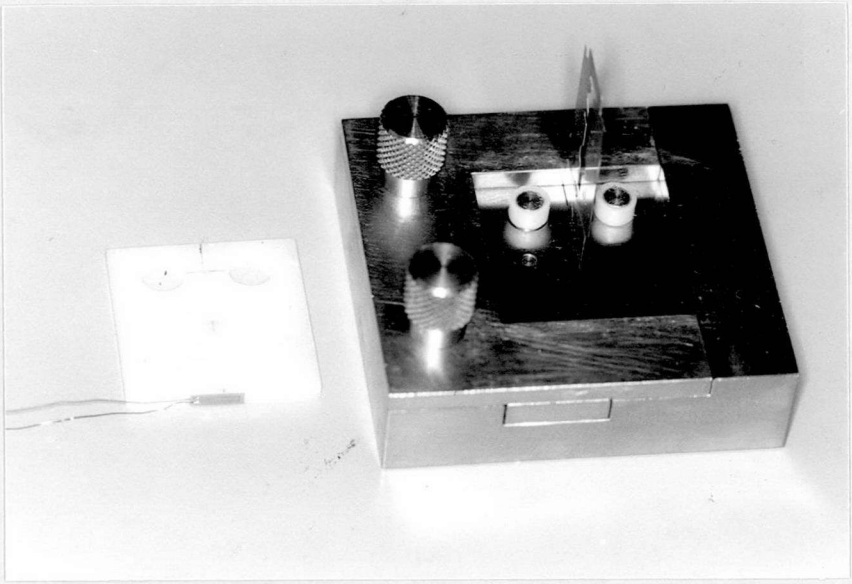


図４　歪みゲージを貼付したコンポジットレジンの試験片とステンレス製分割金型

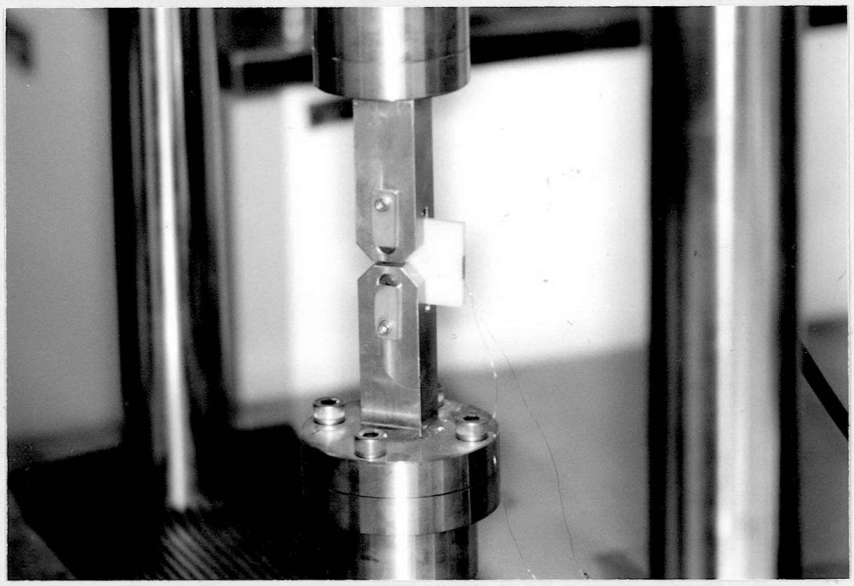


図５　疲労亀裂進展試験中のコンポジットレジン試験片

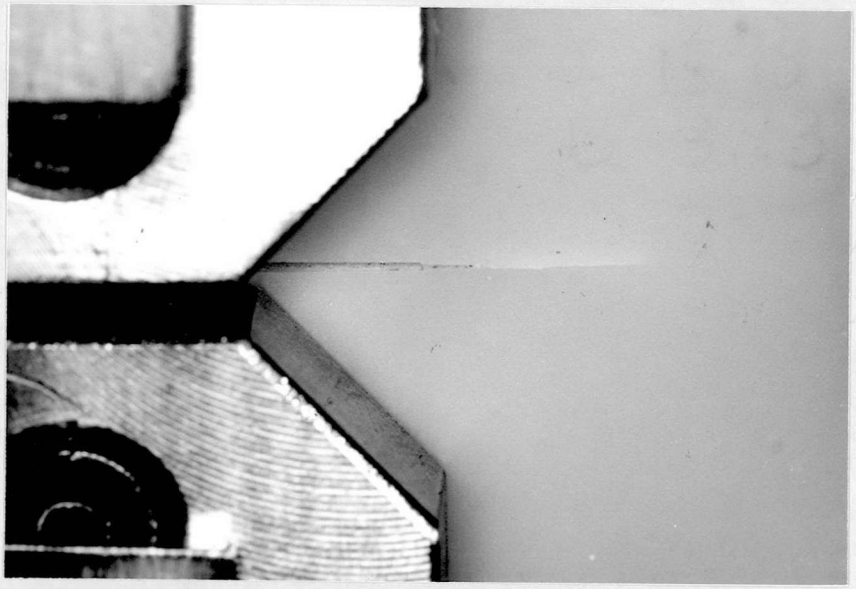


図6　Clearfil Photo Posterior（CPP）の試験片に進展した疲労亀裂

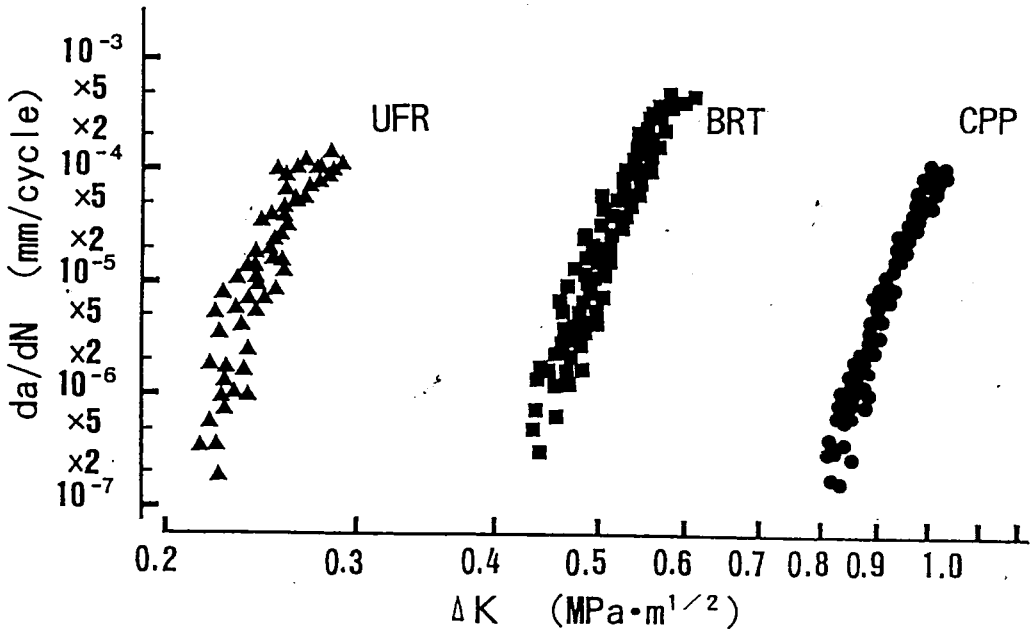


図7 Clearfil Photo Posterior (CPP), PhotoClearfil Bright (BRT), unfilled resin (UFR) の疲労亀裂進展特性 (da/dN−ΔK線図)

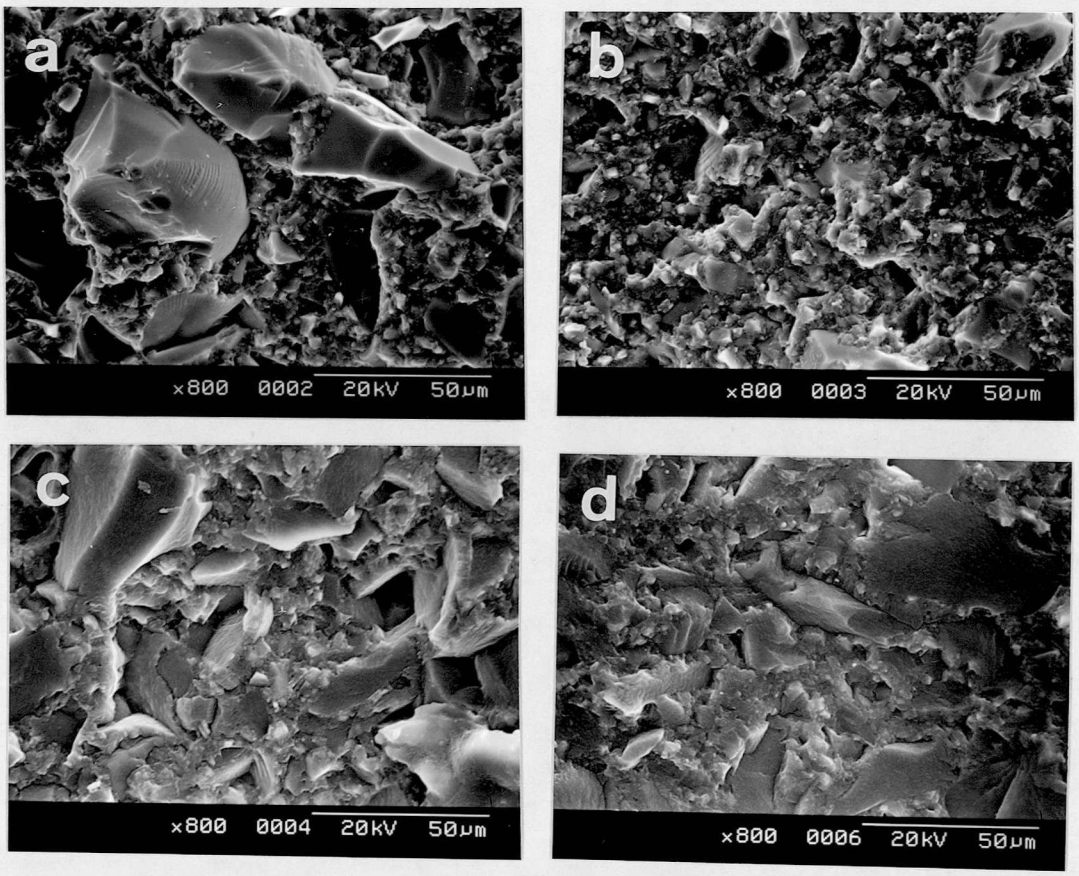


図8　Clearfil Photo Posterior (CPP) と PhotoClearfil Bright (BRT) の破断面のSEM像

a：CPP疲労亀裂進展部　b：CPP急速破壊部

c：BRT疲労亀裂進展部　d：BRT急速破壊部

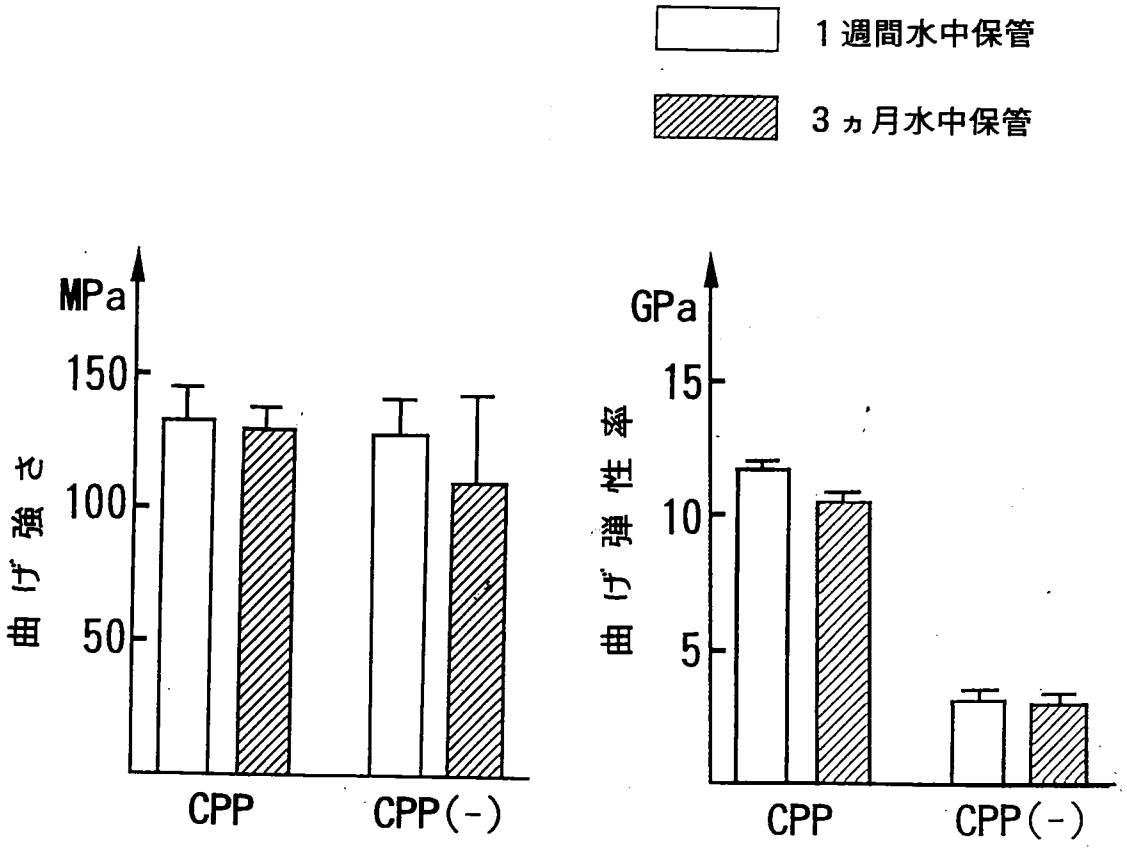
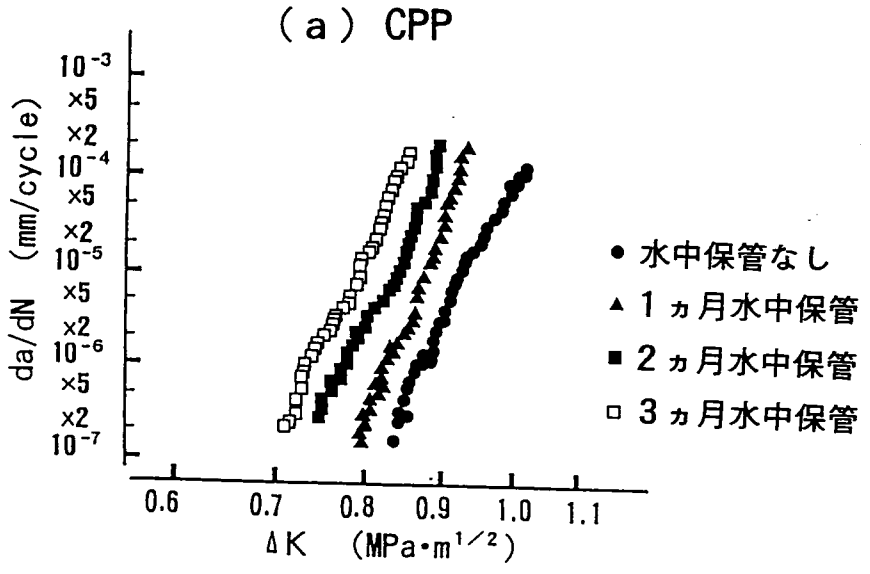


図9　Clearfil Photo Posterior (CPP) とClearfil Photo Posteriorからフィラーを除いたレジン (CPP(-)) の3ヵ月水中保管による曲げ強さ，曲げ弾性率の変化



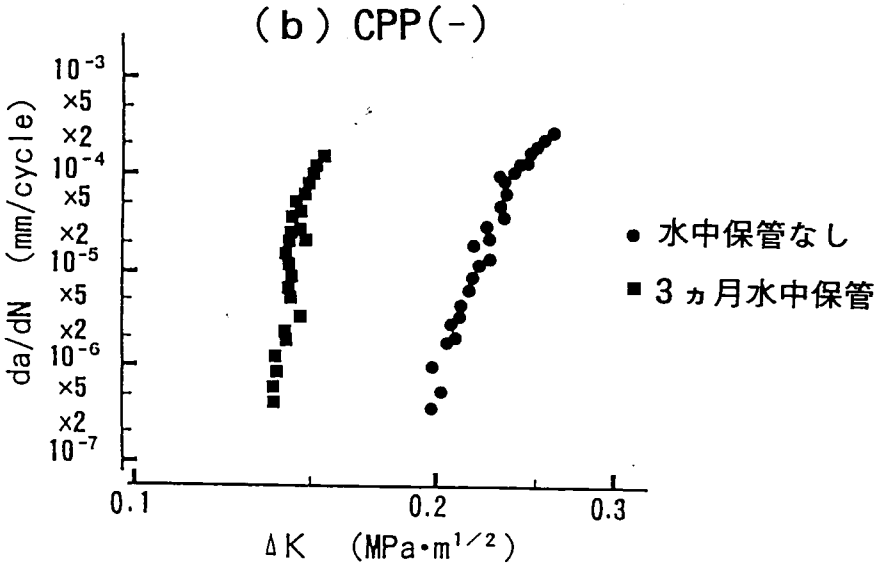


図10　水中保管による疲労亀裂進展特性（da/dN－ΔK線図）の変化

a：Clearfil Photo Posterior (CPP)

b：Clearfil Photo Posteriorからフィラーを除いたレジン（CPP(-)）

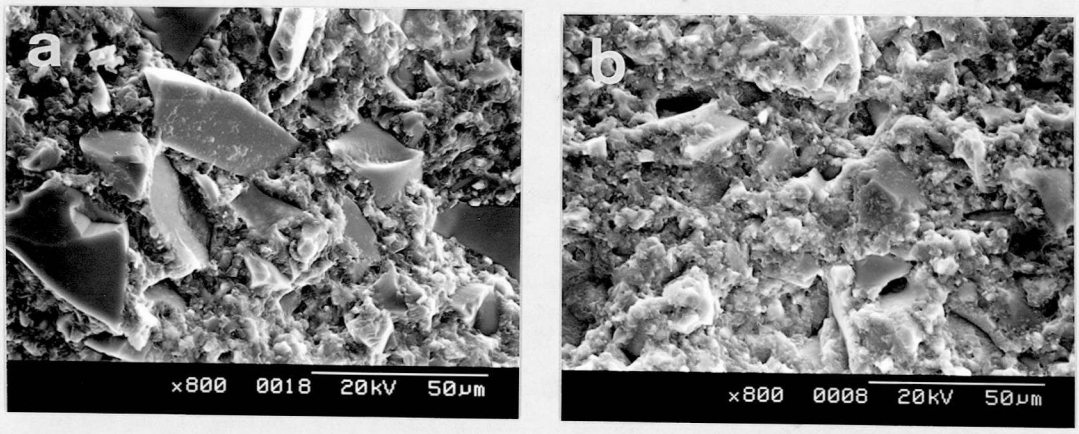


図11　Clearfil Photo Posterior（CPP）の3ヵ月水中保管試料の破断面SEM像
　　a：疲労亀裂進展部，b：急速破壊部

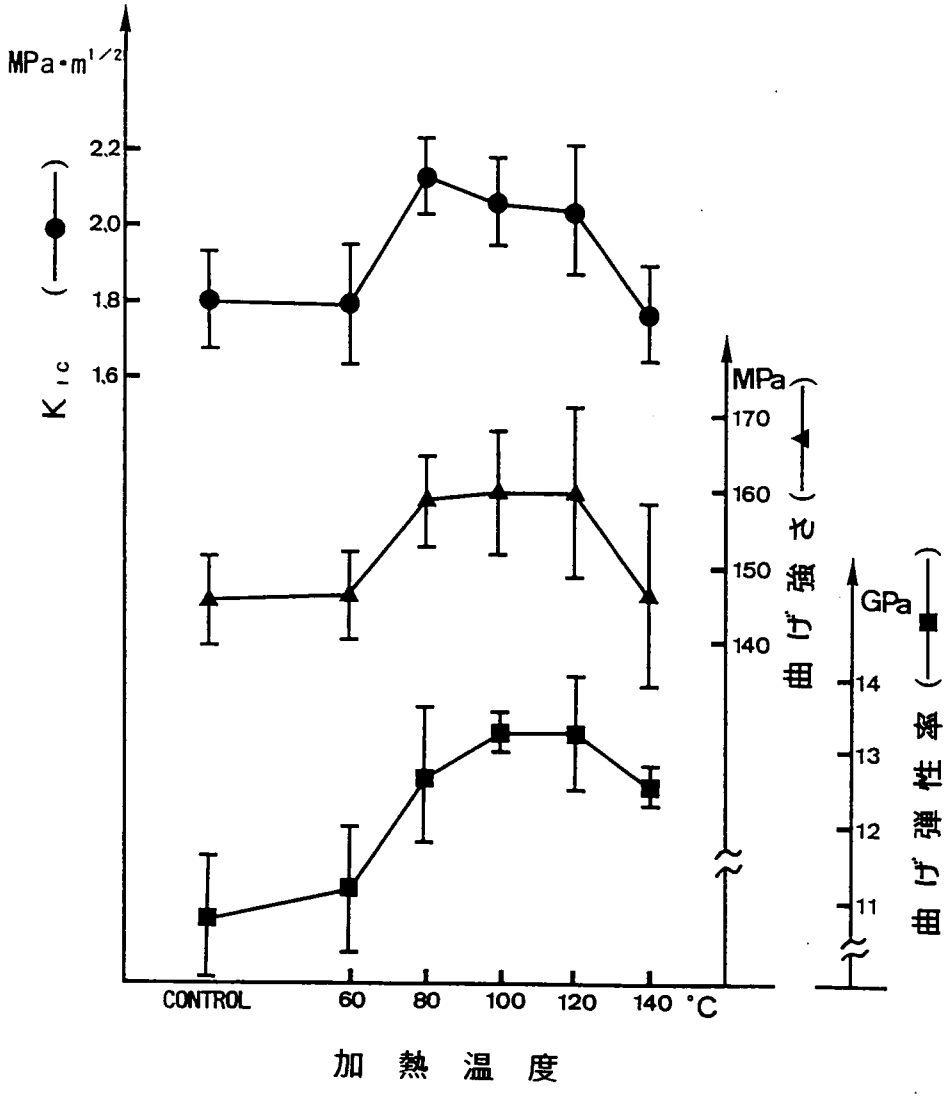


図12　CR Inlay（CRI）を15分間加熱した場合の加熱温度が曲げ強さ，曲げ弾性率，K_{IC}に及ぼす影響

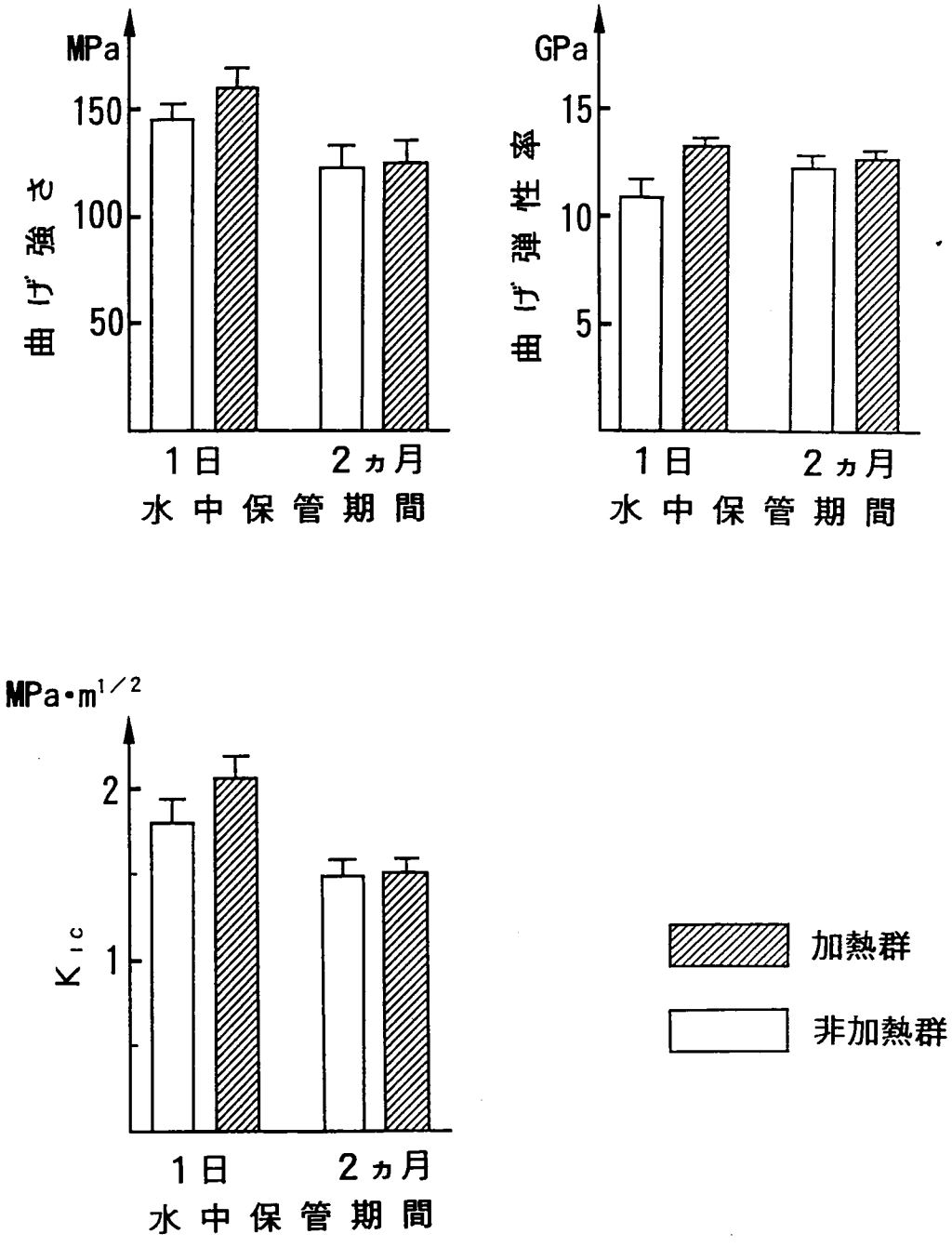
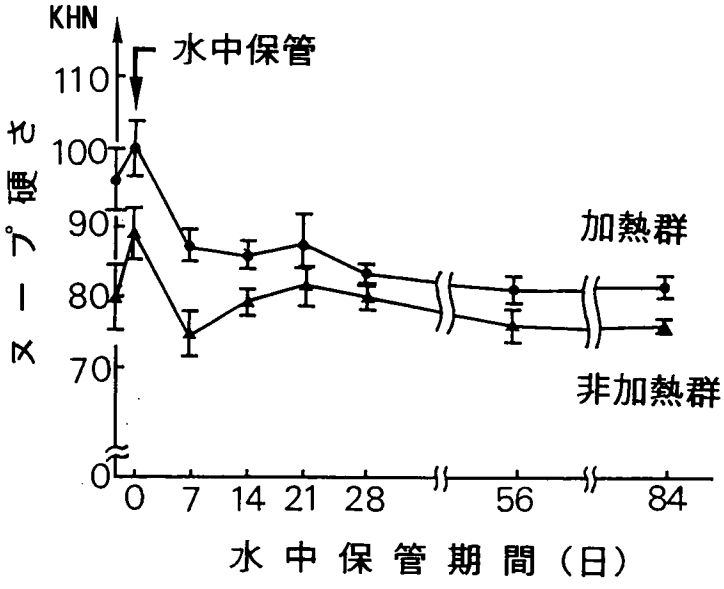
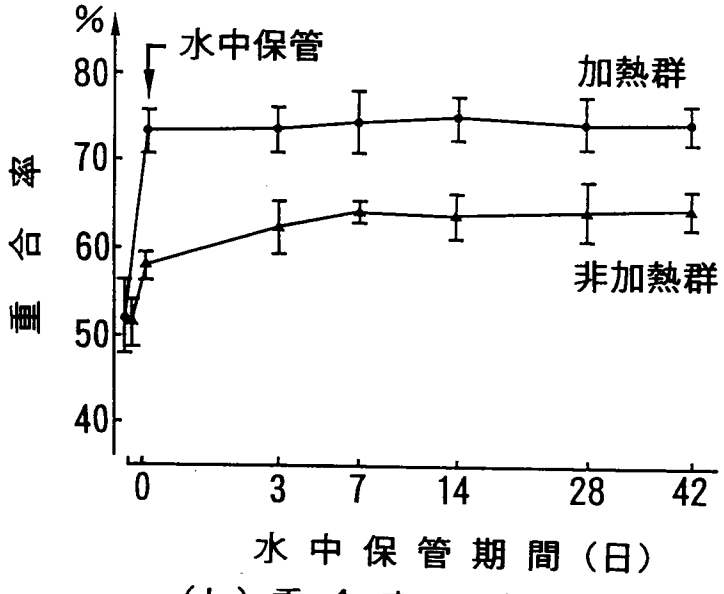


図13　CR Inlay（CRI）を100℃15分間加熱処理後，2カ月水中保管した場合の曲げ強さ，曲げ弾性率，K_{IC}の変化

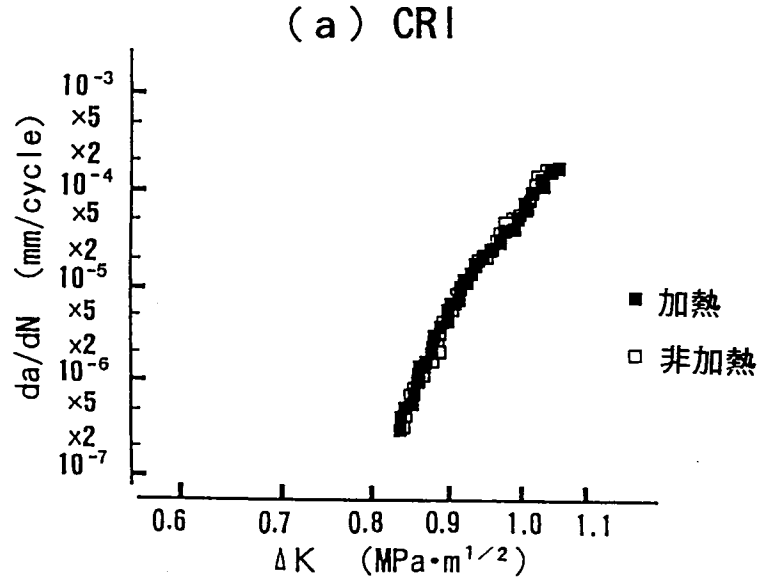


（a）ヌープ硬さの変化



（b）重合率の変化

図14　CR Inlay（CRI）を100℃15分間加熱処理後，水中保管した場合のヌープ硬さと重合率の経時的変化
a：ヌープ硬さ，b：重合率



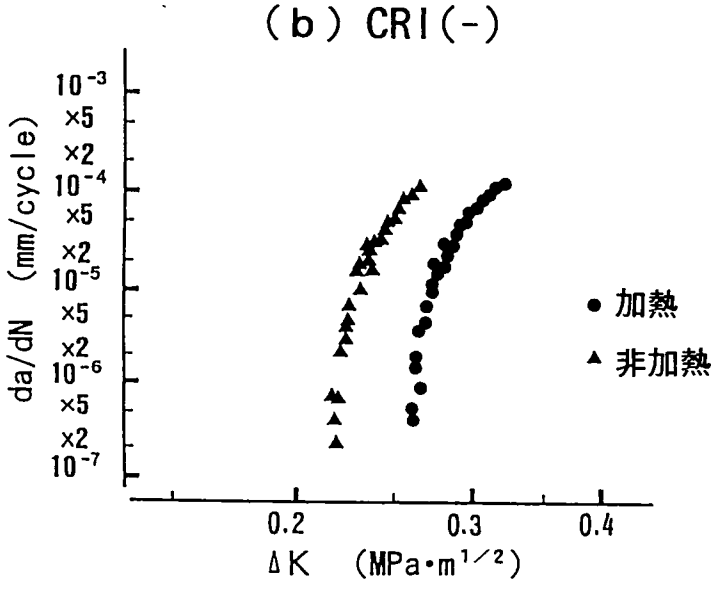
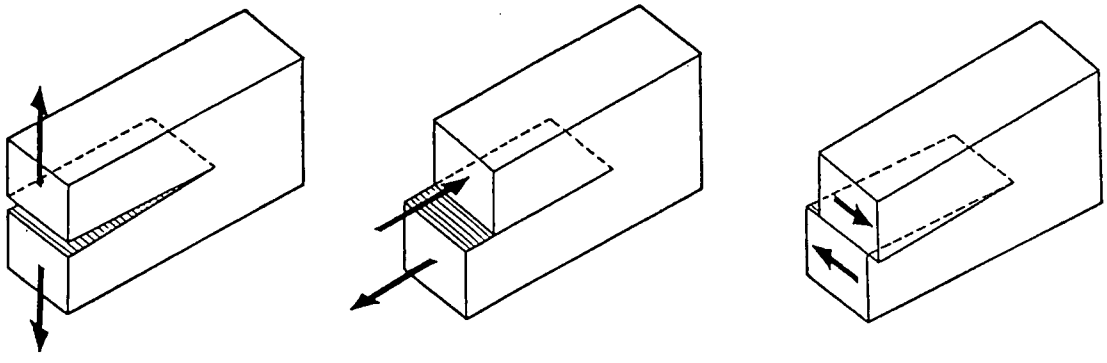


図15　100℃15分間加熱による疲労亀裂進展特性（da/dN－ΔK線図）の変化
a：CR Inlay (CRI)
b：CR Inlay からフィラーを除いたレジン (CRI(-))



モードⅠ（開口型）　　モードⅡ（面内剪断型）　　モードⅢ（面外剪断型）

図16　亀裂先端近傍の３つの変形様式

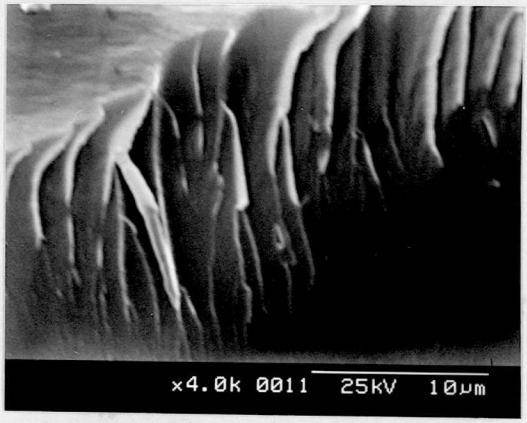


図17　unfilled resinの疲労亀裂進展部の一部で観察された
ストライエーション様のSEM像

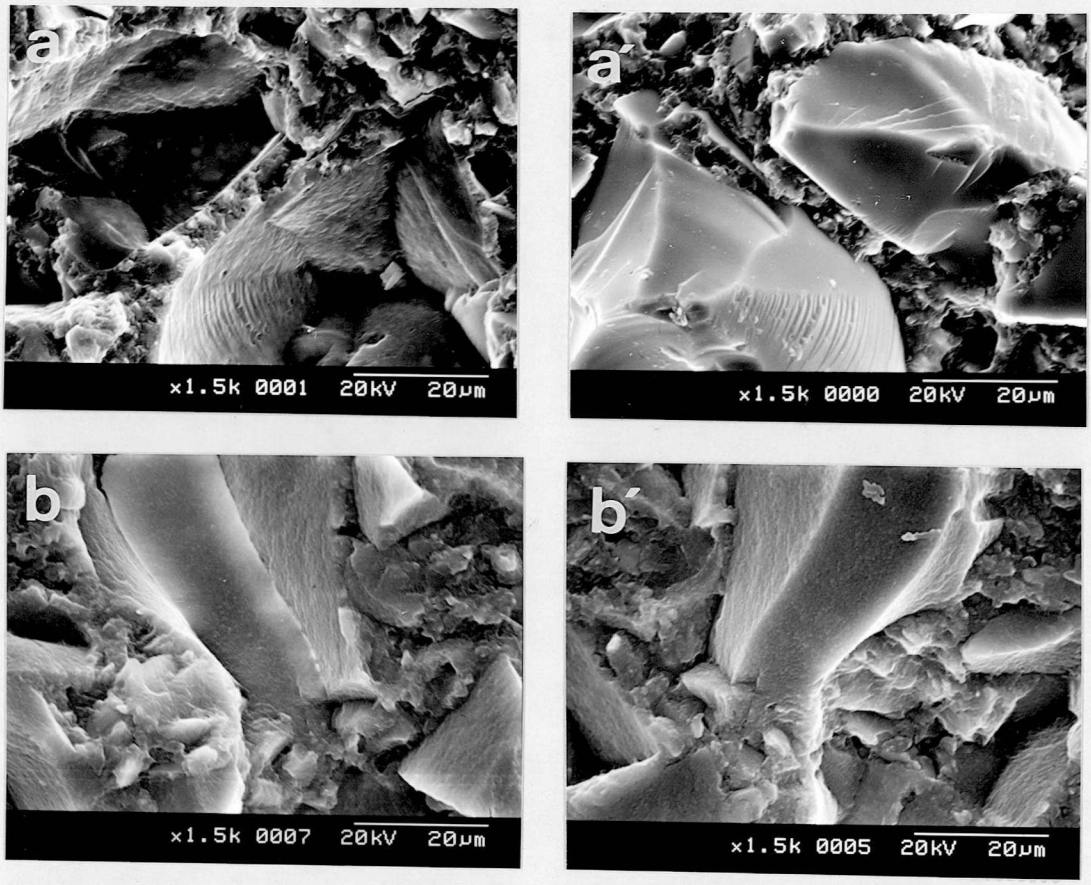


図18　疲労亀裂破断面のマッチング写真

a，a′ ： Clearfil Photo Posterior（CPP）疲労亀裂破断面

b，b′ ： PhotoClearfil Bright（BRT）疲労亀裂破断面

表１　被験材料

Material	Code	Lot No.	Manufacturer
Clearfil Photo Posterior	CPP	0016D	Kuraray
Clearfil CR Inlay	CRI	1123A	Kuraray
PhotoClearfil Bright	BRT	0009C	Kuraray
CPP without filler	CPP(-)	*	Kuraray
CRI without filler	CRI(-)	*	Kuraray
unfilled resin (Bis-GMA:TEGDMA=3:1)	UFR	*	*

表2　亀裂進展試験特性曲線（$da/dN = C(\Delta K)^m$）の C，m，ΔK_{th}

	C	m	ΔK_{th} (MPa•m$^{1/2}$)
unfilled resin	5.3×10^{9}	19.7	0.21
BRT	5.2×10^{2}	24.3	0.43
CPP	8.3×10^{-5}	32.2	0.82
CPP 1カ月水中保管	6.4×10^{-3}	38.0	0.79
CPP 2カ月水中保管	3.2×10^{-3}	35.2	0.73
CPP 3カ月水中保管	3.1×10^{-2}	36.5	0.71
CPP(-)	8.1×10^{8}	21.0	0.20
CPP(-)3ヵ月水中保管	8.2×10^{28}	40.2	0.14
CRI 非加熱	7.0×10^{-5}	31.3	0.82
CRI 100℃15分加熱	7.5×10^{-5}	31.8	0.82
CRI(-)非加熱	9.4×10^{8}	22.8	0.22
CRI(-)100℃15分加熱	5.5×10^{8}	20.9	0.26

脚　　注

本研究の一部は平成4，5年度文部省科学研究費補助金（一般研究B，課題番号04454469）によりおこなわれた．

本論文の一部は第68回国際歯科研究学会（IADR)(平成2年3月)，および第98回日本歯科保存学会1993年度春季学会(平成5年6月)において発表した．