

接着理論の新しい展開

—象牙質接着性に及ぼす microcracks の影響—

若狭 邦男, 池田 敦治

New Development of Adhesion Theory

— Effect of Microcracks on Dentine-resin Adhesion —

Kunio Wakasa and Atsuharu Ikeda

(平成15年2月17日受付)

緒 言

本研究では、micro-tensile bond 試験による象牙質接着強さを評価するために¹⁻⁹⁾、はじめに、接着される象牙質の諸性質の micro-tensile 試験による解析を行ってきた。すなわち、対照とする界面はレジン/象牙質界面であると考えているので、それらが adhesive resin layer/hybrid layer 界面の強さが接着強さであると仮定してきた。接着界面は resin composite/adhesive resin-layer 界面 (界面Ⅲ), adhesive resin layer/hybrid layer 界面 (界面Ⅱ), hybrid layer/dentine 界面 (界面Ⅰ) である。さらに、接着試験方法は micro-tensile bond 試験片 (接着面積を限定した試験方法として知られる) を用いた接着強さは従来の試験方法 (その「見かけ」の強さは高い値であっても平均値 20 MPa となった) に比べて、60 MPa (平均値) である。すでに報告したように¹⁻³⁾、象牙質に対する接着では、象牙質が外からの力を受けた時の力学的関係が必要とされる¹⁻¹⁸⁾。例えば、象牙質は collagen fibre を構成要素とするので、micro-tensile 試験が評価法のひとつとして推奨される^{10,11)}。なぜなら、その界面に対して均一に力がかかるからである。

本研究では、従来の接着試験による応力・ひずみ曲線に与える microcracks の影響を明らかにした。なお、crack, porosity あるいは defect を含めて、microcracks として考える。従って、重合時に生じたり、外からの

変形により生じる crack について microcracks とする。次に本研究で推奨される試験方法による結果から健全及び脱灰象牙質の応力とひずみの関係を検討して、象牙質の応力とひずみの関係を求めるための計算方法を求める。さらに crack 先端における equivalent crack を含む試験片について、その計算モデルを考える。これらに基づいて応力の大きさに対する影響を明らかにする micro-tensile bond 試験による応力解析モデルを提唱し、かつ応力・ひずみ関係を表わす影響因子を明らかにすることにした。

材料および方法

1. 象牙質について

既報^{1,2)}を参考にして対照とする象牙質は human dentine 試料である^{10,11,15,16)}。試験に供した接着面積及び外からの加重部位の面積は限定される。

2. 接着試験について

(1) 従来の接着試験方法

図1(a)及び(b)はそれぞれ通常に行われている方法 (ISO TS1 1405, 1994) 及び接着面積を 3 (幅) × 2 (厚さ) mm² として規定した中林の提唱する方法 (mini-dumbell type) の模式図である^{13,14)}。(a)では研磨した象牙質接着面 (この大きさは規定されていない) に対するアクリルレジンあるいはコンポジットレジンを接着した試験片である。凝集破壊 (cohesive failure) は外からの力がかかる半分に相当する部位 (fracture interface として図では示した) で生じることになる。もし microcracks が接着界面に相当する部位にあり、そこを起点として破壊するならば、界面破壊 (interfa-

広島大学大学院歯歯学総合研究科創生医科学専攻探索医科学講座 (主任: 岡崎正之教授) 本論文の要旨の一部は平成13年度秋期第38回日本歯科理工学会学術講演会 (平成13年10月19日) において発表した。

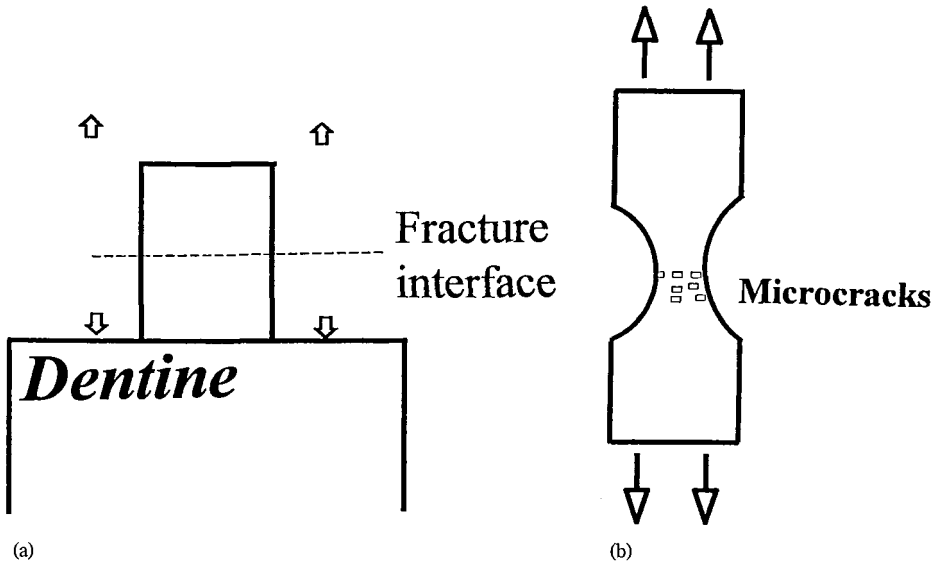


図1 従来の象牙質に対する接着試験の模式図を示す。
 (a) ISO規格による試験片（完全に界面に接着された場合、破壊する面は fracture interface である）
 (b) 中林による mini-dumbbell type 型試験片（microcracks が残留脱灰象牙質内に存在すると仮定される）

cial failure) が生じたものとする。 (b) ではその大きさ (6 mm²) が規定された試験片であり、残留脱灰象牙質であった部位に defect (本研究では microcracks とする) があるものとされている^{13,14)}。

(2) 本研究での接着試験方法
 外からの力がかかる界面を限定する方法として

micro-tensile bond 試験がある。Sano et al や吉山らによれば¹⁰⁻¹²⁾、接着界面での応力解析が可能である。Wakasa は接着界面を分類して、それらの接着界面の性質と接着強さに与える影響を明らかにした¹⁻⁹⁾。その想定された接着界面はレジジン/象牙質界面 (interface I, II, III) であり、その界面 II に対して外からの応

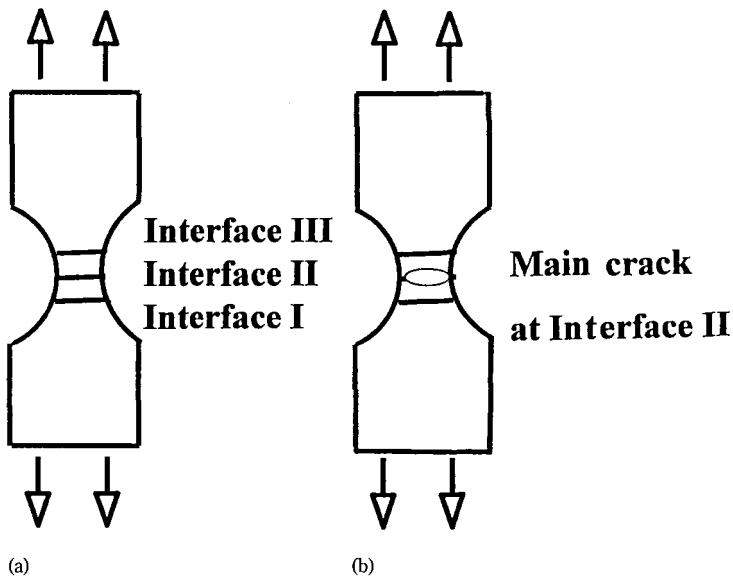


図2 本研究における象牙質に対する接着試験の模式図を示す。
 (a) micro-tensile bond 試験片 (interface の定義は本文に従う)
 (b) micro-tensile bond 試験片 (main crack の形成は界面 II で生じる)

力が負荷することになる。既報に従って¹⁾、健全及び脱灰象牙質の応力とひずみ関係を求めるための方法として提唱した micro-tensile 試験により試験片内部の microcracks が象牙質の強さに及ぼす影響が明らかにされる。

図2は micro-tensile bond 試験の模式図である。(a)では想定した界面を含む試験片を示しており、(b)では界面IIでの main crack 形成を示している。なお、界面以外の試験片内部で形成した crack を main crack ではなく microcracks として定義する。micro-tensile 試験の場合、図2と同様の dimension を持つ試験片が用いられた。

3. 計算について

(1) equivalent crack の算出

図3は crack 先端における equivalent crack を計算するための模式図である。ここでは、ある塑性領域 (plastic deformation zone : D_P とする) が equivalent crack (a_e) に対応すると仮定した¹⁹⁾。応力 σ_c (critical stress for fracture として、破壊時の臨界応力とする) が塑性領域の先端で生じ、塑性領域から離れる (その距離を r とした) に従って応力が減少することを仮定する。これにより D_P の大きさを評価されるので、その時の equivalent crack を計算することができた。

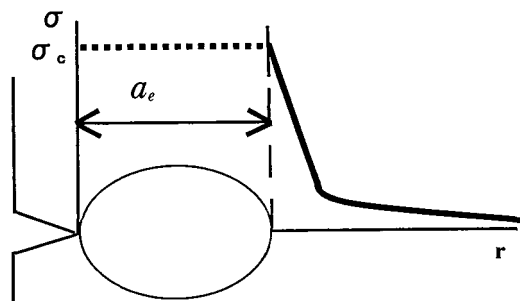


図3 crack 先端での equivalent crack の計算モデルを示す。図中の表記は本文に従う。

本研究では、equivalent crack に対応する crack が試験片内部で生じる microcracks を想定して、界面上で生じた場合には main crack として考えることとした。用いる計算方法は田中の方法¹⁹⁾を応用して、その時の equivalent crack をあらかじめ crack が存在していない un-notched sample (平滑材という) について求めると、

$$D_P = (\pi/8)(\bar{K}_{IC}/\bar{\sigma}_F) \quad (1)$$

である。ここでは、 D_P は臨界値 (critical value of deformation zone) であり、 \bar{K}_{IC} (モード I 型の破壊靱性

値) 及び $\bar{\sigma}_F$ (破壊時の応力) 値はそれぞれの値の平均値を意味している。従って、

$$\begin{aligned} \bar{K}_{IC}/\bar{\sigma}_F \\ = (8/\pi) a_e \{ \sec(\pi \sigma_c / 2\bar{\sigma}_F) - 1 \} \end{aligned} \quad (2)$$

が得られた。ここでは、 D_P の臨界値 (critical value of deformation zone) として D_C が与えられて、

$$D_C = a_e \{ \sec(\pi \sigma_c / 2\bar{\sigma}_F) - 1 \} \quad (3)$$

$$a_e = (1/\pi)(K_C^2/\sigma_c) \quad (4)$$

で与えられた結果、 $D_P = D_C$ の時、microcracks が形成されて、破壊に至ることを意味する。ここでは、 K_C (破壊靱性値) 及び σ_c (破壊時の応力) 値はそれぞれ亀裂材 (crack を先端に持つ試験片である) の値とする。従って、 K_C/\bar{K}_{IC} の一定値が与えられる時、式(4)を用いて σ_c と a_e の関係を求めることになる。

(2) 「真」の接着強さと microcracks との関係について
「真」の接着強さは界面IIの強さであると定義し、それに対する「見かけ」の強さは従来の接着試験により求められた試験片内部、あるいは界面上の microcracks の存在によって低下した界面強さの値に相当すると考えられる (図1 (a), (b) 参照)。そこで、健全象牙質は dentine matrix (dental tubule 以外の部位に相当する) 及び dental tubule の composite として仮定するので、外からの力がかかる方向、すなわち応力方向と dental tubule が平行及び垂直の場合がある。既報で用いた Eshelby's inclusion 問題 (一般には、その問題は matrix のなかに弾性率が異なる inclusion が存在すると仮定する) を応用するならば、それらの場合の応力が求められた^{1-9, 20, 21)}。そこで、破壊までの塑性変形と microcracks の関係を検討するために、その基本的な考え方を述べると、その表現するための式は collagen fibre を microcracks に置きかえることによって求められるということである。すなわち、

- ① composite としての応力とひずみ曲線として microcracks を含むものとして求める
- ② その時の microcracks を一つの相 (phase) であると想定してある量 (f_1) が matrix (ここでは apatite であり、その時の塑性変形後のひずみに対する応力の比を \bar{E}_T として、apatite の値である) のなかにあると仮定する。この matrix の定数は λ^m (ラーメの定数)、 ν^m (ポアソン比) 及び μ^m (剛性率あるいは横弾性率) で示される
- ③ その曲線を composite としての応力・ひずみ関係で見ると、その matrix 部分の応力と microcracks を含む象牙質部分の応力に関わる項に注目して、応力・ひずみ曲線が算出される。microcracks に

対応するラーメの定数及び剛性率は λ^P 及び μ^P で示される。この時、Eshelby's inclusion 問題では、 λ^P 及び μ^P がそれぞれ λ^m 及び μ^m に等価であると考えている

そこで、Mori et al^{20,21)} の考えに従い、 σ_0^c (この場合、塑性変形に伴う応力とした) が与えられた。

$$\begin{aligned} \sigma_0^c &= \sigma_y^0 + [2 f_1 \{1 + (\lambda / \lambda^m) \cdot (v^m / (1 - v^m))\} \mu^m + \bar{E}_T] e_P \end{aligned} \quad (5)$$

$$\sigma_0^c = \sigma_y^0 + (2 f_1 A^m \mu^m + \bar{E}_T) e_P \quad (6)$$

ここでは、 f_1 は microcracks の量 (fraction, 体積量) を表わして、 A^m の値を $\{1 + (\lambda / \lambda^m) (v^m / (1 - v^m))\}$ とした。

従って、脱灰象牙質の応力の変化をひずみの変化量ごとに collagen fibre 量に対して求めた方法と同様に¹⁾、式(5)あるいは(6)を用いるならば、象牙質内部における microcracks の体積量とその象牙質の応力・ひずみ曲線に与える影響を示すことができると考えられる。

結果および考察

1. 従来の接着試験による「見かけ」の強さについて

図4は従来の接着試験による象牙質接着試験片(対照試料は bovine dentine である)の応力・ひずみ曲線を示す。これらの曲線は従来の方法(図1(a),(b))で得られる例のひとつである。図には降伏応力まで増加して降伏した後、応力の値は増加して試験片は破壊に至り(凝集破壊)、その時の応力は凝集応力(cohesive strength)である(図1(a)参照)。他方、それよりも低い強さで破壊し(界面破壊)、界面強さ(adhesive strength)として与えられる。これは界面における microcracks の存在によるものである(図1(b)参照)。

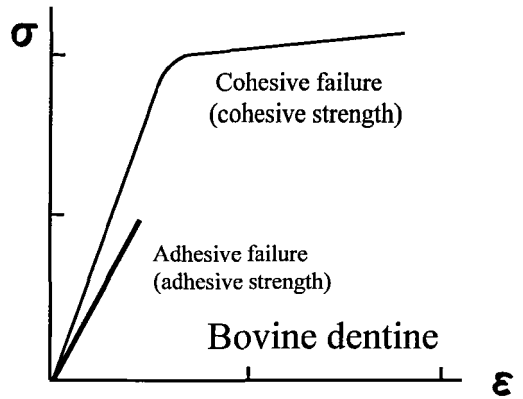


図4 従来の接着試験により求められる応力・ひずみ曲線の例(模式図)である。それぞれの曲線の意味は本文に記述されている。

strength)として与えられる。これは界面における microcracks の存在によるものである(図1(b)参照)。

2. 「真」の接着強さについて

(1) 象牙質の matrix (dentine matrix として想定した場合)の強さについて

図5(a)では micro-tensile 試験により得られた健全及び脱灰象牙質の応力・ひずみ曲線を示し、(b)にはそれらを合成することにより、dentine matrix のみの応力・ひずみ曲線を与えたものである。この場合、それらは同一体積量であるとして計算した。降伏応力まで増加するまでは脱灰象牙質の変形は極めて小さいことを示しており、このことは脱灰処理した collagen fibre の変形は大きな変形をその降伏後、その collagen fibre が変形を分担していることを意味する。なお、既報¹⁾

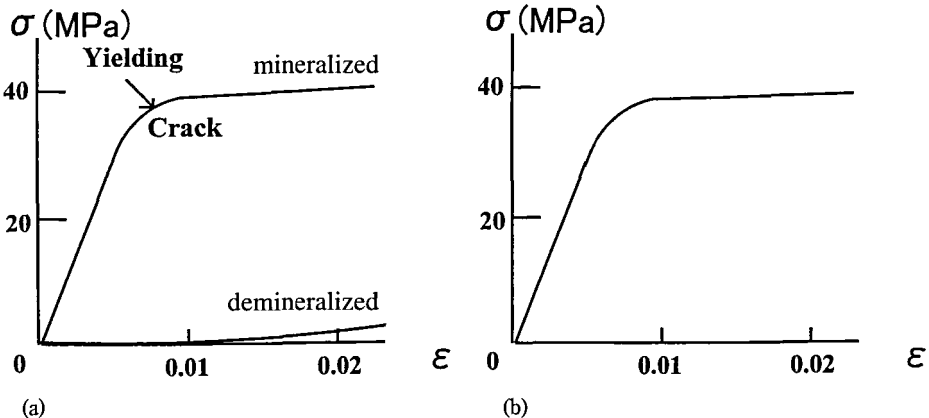


図5 応力・ひずみ曲線の例を示す。yielding は降伏現象であり、その時 crack が生じるものと考えられる。
 (a) 健全象牙質による mineralized dentine と demineralized dentine による応力・ひずみ曲線
 (b) それらを合成した応力・ひずみ曲線

に示したように、応力の値が増加して試験片が破壊に至り、dentine matrix が担う破壊ひずみは小さくなり、0.025 (平均値) であった。脱灰後の変形を担う部位は collagen fibre であることを示している。

図6は micro-tensile 試験により得られた健全象牙質の応力・ひずみ曲線 (experimental) と理論的に式(5)あるいは(6)により得られた曲線 (dental tubule の体積量を 0.5 とする) の模式図である。dentine matrix のみの応力・ひずみ曲線を見ると、その内部に microcracks を含むので、実際には理論的に求めた値よりも小さくなり、experimental として示された曲線として与えられた。

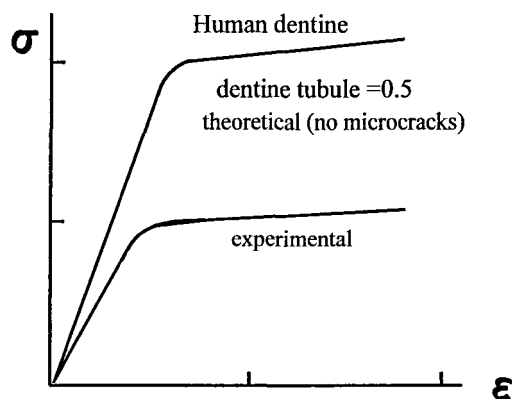


図6 健全象牙質 (human dentine) の応力・ひずみ曲線を本文に述べた式により計算した場合と実際の例 (experimental) の模式図である。

(2) 象牙質の強さに及ぼす microcracks の影響について

crack の先端における equivalent crack を想定するならば (図3), 試験片内部の microcracks がその応力・ひずみ曲線に及ぼす影響を検討することができる。対照とした象牙質は dentine matrix を柔らかい相として、かつ dental tubule を硬い相として仮定しているの、象牙質にかかる応力計算では硬い相では弾性率がゼロであると考えることによって空洞であることを示されるので、その強さが計算された¹⁾。従って、microcracks と応力・ひずみ曲線の関係を検討する。

図7では micro-tensile 試験によって得られた応力・ひずみ曲線を参考にして、式(5)あるいは(6)で求めた値 (σ^{the}) を用いて実際の値 (σ^{exp}) を各 dental tubule = 0.5, 0.6 に対して、ひずみごとに $\Delta\sigma$ を計算した。なお、計算値は白丸で表示される。

その結果、microcracks が存在しなければ、象牙質の matrix の強さは極めて大きいことがわかる。すなわち、

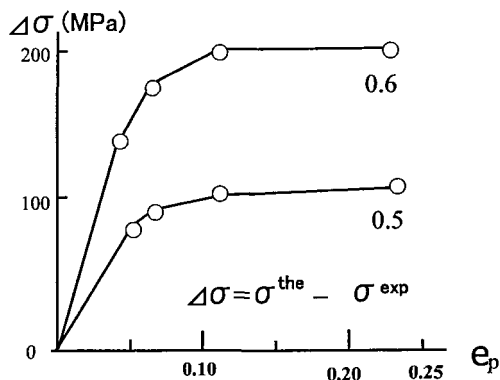


図7 健全象牙質の応力に対する microcracks の影響を示すために、図中の式により表わしたものである。なお、dental tubule の体積量を 0.5, 0.6 とした。

その理論的に求めた値と実際の値には大きな差が生じた。

脱灰象牙質の応力変化に相当するところでは、考えている小さなひずみにおける collagen fibre が担う変形の影響は小さい (図5 (b) では、この部分は応力・ひずみ曲線上では考慮されない) ので、microcracks を含有する象牙質の応力・ひずみ曲線への影響を示すことができた。

3. microcracks の形成と equivalent crack について

図8は equivalent crack (a_e) に対する σ_c を示したものである。式(1)から(4)を用いて、 $K_C / \bar{K}_{IC} = 0.44, 0.68, 0.88$ の時に計算された σ_c の値を用いた。応力・ひずみ曲線における microcracks の影響について明らかになった。その時の破壊時の応力の値は equivalent crack 長さの増加に対して直線的に低下する

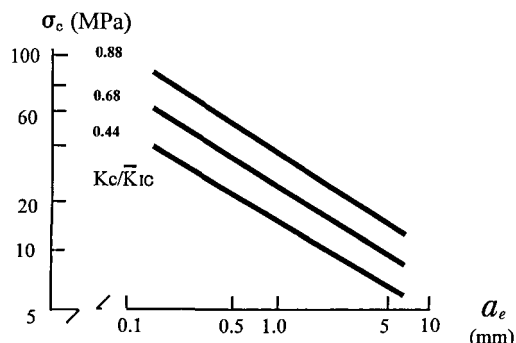


図8 破壊時の臨界応力の値を equivalent crack の長に対して、0.44, 0.68, 0.88 (K_C / \bar{K}_{IC}) 値ごとに計算したものである。

ことが求められた。図4（従来の接着試験結果）と図6, 7（本研究で求めた理論値と実際に求めた値を示している）について比較すると、健全象牙質の場合、micro-tensile 試験方法では dentinal tubule と外からの応力の関係は次の因子が指摘されている¹⁾。dentinal tubule の方向と応力負荷方向が平行と垂直の場合、それが composite としての象牙質の強さに影響するので、composite としての健全象牙質が降伏した後、破壊に至るまでの変形する応力がその負荷する応力方向と dentinal tubule の方向によって影響され、かつ dentine matrix 自体の強さと関係することが示唆された。そこで、その他の因子として microcracks の存在を考えるならば、そのことが外からの応力により象牙質の matrix の強さが低下する原因であった（図6, 7参照）。

従って、象牙質の応力・ひずみ曲線における microcracks の影響を算出するため、本研究結果のように、equivalent crack を検討すれば、その時の応力が塑性変形とともにどのように変化するかについて計算される。すなわち、microcracks の量によって影響される象牙質の強さが低下することが推測される。

本研究では、micro-tensile bond 試験による象牙質に対する強さを検討した結果、応力・ひずみ曲線が式(5)あるいは(6)で表わされた諸因子によって影響されることがわかった。象牙質に対する接着強さの低下、すなわち界面強さが凝集強さよりも小さくなることに注目して、micro-tensile 試験による象牙質の強さと microcracks の関係が計算されて、かつ象牙質における equivalent crack を推測するモデルが検討された。今後、もうひとつの接着試験方法であるせん断方法について、その応力・ひずみの関係を評価する計算モデルを明らかにする予定である。

結 論

本研究で得られた結果は以下に簡潔に要約される。

(1) 接着試験方法の検討。従来の試験方法を使用するならば、求められた応力は「見かけ」の値、すなわち「真」の接着強さを示していない。このことは microcracks の存在を考えることにより凝集応力がその接着強さよりも大きくなり、界面の強さを表す「真」の接着強さでないことを示唆している。

(2) microcracks について。象牙質の応力・ひずみの関係では dentinal tubule 以外の dentine matrix の強さを基準とするならば、microcracks の存在を想定することにより、その応力の大きさへの影響が明らかにされる。さらに equivalent crack を計算することによって試験片内部の microcracks の量と破壊時の応力の関

係が計算された。

謝 辞

本研究では広島大学歯学部大学院（当時）最先端設備「バイオマテリアル複合解析システム」の使用について感謝する。さらに、佐野英彦教授（北海道大学大学院歯学研究科）が提唱した試験方法を参考にして行った共同研究であることを付記して、感謝する。

文 献

- 1) 若狭邦男, 佐野英彦: 歯質接着性—象牙質の諸性質と応力解析 (micro-tensile bond test モデル) その1. 健全象牙質の弾性変形 接着歯学 19, 94-101, 2001.
- 2) 池田敦治, 若狭邦男: 健全および脱灰象牙質の変形挙動—micro-tensile test による解析—. 廣大歯誌 34, 141-146, 2002.
- 3) 池田敦治, 若狭邦男: 健全および脱灰象牙質の応力・ひずみ関係に及ぼす象牙質の諸性質の影響—計算モデルの提唱—. 廣大歯誌 35, 印刷中, 2003.
- 4) Wakasa K.: Calculation model of fracture stress during bond test. *J Dent Res* 75, Abst. No. 1764, 1996.
- 5) 若狭邦男, 吉田靖弘, 池田敦治, 山崎保彦, 福田竜一, 吉岡雅之, 野村雄二, 岡崎正之, 佐野英彦: 象牙質接着システム—脱灰象牙質、特に collagen fibre 密度の解析 (micro-tensile bond test)—. 歯材器 18 特別号34, 229, 1999.
- 6) 若狭邦男: 歯質接着性—脱灰象牙質の界面モデル (micro-tensile bond test 解析). 接着歯学 17, 324-325, 1999.
- 7) 若狭邦男: 歯質接着性—象牙質の諸性質と応力解析 (micro-tensile bond test モデル). 接着歯学 18, 308-309, 2000.
- 8) Wakasa K., Shintani H., Matsui A., Yamaki M.: Calculation model of fracture stress during bond test. *J Dent Res* 75, Abst. No. 1764, 1996.
- 9) Wakasa K., Yoshida Y., Ciucchi B., Sano H., Pashley D.H.: Calculation of stress zone during crack propagation. *J Dent Res* 76, Abst. No. 1946, 1997.
- 10) Sano H., Shono T., Sonoda H., Takatsu T., Ciucchi B., Carvalho R.M., Pashley D.H.: Relation between surface area for adhesion and tensile bond strength — Evaluation of a micro-tensile bond test. *Dent Mater* 10, 236-240, 1994.
- 11) Sano H., Ciucchi B., Matthews W.G., Pashley D.H.: Tensile properties of mineralized and demineralized human and bovine dentin. *J Dent Res* 73, 1205-1211, 1994.
- 12) 吉山昌宏, 松尾敬志: 楔状欠損部への接着. ザ・クインテッセンス 16, 6-19, 1997.

- 13) Nakabayashi N.: Bonding of restorative materials to dentine: the present status on Japan. *Int Dent J* **35**, 145-154, 1985.
- 14) 荒尾武文, 中林宜男: 牛歯ダンベル型接着試料を用いた引張試験の長所. 歯材器 **16**, 175-181, 1997.
- 15) 佐野英彦, 庄野常一, 園田秀一, 高津寿夫, Ciucchi B., Horner J.A., Carvalho R.M., Pashley D.H.: レジン系接着剤の被着面積と接着強さとの関係—微小な被着面を用いた接着試験の検討—. 日歯保存誌 **37**, 882-887, 1994.
- 16) Pashley D.H., Sano H., Ciucchi B., Yoshiyama M., Carvalho R.M.: Adhesion testing of dentin bonding agents. *Dent Mater* **11**, 117-125, 1995.
- 17) Hashimoto M., Ohno, H., Sano H., Endo K., Araki Y., Kubota M., Oguchi H.: Fracture surface characterization : wet vs. dry bonding. *J Dent Res* **80**, Abst. No. 0017, 2001.
- 18) Ikeda T., Takahashi A., Sato Y., Kawamoto C., Sano H.: Micro-tensile strengths of adhesives before and after irradiation through composite. *J Dent Res* **80**, Abst. No. 0494, 2001.
- 19) 田中紘一: 圧痕のまわりの弾性応力場と破壊靱性値. 日本金属学会誌 **48**, 1157-1162, 1984.
- 20) Tanaka K., Mori T.: The hardening of crystals by non-deforming particles and fibres. *Acta Metallurgica* **18**, 931-941, 1970.
- 21) Mori T., Tanaka K.: Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica* **21**, 571-574, 1973.