

学 位 論 文

歯科用機能性セラミックスの材料設計のための基礎的研究
—材料固有の性質が破壊挙動に及ぼす影響の理論的解析—

吉 田 靖 弘

広島大学歯学部歯科理工学講座

1996年

①

学位論文

歯科用機能性セラミックスの材料設計のための基礎的研究
—材料固有の性質が破壊挙動に及ぼす影響の理論的解析—

吉田 靖弘

広島大学歯学部歯科理工学講座

1996年

謝辞

本研究に際し、終始御懇篤なる御指導ならびに御校閲を賜りました本学歯学部歯科理工学講座山木昌雄教授ならびに終始御懇篤なる御指導を賜りました津留宏道広島大学名誉教授に衷心より感謝の意を表します。

本研究遂行上および本論文作成上、御教示、御校閲を賜りました本学歯科補綴学第一講座赤川安正教授ならびに本学歯科保存学第一講座新谷英章教授に深甚なる謝意を表します。

また、本研究遂行上および本論文作成上、終始御助言と御鞭撻を賜りました本学歯科理工学講座若狭邦男助教授に厚く御礼を申し上げますとともに、研究遂行上、多大な御支援を頂きました本学歯科補綴学第一講座佐藤裕二助教授に感謝致します。

最後に、御支援頂きました本学歯科理工学講座ならびに歯科補綴学第一講座の両教室員各位に御礼申し上げます。

目次

第I章 概要	1
第II章 光重合型レジンモデルによる圧縮変形挙動について	
第1節 序言	3
第2節 実験材料および方法	
1. 材料の種類および試料形態が圧縮変形挙動に及ぼす影響	
(1) 実験材料	4
(2) 実験方法	7
2. 無機フィラー含有率が圧縮変形挙動に及ぼす影響	
(1) 実験材料	7
(2) 実験方法	8
第3節 実験結果	
1. 材料の種類および試料形態が圧縮変形挙動に及ぼす影響	9
2. 無機フィラー含有率が圧縮変形挙動に及ぼす影響	9
第4節 考察	13
第III章 光重合型レジンモデルによる破壊領域解析	
第1節 序言	15
第2節 実験材料および方法	
1. 実験材料	16

2. 実験方法

- (1) 試料表面性状と破壊領域との関係 17
- (2) 圧子圧入時間と破壊領域との関係 18
- (3) 負荷荷重と破壊領域との関係 18
- (4) 統計学的分析 18

第3節 実験結果

- 1. ビッカース圧子圧入により生じた破壊領域の検討 18
- 2. 試料表面性状と破壊領域との関係 20
- 3. 圧子圧入時間と破壊領域との関係 21
- 4. 負荷荷重と破壊領域との関係 23

第4節 考察

- 1. 表面性状, 圧子圧入時間, 負荷荷重と破壊領域との関係 27
- 2. 理論解析モデルによる塑性変形領域解析 28
- 3. 理論解析モデルによる測定値の検討 34

第IV章 シリカ系ガラスモデルによる破壊領域解析

- 第1節 序言 36

第2節 実験材料および方法

- 1. 実験材料 36
- 2. 実験方法
 - (1) 圧子圧入時間と破壊領域との関係 37
 - (2) 負荷荷重と破壊領域との関係 37

(3) 統計学的分析 37

第3節 実験結果

1. ビッカース圧子圧入により生じた破壊領域の検討 38

2. 圧子圧入時間と破壊領域との関係 38

3. 負荷荷重と破壊領域との関係 38

第4節 考察 42

第V章 総括 44

参考文献 45

第 I 章 概要

歯冠修復用材料にはもっぱら金属が使用されてきたが、これは同材料が機械的強度や耐久性に優れ、かつ、精密鑄造により適合精度の高い修復物の制作が可能であること等による。しかし、一方で審美性の不良や金属イオン溶出によるアレルギー等の問題点も指摘されている¹⁻⁵⁾。

最近、歯冠修復に対する審美的要求が著しく高まり、コンポジットレジンやポーセレン、キャストブルセラミックス等に代表される天然歯色調を有する歯科用セラミックス等が臨床応用されてきている。コンポジットレジン、審美性や技工操作性に優れ、使用する金属を選ばないこと、安価である等により、保存修復から補綴的処置に至るまで幅広く用いられている⁶⁻¹¹⁾。しかし陶材等の歯科用セラミックスに比べ、化学安定性、物性、特に硬さや耐摩耗性等が劣り、摩耗¹²⁻¹⁹⁾、変色²⁰⁻²²⁾、破折²³⁻²⁵⁾、脱落等により長期安定性に欠けること¹⁰⁾、咬合面に使用できないこと²⁶⁾、生体親和性に欠けること²⁷⁾ならびにレジンと金属との結合が不安定であること^{10, 23, 28)}等の欠点を有している。

一方歯科用セラミックスは、天然歯の色調再現性や生体親和性に優れ、口腔内において極めて安定であり、さらに良好な機械的強度および耐摩耗性を示す等、歯冠修復材料として具備すべき多くの優れた特性を有している。しかし脆く、強い機能圧が加わる場合には破折や脱落等の問題点があり、応用が著しく制限されている^{29, 30)}。そこで、今後さらにセラミックスの歯科的応用を拡大するには材質改善が必要であり、そのためには単に強度の向上のみでなく対合歯を摩耗させない適度な物性の付与も必要である。さらに歯科用金合金で規格されている Type I~IV のように、インレー、クラウン、ブリッジ等といった用途に応じる最適の機械的性質を有する歯科用セラミックスの開発も必要である。それらの実践のた

めには、従来からの経験則を主体とする材料開発に加え、弾性率、ポアソン比、結晶含有率等の材料固有の諸因子がセラミックスの機械的性質に及ぼす影響を十分明らかにした上で、セラミックスを設計することが極めて重要となる。

本研究では、歯科用機能性セラミックスの材料設計を行うための基礎的知見を得ることを目的とし、以下の3つの検討を行った。

1. セラミックスをシミュレートする光重合型レジンモデルによる圧縮変形挙動解析
2. ビッカース圧子圧入により生じた光重合型レジンモデルの破壊領域の理論解析モデルの創案
3. 破壊領域の理論解析モデルのセラミックスへの適用

第Ⅱ章 光重合型レジンモデルによる圧縮変形挙動について

第1節 序言

材料の変形および破壊現象は結晶構造，原子間結合力の特性に強く依存し，材料によりそれぞれ特有の圧縮変形挙動を示す。例えばシリカ系ガラスセラミックス等のほとんどのセラミックスは，脆性的に破壊，すなわちほんのわずかなか，あるいは全く塑性変形しない状態で破壊し，金属やセラミックスのあるものは塑性変形が生じた後に加工硬化をしながら破壊する³¹⁾。このように変形および破壊挙動は材料に特有であり，結晶およびマトリックスのそれぞれの性質に依存すると考えられる。それ故，これら因子の圧縮変形挙動に対する影響を検討することは，用途に応じた最適な機械的性質を有する歯科用機能性セラミックスを開発する上で極めて有用である。

セラミックスは，一般にセラミシング等の熱処理によりその結晶化度ならびに物性を調製している。しかし熱処理では，結晶化度の調製範囲が限られているのみでなく，同時に結晶の形態，大きさ，弾性率等や試料の大きさ等まで変化することが報告されている³²⁻³⁴⁾。さらにセラミックスでは熱処理によって試料表面と深部の結晶度，硬度，組成が異なる等の現象を生ずることから，セラミックスを用いて，その内部因子がセラミックスの機械的性質に及ぼす影響を検討するには，多くの問題を有している³⁵⁾。

これに対して，光重合型コンポジットレジンの変形および破壊挙動は，セラミックスと同様に，フィラーとマトリックスのそれぞれの性質に依存する上に，セラミックスと異なり，様々な条件設定が可能である。そこで第Ⅱ章では，結晶とマトリックスから構成されるセラミックスを，図1のようにフィラーとマトリッ

クスからなる光重合型レジンモデルに置き換え、材料の種類、試料形態およびフィラー含有率（結晶度）が基本的物性の1つである圧縮変形挙動に及ぼす影響について検討した。

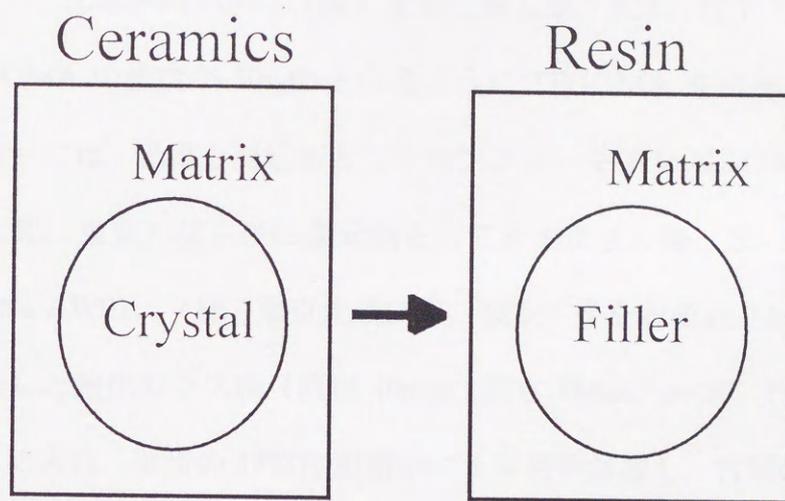


図1 光重合型レジンモデル

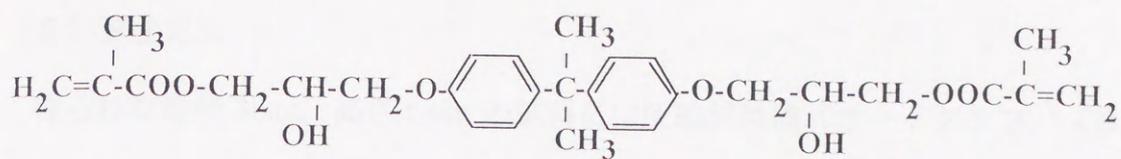
第2節 実験材料および方法

1. 材料の種類および試料形態が圧縮変形挙動に及ぼす影響

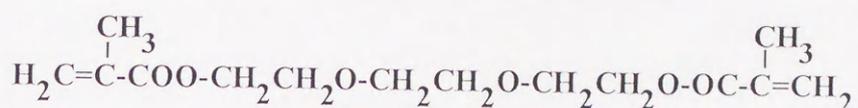
(1) 実験材料

光重合型レジンモデルとして、4種類の市販光重合型レジンおよび無機フィラーを含有しないアンフィルドレジンとして試作光重合型レジンを用いた。図2に

は、試作に用いた2種類のモノマー標準物質の構造式と分子量を示した。マトリックスである2元系試作コモノマーのベースモノマーには、2官能性芳香族モノマーである2, 2-ビス[4-(4-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン(D-GMA, Lot.No.1105K, (株)新中村化学工業, 和歌山, 以下 Bis-GMA)を、また、希釈モノマーとしてトリエチレングリコールジメタクリレート(Lot.No.GA01, (株)東京化成工業, 東京, 以下 TEGDMA)を使用し、Bis-GMAの濃度が50wt%となるようにTEGDMAを溶解し調製した。試作コモノマーには、光重合開始剤としてカンファーキノン(Lot.No.FCU01, (株)東京化成工業, 東京)ならびに還元剤としてメタクリル酸 2-メチルアミノエチル(Lot.No.AW01, (株)東京化成工業, 東京)をそれぞれ0.5wt%添加した。試料は閉栓した強化ガラス瓶(直径40mm, 高さ75mm, sv-50, (株)日本理硝硝子, 兵庫)に入れ、暗所の37°C恒温槽中に1ヶ月間静置し、材質の均質化を行った。表1に、市販光重合型レジンの詳細(試料コード名, 商品名, シェード, バッチ番号, メーカー名, マトリックスの組成³⁶⁾, 無機フィラー含有率)および試作レジンの組成を示した。材料を直径3mm, 高さ6mmおよび直径6mm, 高さ3mmの2種類のテフロン金型に填塞し、上面にスライドガラス(S-1225, (株)松浪硝子工業, 大阪)を介在させて圧接後、上面および底面からそれぞれ2分間ずつ光照射(Quick light VL-1, (株)モリタ, 京都)を行い硬化させた。得られた硬化体について肉眼的観察を行い、気泡などの混入が認められる場合は、試料として除外した。



Bis-GMA (M.W.=512)



TEGDMA (M.W.=286)

図2 モノマー標準物質の構造式

M.W. : 分子量

表1 実験に使用した市販および試作光重合型レジン

Code	Brand name	Shade	Batch number	Manufacture	Matrix	Inorganic filler (wt%)
C 1	Palfique Lite Posterior	U	PU611	Tokuyama, Co., Japan	Bis-GMA/TEGDMA	88.8±0.7
C 2	Graft LC II	A3	920909 B	GC Co., Japan	UDMA/Bis-MPEPP	81.5±1.8
C 3	P-50	U	3JA1	3M Co., USA	Bis-GMA	84.9±4.2
C 4	Occlusin	S	040621	GC Co., Japan	UDMA	83.6±1.1
A 0					Bis-GMA/TEGDMA =50/50	0

mean±S.D.

注) 無機フィラー量は、熱分析試験 DTA-TG (DT-30), (株)島津製作所, 京都) により, ISO 規格³⁷⁾ に従い, ペースト消却 575°C における残渣重量の初期レジンペースト重量に対する百分率で表した (試料数 5)。

(2) 実験方法

得られた直径 3mm, 高さ 6mm の試料には圧縮試験機 (オートグラフ, (株) 島津製作所, 京都) を, また, 直径 6mm, 高さ 3mm の試料には圧縮試験機 (インストロン 1125, (株) Instron, USA) をそれぞれ用い, クロスヘッドスピード 2mm/min にて各 10 個の試料について圧縮試験を行った。

2. 無機フィラー含有率が圧縮変形挙動に及ぼす影響

(1) 実験材料

表 2 には, 今回用いた試作光重合型レジンのマトリックスの組成と無機フィラー含有率を示した。すなわち, マトリックスおよび無機フィラーがそれぞれ同一で, 無機フィラー含有率のみ異なる光重合型レジン (A0 ~ A4) を用いた。

マトリックスである 2 元系試作モノマーは, 前述に従い調製した。

無機フィラーには SiO₂ 系ガラス粉体 (Lot No. 1980, (株) 片山化学工業, 大阪) を用いた。無機フィラーの密度 d (g/cm³) は, ハバート型ピクノメーター (Lot.No.5553-2270) を用いて測定した。密度の算出は, 以下の公式に従った³⁸⁾。

$$d = (m_M - m_0)D / (M_W - m_F + m_M)$$

m_0 : 空のピクノメーターの見かけの質量 (g)

D : 水の密度 (g/cm³)

m_M : 試料の入ったピクノメーターおよび栓の見かけの質量 (g)

M_W : ピクノメーターの水当量

m_F : 試料および水の入ったピクノメーターおよび栓の見かけ質量 (g)

無機フィラー表面のシラン処理には、 γ -メタクリロキシプロピル-トリメトキシシラン（（株）東芝シリコン，東京）を用い，通法に従い，室温における2時間浸漬後，110°C，3時間の加熱を行った^{39, 40)}。シラン処理後のフィラーのモード径は154.8 μm であった。

表2 実験に使用した試作光重合型レジンのマトリックスの組成
および無機フィラー含有率

Code	Matrix	Inorganic filler vol% (wt%)
A 0	Bis-GMA/TEGDMA=50/50	0 (0)
A 1		25.0 (37.9)
A 2		37.5 (52.4)
A 3		50.0 (64.7)
A 4		62.5 (75.3)

(2) 実験方法

無機フィラー含有率の異なる5種類の試作光重合型レジンをを用いて，直径6mm，高さ3mmの試料を作製し，圧縮試験機（オートグラフ，（株）島津製作所，京都）を用い，クロスヘッドスピード2 mm/minにて各10個の試料について圧縮試験を行った。

第3節 実験結果

1. 材料の種類および試料形態が圧縮変形挙動に及ぼす影響

表3に圧縮試験の測定結果を示した。 E_c は荷重負荷直後の tangent elasticity, E_t は降伏後の tangent elasticity, σ_y は yield stress, σ_f は fracture stress である。また、図3に、今回の測定結果の傾向を応力-ひずみ曲線の模式図として示した。今回の測定結果から、直径3mm, 高さ6mmの試料の方が直径6mm, 高さ3mmのものよりも E_c , σ_f , σ_y が小さく, E_t はほぼ同じ値であった。しかしながら、いずれの形態の試料においても, C1, C3では応力が直線的に増加し, 応力 σ_f に達して破壊したのに対して, C2, C4では, 応力 σ_y に達した後に塑性変形が生じ, 加工硬化しながら, 応力 σ_f に達して破壊した。また, 無機フィラー含有率が0%であるA0では応力 σ_y^0 で降伏し, その後一定の応力となった。

2. 無機フィラー含有率が圧縮変形挙動に及ぼす影響

表4に圧縮試験の測定結果を示した。図4に降伏後の tangent elasticity E_t の大きさと無機フィラー含有率との関係をグラフに示した。降伏後の tangent elasticity E_t の大きさは無機フィラー含有率に依存し, 特に, 今回用いたマトリックスおよび無機フィラーでは, E_t は無機フィラー含有率に比例した ($r=0.98$, $p<0.01$)。

表3 圧縮試験の測定結果

Code		E_C	E_T	σ_y	σ_F
(MPa)					
$\phi 3 \times 6\text{mm}$	C 1	3324 ± 217	—	—	290 ± 49
	C 2	3026 ± 417	2458 ± 174	146 ± 22	253 ± 25
	C 3	2895 ± 277	—	—	223 ± 52
	C 4	3646 ± 563	2203 ± 244	180 ± 20	230 ± 21
	A 0	484 ± 126	33 ± 41	30 ± 6	—
$\phi 6 \times 3\text{mm}$	C 1	4276 ± 169	—	—	414 ± 24
	C 2	3755 ± 250	2461 ± 117	283 ± 9	355 ± 10
	C 3	3920 ± 138	—	—	372 ± 26
	C 4	4260 ± 175	2190 ± 163	259 ± 7	309 ± 8
	A 0	1364 ± 145	0 ± 0	93 ± 9	—

mean \pm S.D.

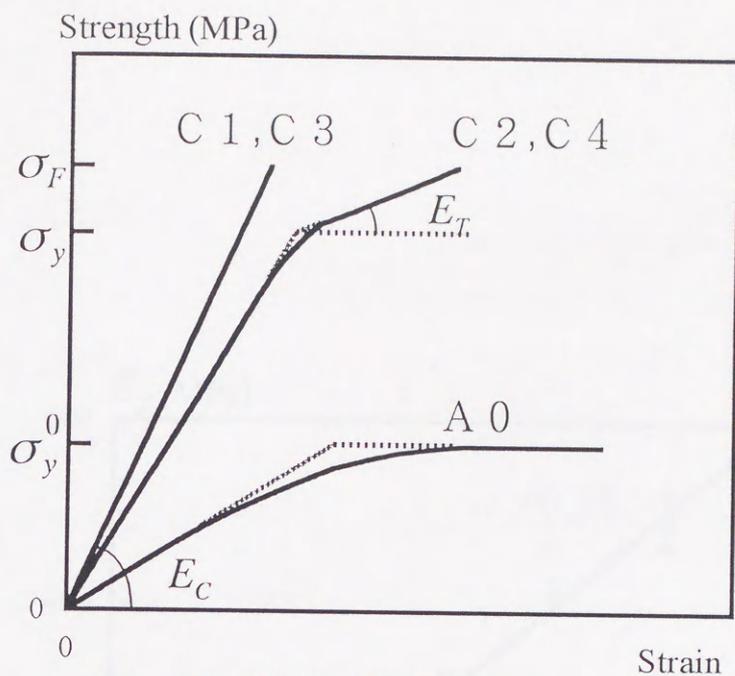


図3 応力-ひずみ曲線の模式図

E_C : 降伏後のtangent elasticity

E_T : 荷重負荷直後のtangent elasticity

σ_y : yield stress

σ_y^0 : yield stress (unfilled resin)

σ_F : fracture stress

表4 圧縮試験の測定結果

Code	(MPa)			
	E_C	E_T	σ_y	σ_F
A 0	1364 ± 145	0 ± 0	93 ± 9	—
A 1	450 ± 52	209 ± 28	60 ± 9	107 ± 16
A 2	602 ± 57	300 ± 29	96 ± 5	118 ± 7
A 3	711 ± 47	409 ± 17	115 ± 7	135 ± 8
A 4	640 ± 20	495 ± 30	90 ± 8	102 ± 8

mean ± S.D.

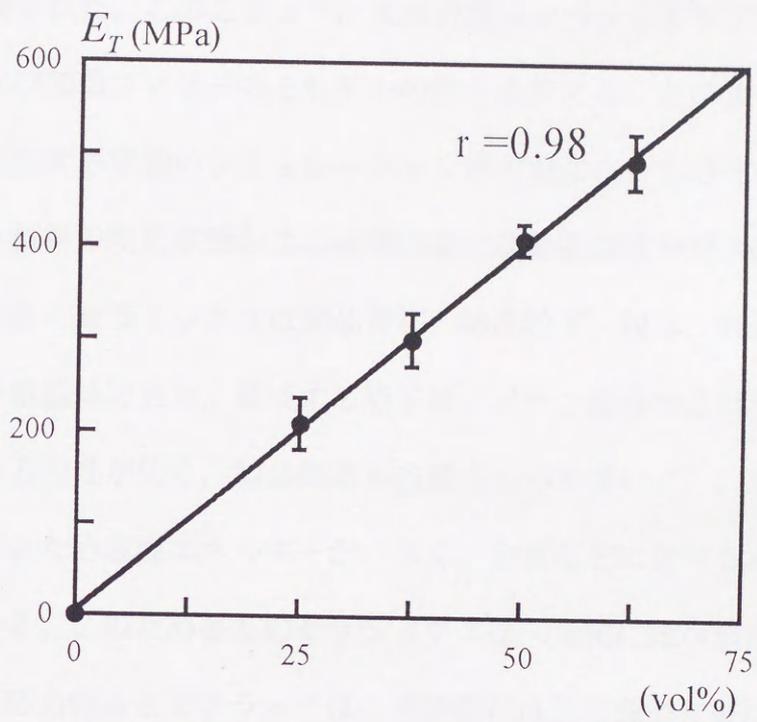


図4 E_T の大きさと無機フィラー含有率との関係

第4節 考察

今回の測定結果から、光重合型レジンモデルにおける圧縮時の変形挙動は、試料形態の差異によらず、材料の種類および無機フィラー含有率により特有であることが示唆された。このことより、光重合型コンポジットレジンモデルのマトリックスおよび無機フィラーのそれぞれの因子を変えることにより、セラミックスの様々な圧縮変形挙動のシミュレーションが可能になるものと考えられる。

一般に、材料の変形挙動および破壊現象には結晶構造や原子間結合力の特性が強く反映する。セラミックスは非晶質相、結晶粒子、粒界、気孔、異相析出物等による複合組織体であり、構成する原子は、イオン結合および共有結合を主とすることから方向性が強く、結晶構造も複雑なものが多い⁴¹⁾。また、平均原子間距離が大きいため表面エネルギーが小さく、金属などに比べると間隙の多い構造となっている。このため多くのセラミックスは、金属に比べ塑性変形を起こしにくく、臨界応力のもとでクラックは、連続的に成長し急激に破壊する。今回の測定結果より、C1、C3では応力が直線的に増加し、 σ_f に達して破壊した。セラミックスの多くは、このような脆性的な破壊挙動を示す。特にほとんどの歯科用セラミックスのマトリックスに含有されているシリカ系ガラスセラミックスの多くはSiO₂四面体により形成される3次元網目状構造を示すため、転移やすべりによる塑性変形がなく、このような破壊挙動を示すことが報告されている⁴²⁾。

一方、C2、C4では、応力 σ_y に達した後に塑性変形が生じ、加工硬化しながら、応力 σ_f に達して破壊した。また、無機フィラー含有率0%であるA0では、応力 σ_y^0 に達した時に降伏し、その後一定応力となった。ほとんどのセラミックスが脆性破壊するのとは対照的に、金属材料やセラミックスの一部はこのような破壊挙動を示す。多くの材料の破壊は塑性変形から始まることから、永久変形すな

わちセラミックス結晶の塑性変形はその応用において重要な物性であると考えられる。破壊はセラミックスを歯科的に応用する上で大きな制約の1つであり、今後より機能的なセラミックスを開発する上で、この問題を検討することは極めて重要である。また降伏後の tangent elasticity E_T の大きさは無機フィラー含有率に依存し、特に、今回用いたマトリックスおよび無機フィラーでは、 E_T は無機フィラー含有率に比例することが明らかとなった。無機フィラー含有率 0%では、 $E_T = 0$ 、すなわち応力一定の状態に変形するのに対して、無機フィラー含有のコンポジットレジンでは、A 1からA 4にかけて、無機フィラー含有率の増加に伴い、その圧縮挙動は徐々に直線的になり、無機フィラー含有率 62.5%のA 4では、ほぼ直線になった。以上より、材料の圧縮挙動および破壊現象は、マトリックスおよび無機フィラー、結晶等の第2相の性質のみでなく、その含有量や結晶度に依存することが示唆された。

コンポジットレジンの機械的性質は、レジンマトリックスと無機フィラーとの関係、すなわち無機フィラー量、分布、大きさ、無機フィラー形態およびレジンマトリックスと無機フィラーとの界面接合状態等の因子に依存する。従って本章の結果から、レジンマトリックスおよび無機フィラーのそれぞれの因子を変えることにより歯科用セラミックスの様々な変形挙動のシミュレーションが可能となり、光重合型レジンは、それぞれの因子が機能性セラミックスの機械的特性に及ぼす影響を検討する上で極めて有用であることが示唆された。

第三章 光重合型レジンモデルによる破壊領域解析

第1節 序言

セラミックス、コンポジットレジン等の脆性材料の機械的強度は、過去の多くの研究で、引っ張り、圧縮、曲げの各試験により評価されてきた。しかしながら、これらの脆性材料は構造的欠陥を内在するため靱性が乏しく、測定値にばらつきが生じ易い。さらに、第II章の測定結果からも明らかなように、測定法や試験片形状の相違がこれらの強さに影響することが報告されている⁴³⁾。また、これらの試験の結果は、口腔内に合着された修復物の臨床的挙動とは必ずしも一致しない。従って、このような欠陥を内在する脆性材料の強度を評価するためには、破壊に対する材料の抵抗性、すなわち破壊靱性値の測定が必要である。さらに耐摩耗性についても破壊靱性値との相関が高い⁴⁴⁾ことから、より正確な破壊靱性値による物性の評価が必要であると考えられる。従来より報告されている破壊靱性値の測定法としては、Double cantilever beam 法⁴⁵⁾、Double torsion 法⁴⁵⁾、Indentation strength-in-bending method 法⁴⁵⁾、Indentation microfracture 法⁴⁵⁻⁵¹⁾、Single edge notched beam 法^{45,52-58)}、Controlled surface flaw 法^{45,59)}、Chevron notch 法^{45,60)}などが挙げられるが、これらの方法は、それぞれ利点を有するものの、一方では多くの問題点も指摘されており、正確な破壊靱性値を測定する上で妨げとなっている。

破壊靱性値は変位を受ける亀裂先端付近での応力の値およびその分布を表す量であり脆性破壊が始まろうとする限界値であることから、その評価のためには、クラックの進展とその周囲の plastic deformation zone (以下 PDZ) について解明することが必要であると考えられる。すなわち、負荷荷重、圧痕、その周囲に生じた PDZ および周囲に進展したクラックについてエネルギー収支の見地から理

論的に検討することが重要である。そこで第Ⅲ章では、このような理論的検討を目的として、マトリックスの材質、フィラーの材質、大きさ、形状および表面処理法を変えることにより種々の破壊挙動の再現が可能な光重合型レジンモデルを用いて、ビッカース試験を行い、ビッカース圧子圧入により生じた圧痕と、その周囲に形成されるPDZの大きさおよびクラック長さについて検討を加えた。

第2節 実験材料および方法

1. 実験材料

光重合型レジンモデルとして、第Ⅱ章で検討した4種類の市販光重合型レジンC1～C4のうち、異なる圧縮挙動を示した2種類の光重合型レジン、すなわち応力が直線的に増加し破壊する Bis-GMA 系のC1およびある応力に達した後塑性変形が生じ、加工硬化しながら破壊するUDMA（ウレタンジメタクリレート）系のC2を選択した。ペーストをスライドガラス（S-1225, (株)松浪硝子工業, 大阪）に介在させて圧接後、上面および底面からそれぞれ2分間ずつ光照射（Quick light VL-1, (株)モリタ, 京都）して硬化させた。得られた硬化体の厚さをDIGIMICRO STAND（MS-1, 日本光学工業（株）, 東京）を用いて測定し、破壊領域の大きさに対して試料厚さの影響を及ぼさない範囲⁶¹⁾のものを使用した。また、肉眼的観察により気泡などの混入が認められるものは試料として除外した。

2. 実験方法

(1) 試料表面性状と破壊領域との関係

図5にビッカース試験により生じた破壊領域の模式図を示した。ビッカース圧子圧入により圧痕が形成され、その周囲にはPDZが生じ、さらにその周囲にはクラックが進展する。

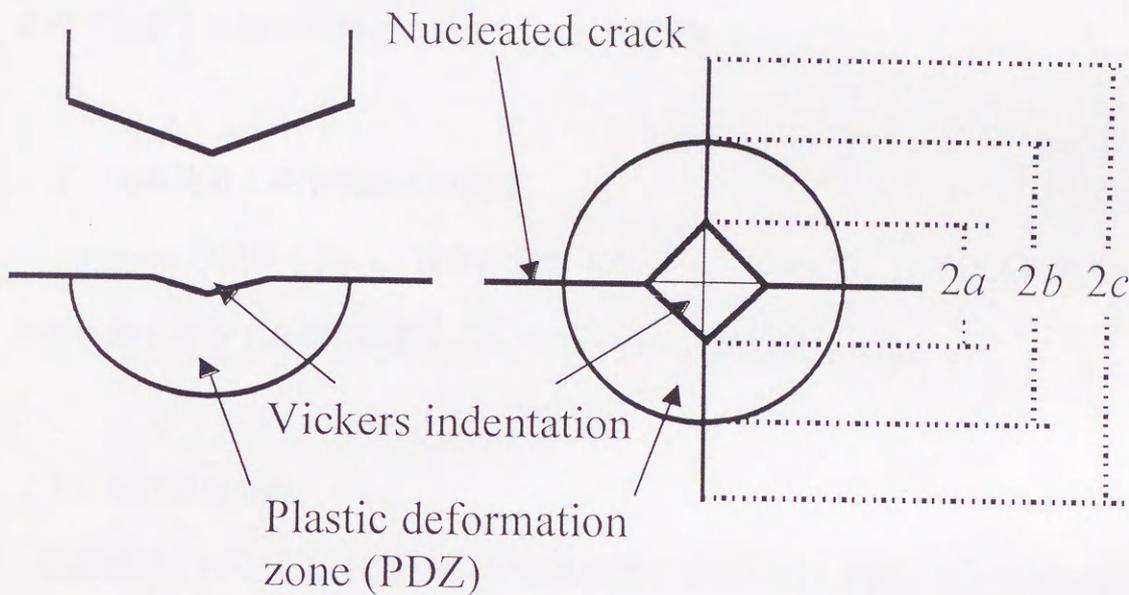


図5 ビッカース圧子圧入により生じた破壊領域の模式図
2a : ビッカース圧痕の対角径
2b : PDZ の大きさ
2c : クラック長さ

表面未研磨の試料 (As-cured) および表面を #600 耐水研磨紙 (株) ウィンゴ-商事, 大阪) にて研磨した試料 (As-polished) を用い, 表面性状が破壊領域の大きさに及ぼす影響について検討した.

ビッカース試験は, 微小硬度計 (HMV-2000, (株) 島津製作所, 京都) を用いて, 負荷荷重 300g 重, 圧子圧入時間 30 秒の条件下で各 10 個の試料について

測定を行った。ビッカース圧子圧入により生じた圧痕の対角径 $2a$ については、微小硬度計 (HMV-2000, (株) 島津製作所, 京都) を用いて測定し, PDZ の大きさ $2b$ およびクラック長さ $2c$ については, 透過型光学顕微鏡 (AFX-DX, (株) 日本光学工業, 東京) を用いて測定した。

(2) 圧子圧入時間と破壊領域との関係

As-cured の試料を用い, 負荷荷重を 300g 重, 圧子圧入時間を 10, 30, 60 秒の条件下で各 10 個の試料についてビッカース試験を行った。

(3) 負荷荷重と破壊領域との関係

As-cured の試料を用い, 負荷荷重を 100, 300, 1000g 重, 圧子圧入時間を 30 秒の条件下で各 10 個の試料についてビッカース試験を行った。

(4) 統計学的分析

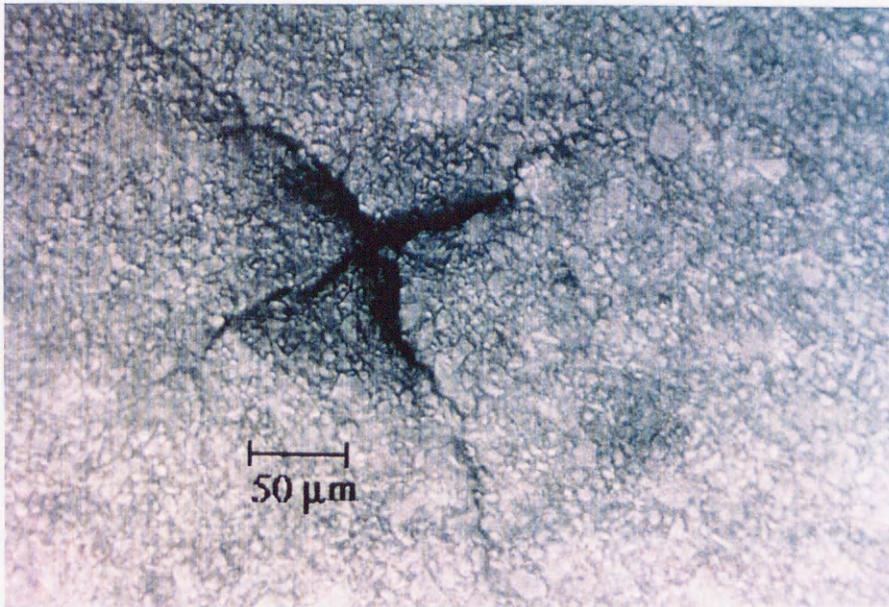
表面性状, 圧子圧入時間, および負荷荷重による差は t 検定により統計学的に分析した。

第3節 実験結果

1. ビッカース圧子圧入により生じた破壊領域の検討

図6には, 光重合型レジンモデルにおいてビッカース圧子圧入により生じた圧痕部の光学顕微鏡写真を示した。図の赤線で示した領域のように, 圧痕周囲に生じた PDZ およびさらにその周囲に進展するクラック像が認められた。

(a)



(b)

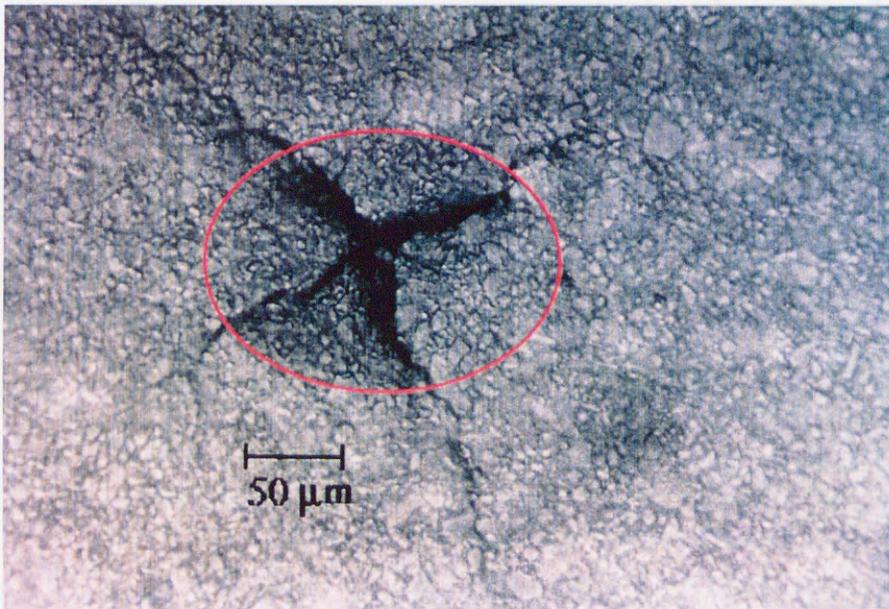


図6(a) 光重合型レジンモデルにおける、ビッカース圧子圧入により生じた圧痕部の光学顕微鏡写真

(b) 赤線：圧痕周囲に生じたPDZ

2. 試料表面性状と破壊領域との関係

図7にC1, 図8にC2の測定結果を示した。応力が直線的に増加し破壊する Bis-GMA 系の C1, ある応力に達した後, 塑性変形が生じ, 加工硬化しながら破壊する UDMA 系の C2, これらいずれの光重合型レジンにおいても, As-polished の試料においては $2a$ $2b$, $2c$ とも As-cured の試料より大きな値を示した ($p < 0.01$)。また, 標準偏差も As-polished の試料において大きな値を示した。

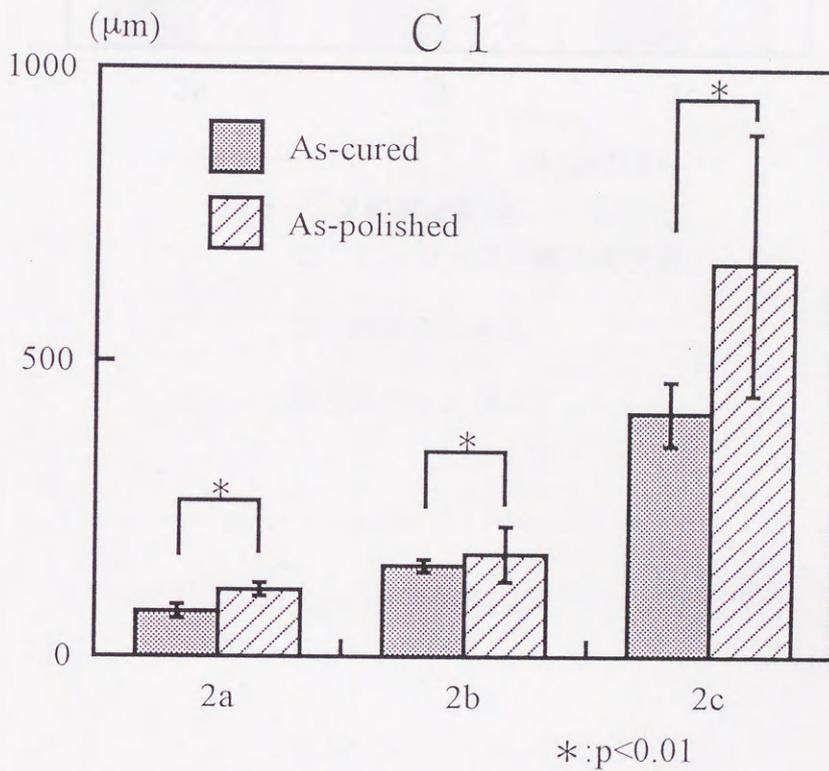
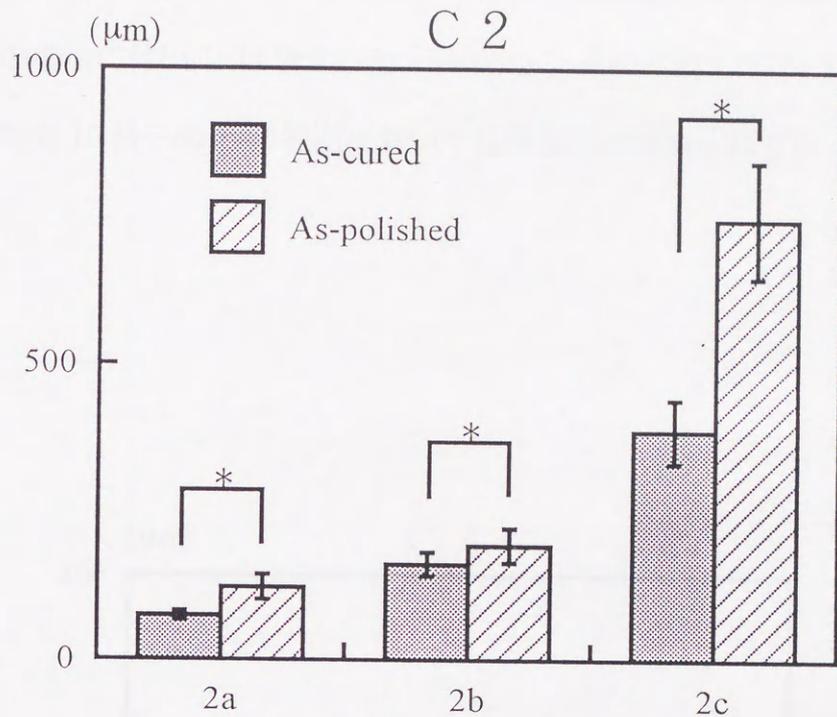


図7 C1の測定結果

2a: ビッカース圧痕の対角径

2b: PDZの大きさ

2c: クラック長さ



*:p<0.01

図8 C 2の測定結果

2a: ビッカース圧痕の対角径

2b: PDZの大きさ

2c: クラック長さ

3. 圧子圧入時間と破壊領域との関係

図9にC 1の、図10にC 2の測定結果を示した。応力が直線的に増加し破壊する Bis-GMA 系のC 1, yield stress に達した後, 塑性変形が生じ, 加工硬化し

ながら破壊する UDMA 系の C 2 のいずれの光重合型レジンにおいても、圧子圧入時間の増加に伴い $2c$ は増大した ($p < 0.01$)。それに対して $2a$ および $2b$ は、圧子圧入時間 10 秒~60 秒の範囲においては有意差は認められなかった ($p > 0.01$)。

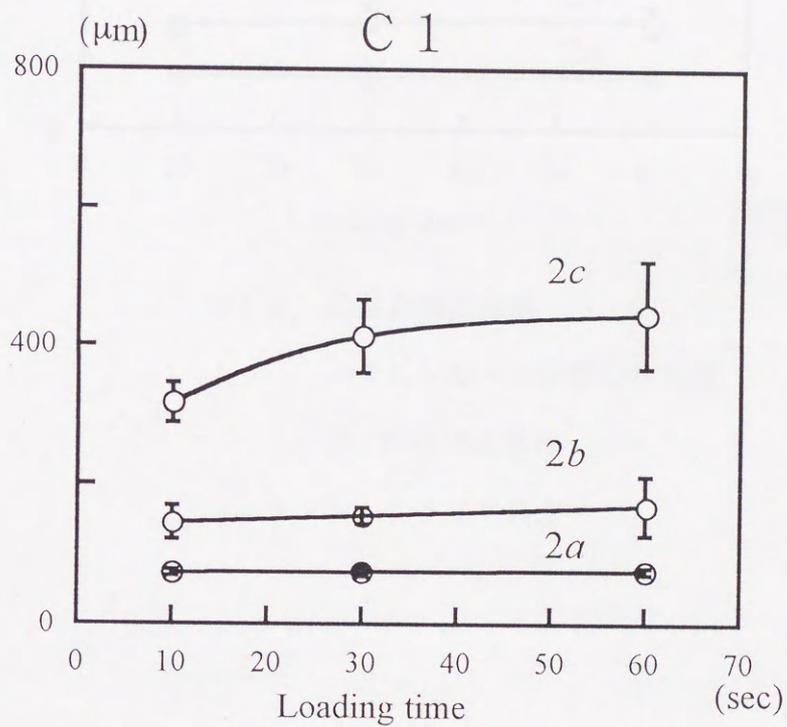


図9 C 1 の測定結果

$2a$: ビッカース圧痕の対角径

$2b$: PDZの大きさ

$2c$: クラック長さ

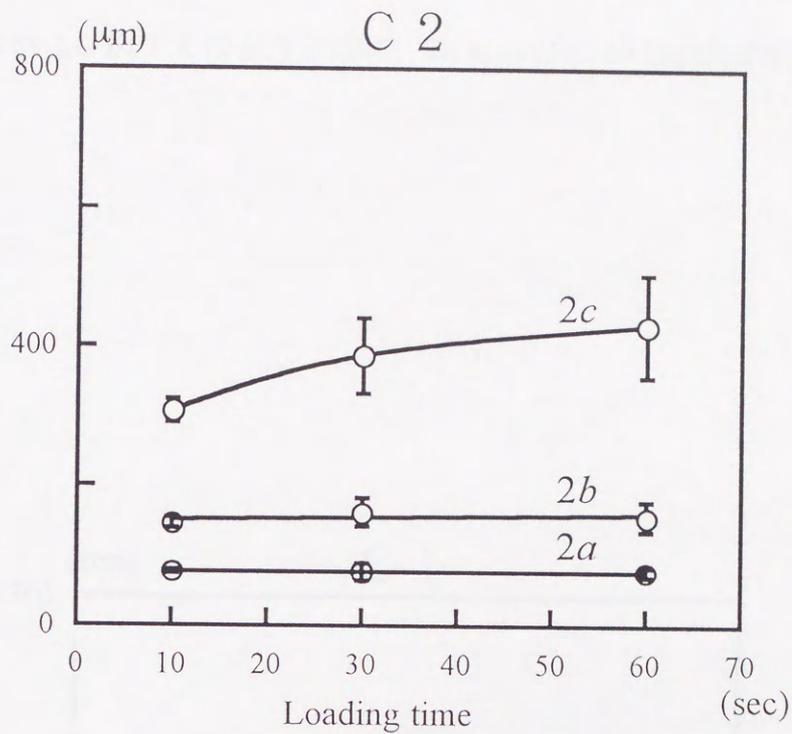


図 1 0 C 2 の測定結果

2a: ビッカース圧痕の対角径

2b: PDZの大きさ

2c: クラック長さ

4. 負荷荷重と破壊領域との関係

図 1 1 に C 1 の, 図 1 2 に C 2 の測定結果を示した。Bis-GMA 系の C 1 および UDMA 系の C 2 のいずれの光重合型レジンにおいても, 負荷荷重が増加するに従

い、 $2a$ 、 $2b$ 、 $2c$ ともに増大した ($p < 0.01$)。荷重の平方根をプロットして算出すると図13および図14のように特に、 $2a$ ならびに $2b$ は直線的に増加した。

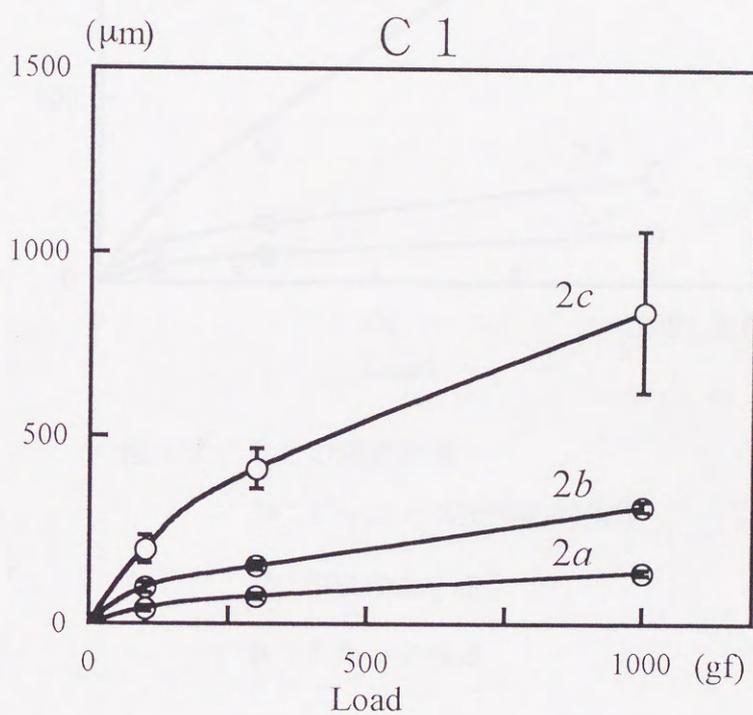


図11 C1の測定結果
 $2a$: ビッカース圧痕の対角径
 $2b$: PDZの大きさ
 $2c$: クラック長さ

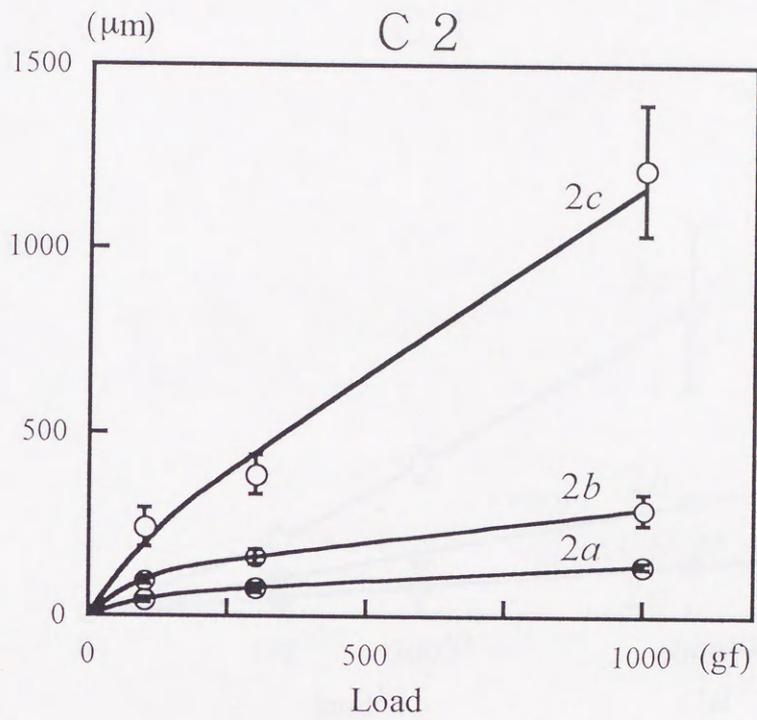


図 1.2 C 2 の測定結果

2a : ビッカース圧痕の対角径

2b : PDZの大きさ

2c : クラック長さ

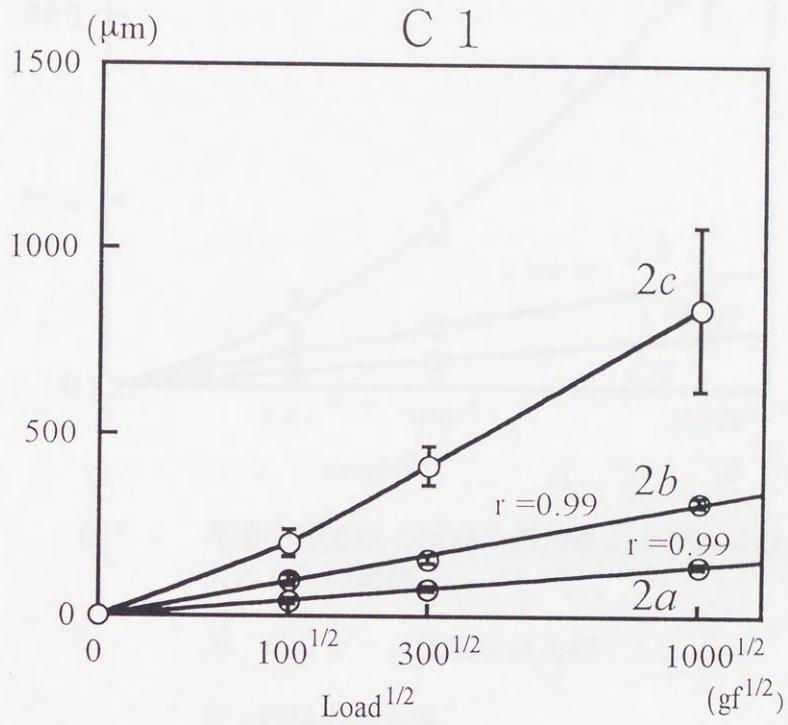


図 1 3 荷重の平方根と圧痕の対角径およびPDZの大きさとの関係

2a : ビッカース圧痕の対角径

2b : PDZの大きさ

2c : クラック長さ

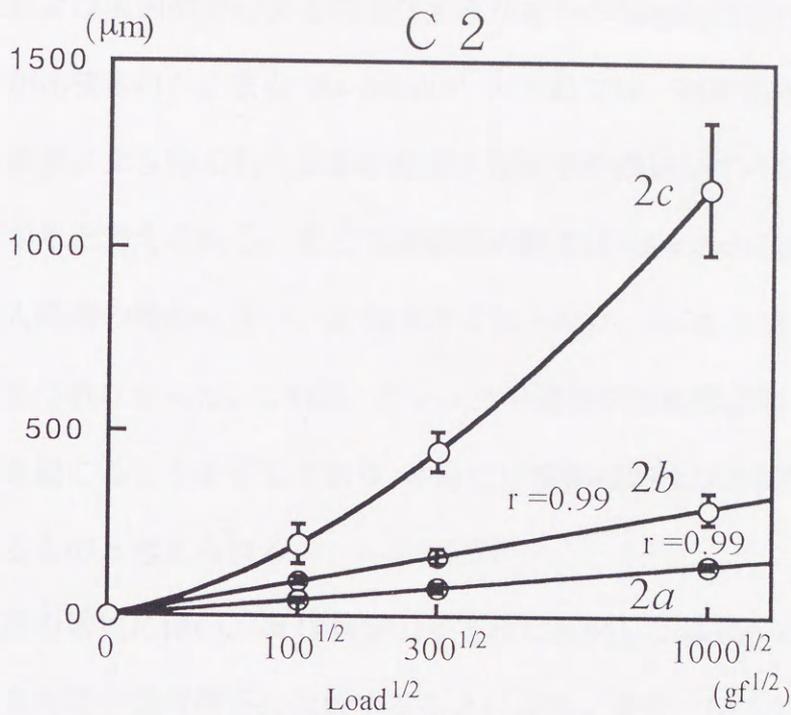


図 1.4 荷重の平方根と圧痕の対角径およびPDZの大きさとの関係

2a: ビッカース圧痕の対角径

2b: PDZの大きさ

2c: クラック長さ

第4節 考察

1. 表面性状, 圧子圧入時間, 負荷荷重と破壊領域との関係

As-cured と As-polished の試料における測定結果から, As-polished の試料では As-cured の試料と比べて破壊領域が大きくなっていた ($p < 0.01$)。これは, 研磨により試料表層部に微細クラックおよびひずみが生じたことによるものであり,

表面性状および表面研磨による残留ひずみが材料の機械的性質に及ぼす影響が大きいことが示唆された。また As-polished の試料では、標準偏差が大きかった。これは、研磨により得られた表面の微細クラックや残留ひずみが不均一であることに起因すると考えられる。そこで以後の実験では As-cured の試料を用いた。

圧子圧入時間の増加に伴い、 $2c$ は大きくなったが、 $2a$ および $2b$ について、有意差は認められなかった。これは、クラックの進展が圧痕形成および PDZ の形成に引き続き起こることを示しており、さらに圧痕形成および PDZ の形成はほぼ同時に起こるものと考えられる。

負荷荷重の増加に伴い、 $2a$ は荷重の平方根に比例して増加した。このことは、圧痕部の表面積が負荷荷重に比例することによる。また、 $2b$ についても $2a$ と同様であった。以上より、 $2a$ および $2b$ は、その生成過程において負荷荷重と強い相関があることが示唆された。

2. 理論解析モデルによる塑性変形領域解析

セラミックスの破壊挙動を象徴する「脆さ」は、一般的には破壊靱性という概念で説明される^{41, 62)}。脆性破壊の条件式は、Griffith⁶³⁾によって脆性材料中には微細なクラックが存在すると仮定し、クラックの進展をエネルギー収支の見地から解析して導かれた。この Griffith の理論は、後に Irwin⁶⁴⁾によって拡張され、線形破壊力学として今日に至っており、亀裂が存在する材料においてその亀裂先端の応力場について臨界応力係数すなわち破壊靱性という材料定数を用い脆性破壊に対する材料の抵抗性として評価している^{41, 65-67)}。破壊靱性は試験片や部材に亀裂あるいは亀裂状の欠陥が存在する場合に、これを起点として亀裂成長が開始する臨界値であり、特に脆性材料において亀裂進展の抵抗を表す値として用いられる。亀裂を含んだ材料に応力が加わった場合の亀裂面の変位は、開口型 (mode

I), 面内せん断型 (mode II), 面外せん断型 (mode III) の3形式に分類され, その応力拡大係数 K_C をそれぞれ K_{Ic} , K_{IIc} , K_{IIIc} とする⁶⁸⁾。応力拡大係数 K_{Ic} は mode I の変位を受ける亀裂先端付近での応力の値およびその分布を表す量であり, 脆性破壊が始まろうとする K_C の限界値である。

セラミックスでは, mode I の変位を受ける方向への抵抗性が極端に低いため, その応力拡大係数 K_{Ic} を検討することは, すなわちセラミックスの破壊抵抗性を評価することにつながる⁶⁹⁾。セラミックスの破壊靱性測定法として各種の方法が考案されており, 歯科材料についても数多く報告されている^{49, 52-58, 70-77)}。本来, 破壊靱性値 K_{Ic} は, 材料に存在する自然亀裂において求められるものであるため, 一般には疲労予亀裂を必要とするが, 試料作製段階で切り裂き先端に微小亀裂が存在することを想定し, 予亀裂導入なしに試験を行い測定する方法が数多く報告されている⁵²⁻⁵⁶⁾。しかし, これらの方法は, 切り裂き先端の曲率半径が大きいと過大評価する恐れがあり, 測定値に不確かさが伴うため, 疲労予亀裂を導入することが望ましい。また, 脆性材料であるセラミックスに予亀裂を入れる方法として, 試験片にノッチを入れバイスを用いてノッチ前方に圧縮応力を与えた後, ノッチにくさびを押し込み, クラックを圧縮領域まで進展させる方法と, 試験片にノッチを入れ, ノッチ前方に集中熱源をあてた後に急冷し, 熱衝撃によってクラックを入れる方法等がある。しかし, これらの方法では, 鋭い予亀裂の導入が可能であるが, 所定の長さに再現性よく導入することはその脆性ゆえに技術的な困難を伴う⁶²⁾。

コンプライアンス法は, 試験片の弾性エネルギー開放率を算出して応力拡大係数を評価する方法であるが, クラック長さの異なる多くの試験片が必要であることから, 簡便性に欠けるという欠点がある⁶²⁾。

インデンテーション法は、ビッカース圧子を脆性材料表面に圧入することにより mode I の亀裂を作り出すことを利用した方法である。セラミックス表面にビッカース圧子を圧入することにより圧痕直下に発生する残留圧縮応力が表面クラック発生 の推進力になるという仮定に基づく方法であり、圧痕の対角径と発生したクラック長さから破壊靱性値を算出する。また、この試験法は、試験片の厚さが破壊靱性値に及ぼす影響の少ないことが報告されており^{61, 78)}、基本的に亀裂が納まる範囲内で小さな試料片を使用すれば良いことから、小試験片による多数の測定が可能である。また、試験方法が簡便なことから、セラミックスなど歯科用材料に適した方法と考えられる。しかし、インデンテーション法の計算式は、数多く報告されている⁷⁹⁻⁸³⁾ものの、それらの計算式中に含まれる定数はいずれも種々のセラミックスについて他方法で測定した破壊靱性値を参考にして決定されており、破壊靱性の相対的な比較・評価には有用であるが、絶対的評価には問題を残すとされている⁴⁵⁾。破壊靱性値 K_{Ic} は、mode I の変位を受ける亀裂先端付近での応力の値およびその分布を表す量であり、 K_{Ic} は脆性破壊が始まろうとする K_c の限界値であることから、破壊靱性を評価するためには、クラックの進展とその周囲の PDZ について解明することが必要である。そのためには、負荷荷重、圧痕、その周囲に生じた PDZ および周囲に進展したクラックについてエネルギー収支の見地から理論的に検討することが重要である。

まず、図 15 のように、ビッカース圧子圧入により生じた圧痕部と同体積の半球およびその周囲に生じる PDZ のモデルを創成することとする。ここで、ビッカース圧痕部の半径を a 、圧痕の深さを h 、また、圧痕部と同体積 δV と仮定した半球の半径を \bar{a} とし、圧子圧入により生じた PDZ の半径を b 、体積を V とする。

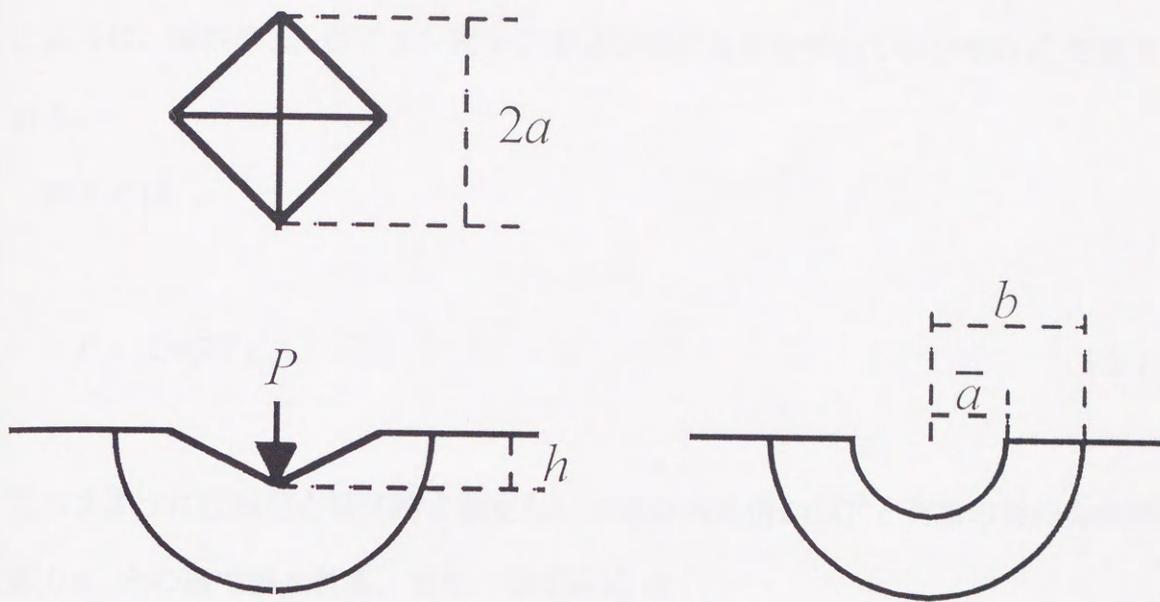


図15 PDZの理論解析モデル

荷重 P が3軸方向の成分のみで表されることから、圧痕部における内部応力について、弾性変形を伴わないひずみが荷重の負荷方向の成分 ε_{33}^* のみ生じ、荷重の垂直成分には生じないことから、 ε_{11}^* と ε_{22}^* は、

$$\varepsilon_{11}^* = 0$$

$$\varepsilon_{22}^* = 0$$

となる。これより、圧痕部に生じる負荷方向の応力成分 σ_{33}^* は、

$$\sigma_{33}^* = -\left\{8E/15(1-\nu^2)\right\} \varepsilon_{33}^* \quad (1)$$

のように、弾性率 E 、ポアソン比 ν 、および弾性変形を伴わないひずみ ϵ_{33}^* で表される。

荷重 P は

$$P = -2\pi(\bar{a})^2 \epsilon_{33}^* \quad (2)$$

で示すように圧痕部と同体積と仮定した半球の表面積 $2\pi(\bar{a})^2$ と荷重の負荷方向の応力 σ_{33}^* との積で表される。また、ひずみ ϵ_{33}^* は、

$$\epsilon_{33}^* = \delta V / V \quad (3)$$

のように、圧痕部の体積 δV と PDZ の体積 V との比で表される。ここで、圧痕部の体積 δV は、圧痕の半径 a 、圧痕の深さ h の四角錐であるから、

$$\delta V = \frac{1}{3} \frac{(2a)^2}{2} h \quad (4)$$

また、PDZ の体積 V は、PDZ が半径 b の半球と考えられることから、

$$V = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi b^3 \right) \quad (5)$$

でそれぞれ表される。

ビッカース圧子は、対面角 136° のダイヤモンド四角錐圧子⁸⁴⁾であることから、

$$h = 0.284a \quad (6)$$

であり、また \bar{a} は、圧痕部と同体積 δV と仮定した半球の半径であるから、

$$\bar{a} = 0.449a \quad (7)$$

と表される。

式(1)、(3)を式(2)に代入すると、負荷荷重 P は、

$$P = A \frac{E}{1-\nu^2} \left(\frac{1}{b}\right)^3 h^5 \quad (8)$$

$$A = 64.59 \text{ (定数)}$$

の関係が成り立つ。

一般にビッカース硬さ H は、

$$H = 0.102 \frac{2P \sin(\theta/2)}{(2a)^2} = 0.1891 \frac{P}{(2a)^2} \quad (9)$$

で表される⁸⁴⁾ ことから、式(6)、(8)、(9)より、PDZの半径 b とビッカース圧痕の半径 a の比 b/a は、

$$\frac{b}{a} = A' \left(\frac{1}{1-\nu^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

の関係が成り立ち、材料固有の値である弾性率、ポアソン比およびビッカース硬さによって表され、材料により一定の値となることから、負荷荷重 P の大きさに依存しないことがわかる。

3. 理論解析モデルによる測定値の検討

前述の理論解析モデルより得られた式 (10) について、今回の測定結果をもとに検討する。

図 16, 図 17 には今回の測定結果から算出した C1, C2 での各荷重における b/a の実測値を示した。応力が直線的に増加し破壊する Bis-GMA 系の C1, yield stress に達した後、塑性変形が生じ、加工硬化しながら破壊する UDMA 系の C2, これらいずれの材料においても、PDZ の半径 b とビッカース圧痕の半径 a の比 b/a の実測値は、100, 300, 1000g 重の各荷重間で有意差は認められず、理論解析モデルより得られた式 (10) の関係をよく満たしていた。以上の結果より、異なる圧縮挙動を示す 2 種類の光重合型レジンモデルのいずれの場合も、今回の理論解析モデルが対応することが示唆された。このことは、今後、より一般的な破壊靱性モデルの創案につながるものと考えられる。

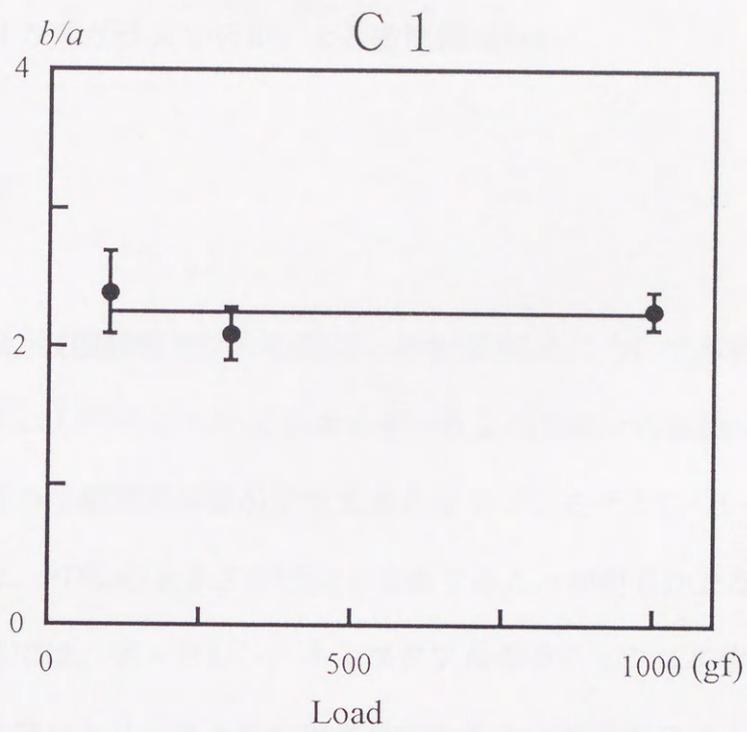


図 1 6 各荷重における b/a の実測値

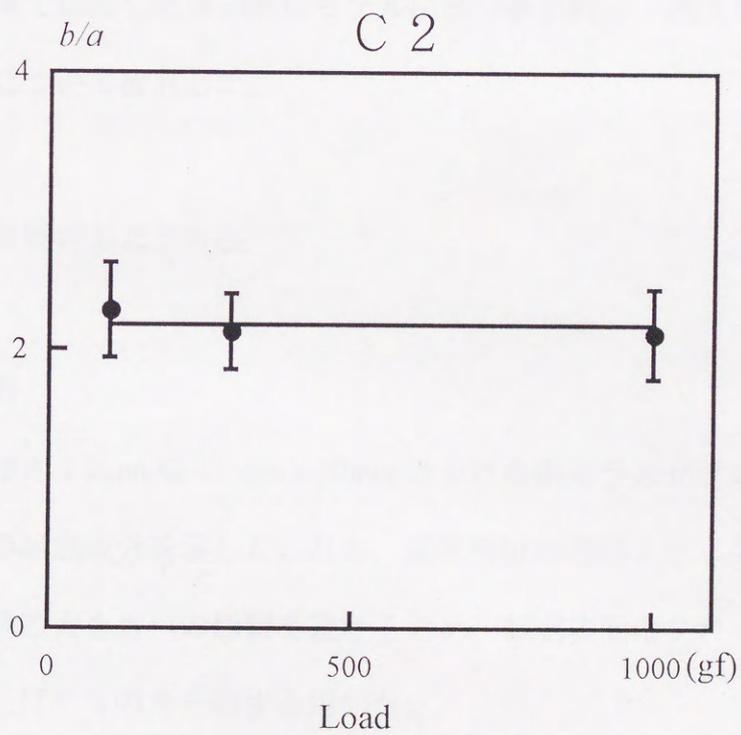


図 1 7 各荷重における b/a の実測値

第IV章 シリカ系ガラスモデルによる破壊領域解析

第1節 序言

第III章では、破壊靱性モデルの創案に必要なPDZについて解析するため、負荷荷重、圧痕およびPDZについてエネルギー収支の見地から理論的に検討し、その結果、2種類の圧縮変形挙動を示す光重合型レジンモデルについて創案した理論解析モデルは、PDZの大きさの傾向と合致することが明らかとなった。

そこで本章では、ポーセレン、キャストブルセラミックスを中心とする歯科用セラミックスのマトリックスに應用されているシリカ系ガラスセラミックスをモデルとして使用してビッカース試験を行い、圧子圧入時間および負荷荷重の違いが破壊領域の大きさに及ぼす影響について検討した。さらに、その測定結果について、第III章で創案した理論解析モデルに基づき解析し、創案した理論解析モデルの有用性について検討した。

第2節 実験材料および方法

1. 実験材料

試料には厚さ1.3mm幅10mm×10mmのシリカ系ガラスセラミックスを用いた。表5に、その組成成分を示した。なお、測定部位の微細クラックおよびひずみによる破壊領域の大きさへの影響を避けるため、試料表面はフロート法⁸⁵⁾により鏡面状に仕上げたものをそのまま用いた。

表5 シリカ系ガラスセラミックスの組成成分

SiO ₂	72.5 (wt%)
Al ₂ O ₃	2.0
MgO	4.0
CaO	8.0
Na ₂ O	12.5
K ₂ O	0.8

2. 実験方法

(1) 圧子圧入時間と破壊領域との関係

負荷荷重を 1000g 重, 圧子圧入時間を 10, 30, 60 秒の条件下で各 10 個の試料についてビッカース試験を行った。ビッカース圧子圧入により生じた圧痕の対角径 $2a$, PDZ の大きさ $2b$ およびクラック長さ $2c$ について第三章の方法により測定した。

(2) 負荷荷重と破壊領域との関係

負荷荷重を 500, 1000, 2000g 重, 圧子圧入時間を 30 秒の条件下で各 10 個の試料についてビッカース試験を行い, $2a$, $2b$ および $2c$ を測定した。

(3) 統計学的分析

圧子圧入時間および負荷荷重による差は t 検定により統計学的に分析した。

第3節 実験結果

1. ビッカース圧子圧入により生じた破壊領域の検討

図18には、今回用いたシリカ系ガラスセラミックスにおけるビッカース圧子圧入により生じた圧痕部の光学顕微鏡写真を、また図19には、圧痕部断面の光学顕微鏡写真を示した。図中赤線の領域のように、圧痕周囲に生じたPDZが不均一な像を呈し、さらにその周囲にはクラックの進展している像が認められた。

2. 圧子圧入時間と破壊領域との関係

図20に測定結果を示した。今回用いたアモルファスなシリカ系ガラスセラミックスにおいては、実験2の光重合型レジンモデルの場合と異なり、10秒から60秒の間で、 $2a$ 、 $2b$ 、 $2c$ ともに有意差は認められず ($p > 0.01$)、圧子圧入時間の違いが破壊領域の大きさに影響を及ぼさないことが示唆された。

3. 負荷荷重と破壊領域との関係

図21には、シリカ系ガラスセラミックスのビッカース試験による測定結果を示した。500、1000、2000g重と、負荷荷重が増加するに従って $2a$ 、 $2b$ 、 $2c$ は、ともに増大した ($p < 0.01$)。荷重の平方根を算出してプロットすると(図22)、 $2a$ ならびに $2b$ は、直線的に増加した ($r = 0.99$, $p < 0.01$)。

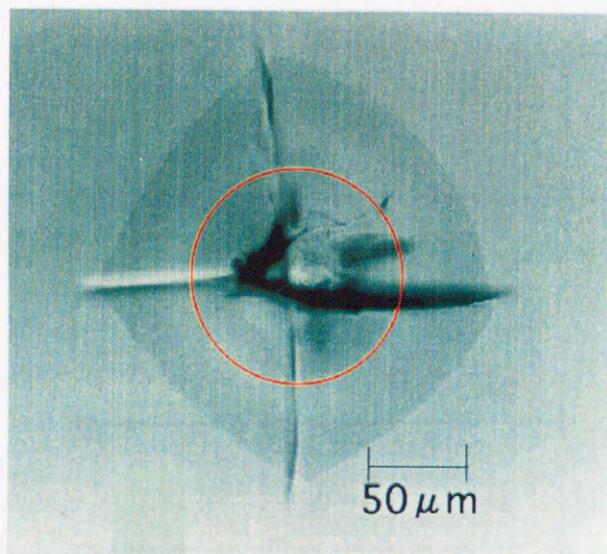


図18 シリカ系ガラスセラミックスにおけるビッカース圧子圧入により生じた
圧痕部の光学顕微鏡写真

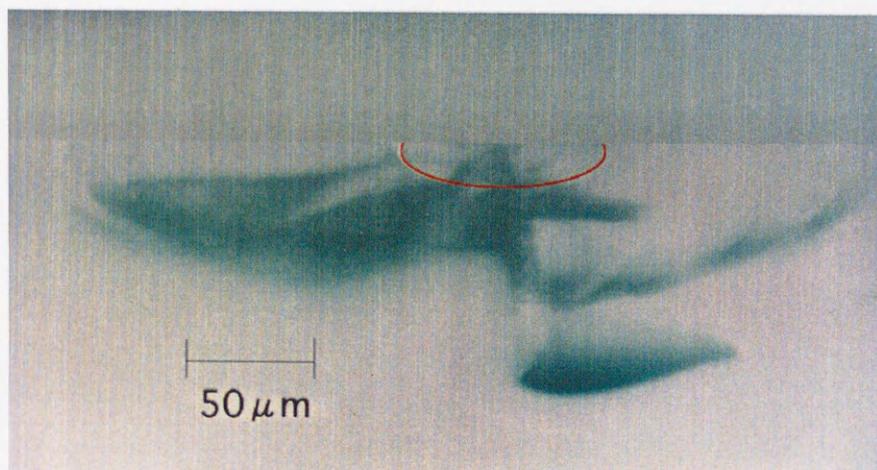


図19 シリカ系ガラスセラミックスにおけるビッカース圧子圧入により生じた
圧痕部断面の光学顕微鏡写真

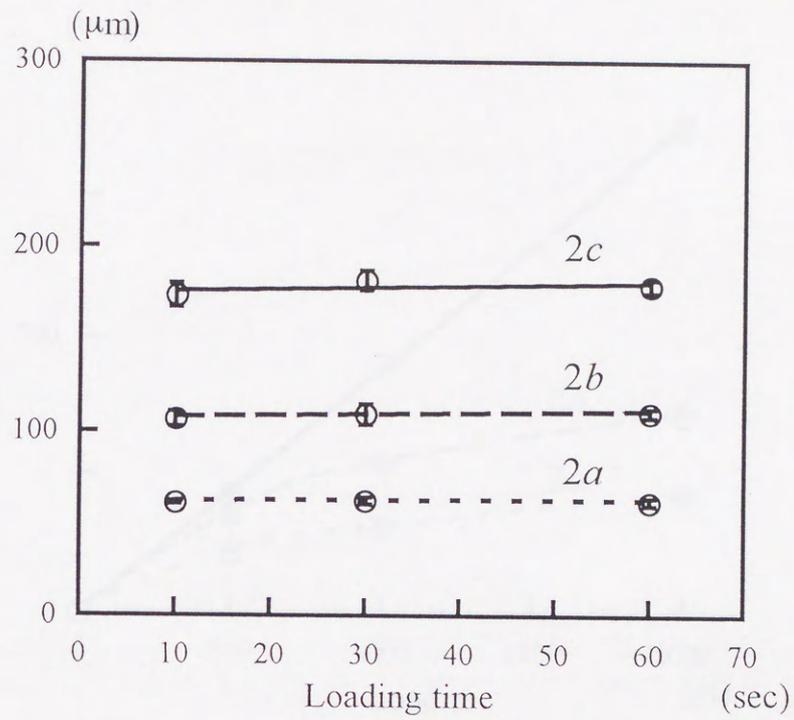


図 2 0 圧子圧入時間と破壊領域との関係

2a : ビッカース圧痕の対角径

2b : PDZの大きさ

2c : クラック長さ

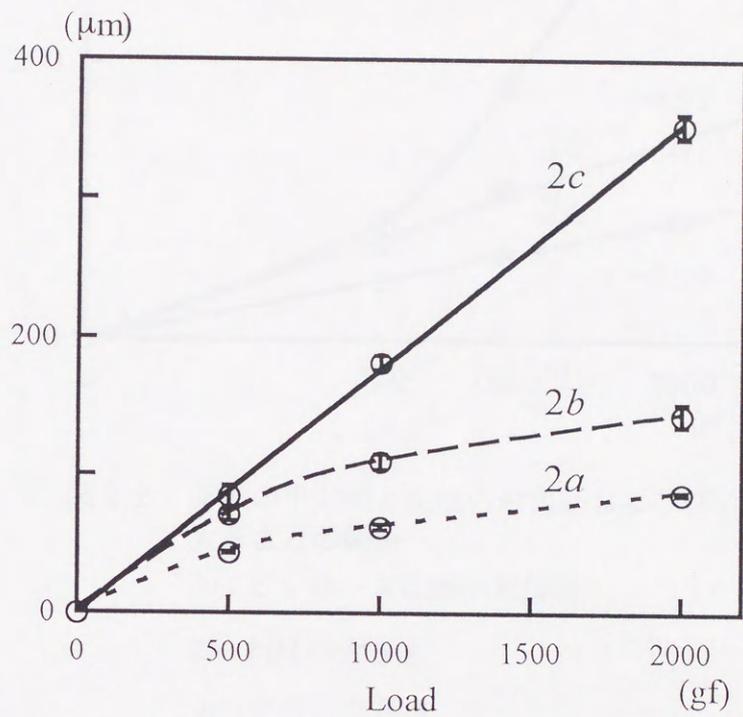


図 2 1 負荷荷重と破壊領域との関係
 2a : ビッカース圧痕の対角径
 2b : PDZの大きさ
 2c : クラック長さ

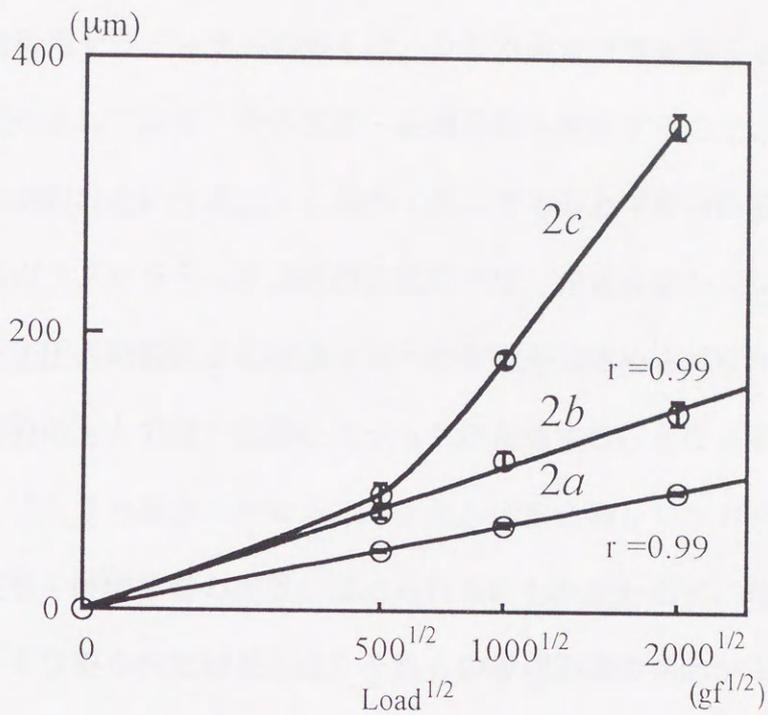


図 2.2 荷重の平方根と圧痕の対角径およびPDZの大きさとの関係

2a: ビッカース圧痕の対角径

2b: PDZの大きさ

2c: クラック長さ

第4節 考察

第Ⅲ章と同様に、前述の理論解析モデルより得られた式(10)に基づき、今回用いたシリカ系ガラスセラミックスの測定結果について検討することとする。

図2.3には、今回のビッカース試験測定結果をもとに算出した各荷重における b/a の実測値を示した。PDZの半径 b とビッカース圧痕の半径 a の比 b/a の実測値は、500, 1000, 2000g重の各荷重間では、有意差は認められず、第Ⅲ章の理論解析モデルより得られた式(10)の関係をよく満たしていた。

一般に歯科用セラミックスの多くは、シリカ系ガラスセラミックスをマトリックスの主成分としており、その変形・破壊挙動を解析することは、歯科用セラミックスの材料設計という観点から極めて有用であると考えられる。本章で得られたシリカ系ガラスセラミックスの測定結果では、光重合型レジンモデルの場合と異なり、圧子圧入時間による破壊領域への有意差は認められなかった。このことは、臨界応力のもとでは、急激にクラックが進展することによるものと考えられる。しかし、シリカ系ガラスセラミックスと光重合型レジンモデルとでは、前述のような変形・破壊挙動の差異が認められるにもかかわらず、今回創案した理論解析モデルより得られた結果とは、それらの破壊領域の傾向がよく一致していた。以上のことから、今回創案した理論解析モデルは、多くの歯科用材料にも応用可能であると考えられる。

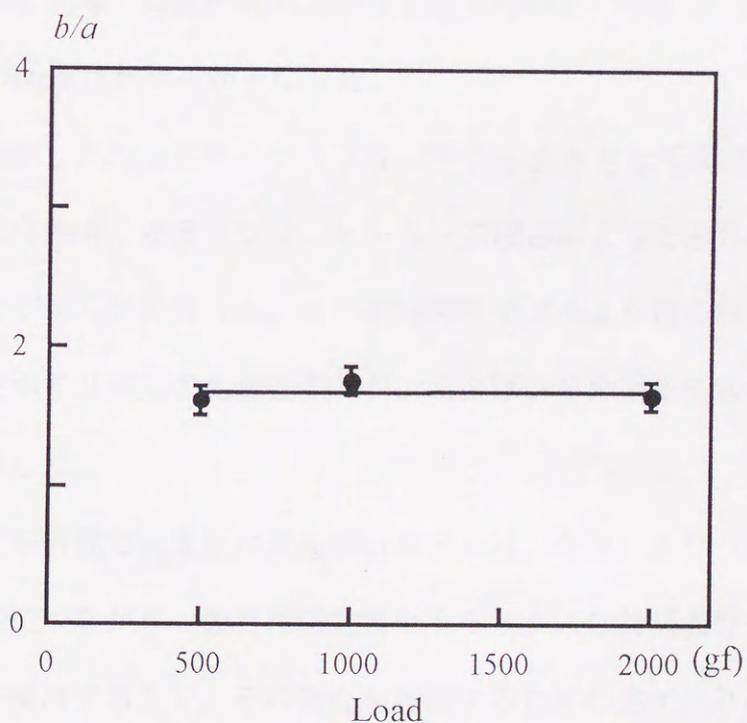


図 2 3 各荷重における b/a の実測値

第V章 総括

歯科用機能性セラミックスの材料設計を行うための基礎的知見を得ることを目的として、材料固有の性質が破壊挙動に及ぼす影響を検討し、以下の結果を得た。

(1) 光重合型レジンモデルでは、応力が直線的に増加し破壊する場合と、yield stress に達した後に塑性変形が生じ、加工硬化しながら破壊する場合の2種類の圧縮挙動が認められた。この圧縮挙動の相違は、試料形態の差異によるものではなく、材料の種類により特有であることが判明した。

(2) 光重合型レジンモデルでのビッカース試験から、負荷荷重および圧子圧入時間と、PDZ (plastic deformation zone) の大きさおよびクラック長さとの関連性が明らかとなった。

(3) シリカ系ガラスモデルを用いた圧痕部の観察から、前述の光重合型レジンモデルの場合と同様、負荷荷重および圧子圧入時間と、PDZ の大きさおよびクラック長さとの関連性が明らかとなった。

(4) 今回創案した理論解析モデルより、PDZ の大きさと圧痕径の比は、材料固有の値である弾性率、ポアソン比、ビッカース硬さによって表され、しかも一定値となることが明らかとなった。この理論解析モデルより得られた結果は、異なる圧縮挙動を示す2種類の光重合型レジンおよびシリカ系モデルのいずれの結果ともよく合致した。

以上より、本研究で創案した理論解析モデルは、今後、より一般的な破壊靱性モデルの創案につながり、歯科用機能性セラミックスの材料設計を行うための基礎的諸性質を検討する上で、その靱性を評価するための足がかりとなり、極めて有用であることが示唆された。

参考文献

- 1) 中山秀夫, 村田真道, 森戸百子: 歯科金属による感作の可能性について. 歯界展望 43, 382-389, 1974.
- 2) Stein, R.S., Hitti, F.R. and Duval, M.S. (桑田正博, 羽持 健訳): 修復物に用いられる歯科鑄造用合金のもつ細胞毒性の影響. 歯界展望 71, 359-375, 1988.
- 3) 中村正明, 大島 浩: 歯科材料とアレルギー —特に金属アレルギーについて—. DE 84, 31-38, 1988.
- 4) 山根源之: 金属アレルギー. 歯科ジャーナル 32, 202-209, 1990.
- 5) 中村正明, 須貝哲郎, 大島 浩: 歯科用金属材料のアレルギー性に関する調査研究. 日歯医師会誌 10, 102-107, 1991.
- 6) 津留宏道, 長澤 亨, 大川周二: 光重合型歯冠用硬質レジンについて. 広大歯誌 18, 412-413, 1986.
- 7) 中林宣男, 熱田 充, 安田 登, 鈴木司朗編: 硬質レジンの世界—その基礎・臨床・技工—. QDT 別冊, クインテッセンス出版, 東京, 11-269, 1989.
- 8) 横塚繁雄, 高橋英登, 亘理 薫, 五味治徳: 3元系・ハイブリッド型歯冠用硬質レジン「セシード」の物理的検討と臨床応用. 歯科技工 17, 729-740, 1989.
- 9) 熱田 充: 材料学アトラス⑥ クラウン・ブリッジ前装用コンポジット・レジン. QDT 16, 738-743, 1991.
- 10) 熱田 充, 安田 登, 遠山佳之, 小林國彦, 内田洋一, 安藤伸直, 村上利満: レジン前装冠は陶材焼付冠を越えるか. 補綴臨床 25, 636-682, 1992.
- 11) 新谷明善, 千葉栄一, 横塚繁雄: 硬質レジン. 審美歯冠修復マテリアル・リサーチ. QDT 別冊, クインテッセンス出版, 東京, 99-130, 1994.

- 12) Staffnou, R.S., Hembree, J.H., Rivers, J.A. and Myers, M.L.: Abrasion resistance of three types of esthetic veneering materials. *J. Prosthet. Dent.* **53**, 309-310, 1985.
- 13) 鈴木司朗, 芝 華彦, 安田 登, 藍 稔, 友田浩三, 中林宣男:新しい硬質レジンの臨床への応用 第2報 耐摩耗性の検討. 補綴誌 **30**, 1419-1425, 1986.
- 14) 松浦智二, 右近晋一, 緒方稔泰, 本池直行, 三井 敏, 赤木幸一, 宮崎光治, 堀部 隆, 中原立博:光重合型歯冠用硬質レジンに関する研究 第1報 Dentacolor の理工学的検討. 補綴誌 **31**, 116-125, 1987.
- 15) Finger, W. and Thiemann, J.: Correlation between in vitro and wear of posterior restorative materials. *Dent. Mater.* **3**, 280-286, 1987.
- 16) 川原光正, 吉田圭一, 熱田 充:歯冠用硬質レジンの耐歯ブラシ摩耗性について. 歯材器 **6**, 788-794, 1987.
- 17) 阿部泰彦, 梶山俊一, 櫻井裕也, 大川周二, 長澤 亨, 津留宏道:各種レジんと Au-Ag-Pd 合金との滑走摩耗に関する実験的研究. 補綴誌 **35**, 161-166, 1991.
- 18) Berge, M. and Silness, J.: The pattern and severity of wear of resin facings in fixed prosthetic restorations in vivo. *Int. J. Prosthodont.* **5**, 269-276, 1992.
- 19) Matsumura, H. and Leinfelder, K.F.: Localized three-body wear of six types of composite resin veneering materials. *J. Prosthet. Dent.* **70**, 207-213, 1993.
- 20) Ruyter, I.E., Nilner, K. and Moller, B.: Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent. Mater.* **3**, 246-251, 1987.
- 21) 上斗米 博:前装用硬質レジンの色調に関する研究. 補綴誌 **33**, 193-207, 1989.
- 22) 堺 誠, 恩田眞司, 岩堀正俊, 山内六男:光重合型硬質レジンの重合および経時的な色調変化. 補綴誌 **36**, 279-285, 1992.
- 23) Ruyter, L.E. and Oysaed, H.: Conversion in different depth of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta. Odontol. Scand.* **40**, 179-192, 1982.

- 24) 宮崎光治, 古本孝博, 堀部 隆, 松浦智二 : 光重合型硬質レジンの組成と物理的および化学的性質との関係. 補綴誌 33, 510-516, 1989.
- 25) 平林 茂, 野本理恵, 原嶋郁朗, 平澤 忠 : 熱サイクルによる各種光重合型コンポジットレジンの耐久性評価. 歯材器 9, 53-64, 1990.
- 26) 鈴木司朗 : 硬質レジン は咬合面に使えるか—各種歯冠用硬質レジンの耐摩耗性について—. QDT 3, 471-479, 1988.
- 27) Phillips, R.W. (三浦維四, 林 一郎, 川上道夫, 塩川延洋, 浜中人士訳) : 第14章 修復用レジン, スキンナー歯科材料学 第8版, 上巻, 医歯薬出版, 東京, 214-247, 1985.
- 28) 横塚繁雄, 新谷明善, 五味治徳, 深山正治 : 新しく開発されたハイブリッド硬質レジンによるメタルバックキングなしの前装冠. QDT 14, 771-780, 1989.
- 29) Anderson, J.N. : 第30章 歯科用陶材. 要説歯科材料学 第2版, 医歯薬出版, 東京, 257, 1983.
- 30) 青木秀希 : 歯科に登場したファインセラミックス. デンタル・ファイン・セラミックスの現況を探る. QDT 別冊, クインテッセンス出版, 131-136, 1986.
- 31) Kingry, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. (小松和藏, 佐多敏之, 守吉祐介, 北澤宏一, 植松敬三訳) : セラミックス材料科学入門 応用編. 内田老鶴圃, 東京, 741-743, 1983.
- 32) 丸山剛郎 : キャスタブル・ガラスセラミックス “DICOR” の日本における研究. デンタル・ファイン・セラミックスの現況を探る. QDT 別冊, クインテッセンス出版, 東京, 151-156, 1986.
- 33) 畑 好昭, 鈴木 基, 飯島 浩, 山崎博子, 岩下博美, 袴塚康治, 渡辺一博 : キャスタブル・セラミックス (O.C.C.) の材料合成と物性. 補綴誌 32, 52-61, 1988.

- 34) 林美加子, 小川尚志, 土井 亮, 河井啓次, 鳥居光男, 土谷裕彦: ミリング型セラミックインレーシステム CELAY の窩壁適合性に関する研究. 日歯保誌 37, 1763-1768, 1994.
- 35) Denry, I.L. and Rosenstiel, S.F. : Flexural strength and fracture toughness of Dicor glass-ceramic after embedment modification. *J. Dent. Res.* 72, 572-576, 1993.
- 36) 野口八九重 : コンポジットレジンの耐久性・曲げ強さ. 日歯医師会誌 45, 1173-1181, 1993.
- 37) ISO : Resin based dental-filling materials. ISO 4049, International organization for standardization, Geneva, Switzerland, 1978.
- 38) JIS : 個体試料の比重測定について. ISO K 2249, 東京, 1991.
- 39) 化学大辞典編集委員会編 : 化学大辞典. 7. 第3版, 共立出版, 東京, 542-543, 1976.
- 40) 東芝シリコーン : シランカップリング剤. 東芝シリコーン技術情報 S-0002, 東京, 1986.
- 41) 西田俊彦, 安田栄一編 : セラミックスの力学的特性評価 第1版, 日刊工業新聞社, 東京, 15-220, 1986.
- 42) 山下 敦, 今井 誠 : ポーセレンの強度. オールセラミックス・レストレーション. 歯科技工別冊, 医歯薬出版, 東京, 33-40, 1991.
- 43) 小野沢安正 : 各種複合レジンの材料学的性質ならびに歯質との接合状態に関する研究. 歯材器 2, 743-764, 1983.
- 44) Suh, N.P. : An overview of the delamination theory of wear. *Wea* 44, 1-16, 1977
- 45) 日本セラミックス協会編: セラミックス工学ハンドブック 第1版, 技報堂出版, 東京, 464-469, 1989.
- 46) Lawn, B.R. and Swain, M.V. : Microfracture beneath point indentations in brittle solids. *J. Mater. Sci.* 10, 113-122, 1975.

- 47) Lawn, B.R., Evans, A.G. and Marshall, D.B. : Elastic/ Plastic indentation damage in ceramics—The Median/ Radial crack system—. *J. Amer. Ceram. Soc.* **63**, 574-581, 1980.
- 48) Lewis, M.H., Fung, R. and Taplin, D.M.R. : Indentation plasticity and fracture of Si_3N_4 ceramic alloys. *J Mater Sci* **16**, 3437-3446, 1981.
- 49) 吉本壮平: 臼歯部用コンポジットレジンの破壊靱性について. 神奈川歯学 **19**, 19-30, 1984.
- 50) 花岡孝治: 臼歯用コンポジットレジンの組成と破壊挙動—とくに AE 法による検討—. 日歯保誌 **30**, 497-519, 1987.
- 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) Roberts, J.C., Powers, J.M. and Craig, R.G. : Fracture toughness of composite and unfilled restorative resins. *J. Dent. Res.* **56**, 748-753, 1977.
- 53) Lloyd, C.H. and Anderson, N. : The strength and fracture toughness of calcium hydroxide preparations. *J. Oral. Rehabil.* **7**, 155-165, 1980.
- 54) Lloyd, C.H. : The fracture toughness of dental composite. I. The development of strength and fracture toughness. *J. Oral. Rehabil.* **9**, 55-66, 1982.
- 55) Lloyd, C.H. and Mitchell, L. : The fracture toughness of tooth coloured restorative materials. *J. Oral. Rehabil.* **11**, 257-272, 1984.
- 56) Lloyd, C.H. : The fracture toughness of dental composite. III. The effect of environment upon the stress intensification factor (K_{Ic}) after extended storage. *J. Oral. Rehabil.* **11**, 393-398, 1984.
- 57) Lloyd, C.H. and Adamson, M. : The fracture toughness (K_{Ic}) of amalgam. *J. Oral. Rehabil.* **12**, 59-68, 1985.
- 58) Ferracane, J.L., Antonio, R.C. and Matsumoto, H. : Variables affecting the fracture toughness of dental composite. *J. Dent. Res.* **66**, 1140-1145, 1987.

- 59) 花岡孝治, 中嶋 正, 久保田顕正, 熊田さえみ, 岩本次男 : 白歯用コンポジットレジン[®]の吸水が機械的特性に及ぼす影響. 神奈川歯学 22, 158-174, 1987.
- 60) Pilliar, R.M., Vowles, R. and Williams, D.F. : The effect of environmental aging on the fracture toughness of dental composites. *Dent. Mater.* 5, 23-26, 1989.
- 61) 永井 弘, 菅野 武: セラミックスの脆さをどう測る—各種評価試験方法の長短を探る—. *Nikkei new materials* 1985年7月20日号(特別編集版), 23-31, 1985.
- 62) 宮田 昇 : セラミックスの破壊力学特性評価概説. セラミックス 20, 3-11, 1985.
- 63) Griffith, A.A. : The phenomena of rupture and flow in solids. *Phil. Trans. Roy. Soc.* CCXXI, 163-198, 1920.
- 64) Irwin, G.R. : Handbuch der physik. *Springer Verlag* 551-590, 1958.
- 65) 上田完次, 杉田忠彰 : セラミックスの破壊靱性. 日金属会報 21, 225-232, 1982.
- 66) Kingry, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. (小松和藏, 佐多敏之, 守吉祐介, 北澤宏一, 植松敬三訳): セラミックス材料科学入門 応用編. 内田老鶴圃, 東京, 754-762, 1983.
- 67) 尾田善彦 : 定 ΔK 混合モード用リング疲労き裂伝播試験片の開発. 東京工業大卒業論文, 1988.
- 68) 岡村弘之 : 線形破壊力学入門. 第1版, 培風館, 東京, 133-175, 1976.
- 69) セラミックス材料技術集成編集委員会編 : セラミックス材料技術集成 1版, 産業技術センター, 東京, 220-262, 1979.
- 70) Morena, R., Lockwood, P.E. and Fairhurst, C.W. : Fracture toughness of commercial dental porcelains. *Dent. Mater.* 2, 58-62, 1986.

- 71) 岡田智雄, 高橋英登, 新谷明善, 横塚繁雄 : C P C Cの破壊靱性 (第一報) 測定条件. 歯学 75, 442-443, 1987.
- 72) Rosenstiel, S.F. and Porter, S.S. : Apparent fracture toughness of dental porcelain with a metal substructure. *Dent. Mater.* 4, 187-190, 1988.
- 73) Rosenstiel, S.F. and Porter, S.S. : Apparent fracture toughness of metal ceramic restorations with different manipulative variables. *J. Prosthet. Dent.* 61, 185-191, 1989.
- 74) Rosenstiel, S.F. and Steplan, S.P. : Apparent fracture toughness of all-ceramic crown systems. *J. Prosthet. Dent.* 62, 529-532, 1989.
- 75) 岡崎邦夫, 西村文夫, 野本 直 : 人歯エナメル質の破壊靱性について. 歯材器 8, 382-387, 1989.
- 76) 上田 肇, 新谷明善, 遠山佳之, 横塚繁雄 : インデンテーション法による市販陶材の破壊靱性. 歯学 78, 487-504, 1990.
- 77) 高橋秀明, 新谷明善, 横塚繁雄 : リン酸カルシウム系結晶化ガラスの破壊靱性に及ぼす添加酸化物. 繰り返し荷重の影響. 歯学 78, 505-525, 1990.
- 78) 岡田智雄, 新谷明善, 横塚繁雄 : インデンテーション法による破壊靱性値に及ぼす圧子圧入荷重および荷重保持時間の影響. 歯学 78, 460-486, 1990.
- 79) Lawn, B.R. and Wilshaw, R. : Review indentation fracture : principle and applications. *J. Mater. Sci.* 10, 1049-1081, 1975.
- 80) Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R. and Marshall, D.B. : A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness. I, Direct crack measurements. *J. Amer. Ceram. Soc.* 64, 533-538, 1981.
- 81) ファインセラミックス協会編 : ファインセラミックスの標準化に関する調査研究報告書. 第1版, 132-134, 1985.
- 82) 新原皓一 : セラミックスの微小圧子圧入破壊. セラミックス 20, 12-18, 1985

- 83) Ponton, C.B. and Rawlings, R.D. : Vickers indentation fracture toughness test. Part I
Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations.
Mater. Sci. Technol. **5**, 865-871, 1989.
- 84) 日本セラミックス協会編 : セラミックス工学ハンドブック. 第1版, 技報堂出版, 東京, 474-475, 1989.
- 85) 日本セラミックス協会編 : セラミックス工学ハンドブック. 第1版, 技報堂出版, 東京, 1213-1216, 1989.