光重合型コンポジットレジンの破壊エネルギー計測*

新川 和夫^{*1}, 加藤 大^{*2}, 馬田 俊雄^{*1}

Measurement of Fracture Energy in a Light Cure Composite Resin

Kazuo ARAKAWA^{*3}, Masaru KATO and Toshio MADA^{*3} Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University,
6-1 Kasuga-koen, Kasuga-shi, Fukuoka, 816-8580 Japan

Brittle fracture behavior of a light cure composite resin was studied using a high-speed extensometer. The single-edge-notched tensile specimens were fractured with a special loading jig so that it could split and fly away after the fracture. The load and displacement diagram, i.e. the external work applied to the specimen was partitioned into three parts: the elastic energy left in the fractured specimen, the nonelastic energy due to viscoplastic deformation and the fracture energy for creating new surfaces. These energies were then determined and correlated with the fracture load. Energy release rates were also evaluated, and the results were discussed.

Key Words: High Polymer Material, Light Cure Composite Resin, Brittle Fracture, Fracture Energy, Elastic Energy, Nonelastic Energy, Fracture Load, External Work, High-Speed Extensometer.

1. 結 言

歯科用光重合型コンポジットレジンは、審美性や操作性に優れるため、近年、臨床で広く使用される修復材料となっている。しかしながら従来の金属性修復材料と比べて、耐摩耗性や破壊強度などの機械特性が十分ではなく、より信頼性の高いコンポジットレジンの開発が望まれている。また一方では、力学的信頼性を調べるために、コンポジットレジンの破壊靱性が計測されている。通常の計測法では、試験片に作用する荷重が計測され、き裂寸法などの条件から破壊靱性が決定されている。しかしながら光照射による重合のため、作製できる試験片寸法には制限があり、破壊靱性計測法で推奨されている試験片形状を満足させることは容易ではない。そのため、試験片形状や実験法として、種々のものが提唱されている⁽¹⁾⁽⁴⁾。一方、コンポジットレジンは他の高分子材料と同様に粘弾性効果⁽⁵⁾が生じること、また脆性的なため、き裂が高速度で進展し、材料の変形に伴う慣性力や運動エネルギーが無視できず、動的効果⁽⁶⁾⁽²⁶⁾が発生する可能性がある。しかしながら粘性や動的効果を定量的に評価することは技術的に容易ではなく、コンポジットレジンの破壊挙動に及ぼすこれらの効果は考察されていないの

が現状である。

筆者らは、これまでに高分子材料の脆性破壊における粘性や動的効果を評価することを目的として、引張り破壊計測装置の開発を進めてきた⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。この装置の特徴は、光ファイバを用いた変位計により、き裂近傍の静的および動的変位が精度良く計測できること、これにより粘弾性変形を含む残留変位が定量的に評価できることである。また静的な負荷条件下においては、破断後の試験片の運動を拘束しないため負荷方向への飛しょうが可能となり、試験片に蓄積された弾性エネルギー、すなわち動的効果を評価できることである。この装置を用いて、これまでに種々の高分子材料の脆性破壊を計測した。そして、粘性や動的効果を定量的に評価できること、これらの効果が破壊挙動に大きな影響を及ぼすことを示してきた⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

本研究では、提唱した計測手法のコンポジットレジンへの適応性を検討した。しかしながら上述のように、光照射による重合のため、作製できる試験片寸法には制限があり、引張り負荷を作用させることは容易ではない。このため、本研究ではコンポジットレジンを2枚のPMMA帯板間に充填させた片側ノッチ付き引張り試験片を作製した。試験片に作用する荷重と変位より外力仕事、破断直後の残留変位より非弾性エネルギーを求めた。また破断後の飛しょう高さより、試験片内部に蓄積された弾性エネルギーを決定した。これらの値よりコンポジット

* 原稿受付 2008年10月20日。

^{*1} 正員、九州大学応用力学研究所(〒816-8580 春日市春日公園6-1)。^{*2} 九州大学大学院総合理工学府。

E-mail: k.arakaw@riam.kyushu-u.ac.jp

トレジンの破壊エネルギーを求め、外力仕事との比を求めた。さらに破面の面積を用いて、エネルギー解放率を求め、破断荷重との対応関係を検討した。また、PMMA 単体の試験片との比較検討を行った。

2. 試験片および実験方法

2・1 材料および試験片形状 光重合型コンポジットレジンとして、クラレメディカル(株)社製のクリアフィルAP-Xを使用した。この材料は、歯科臨床で一般的に使用されている充填材である。上述のように、光重合により硬化させるため、作製できる試験片寸法には制限がある。そのため、本研究では、図1(a)に示すような試験片を作製した。この試験片は、2枚のPMMAの帯板間にコンポジットレジンを充填したものであり、引張り試験が容易となる。ここで PMMAは、コンポジットレジンと比較的に材料定数が近いこと、また両者の接着性が良好であることから採用した。

試験片の作製法を以下に示す。① 板厚3mm, 幅20mm, 長さ90mm のPMMA (Sumipex E) 帯板を2枚用意する。② 帯板の端面にボンディング剤 (クリアフィルトライエスボンド: クラレメディカル(株)製) を塗布し、光照射器 (株)モリタ JETLITE 3000) を用いて硬化させた。③ 2枚の帯板を透明な平板 (板厚5mmのPMMA) 上に載せ、直線になるように型枠で挟み込む。④ 帯板の端面間を10mmに設定し、その間にコンポジットレジンを充填した。⑤ コンポジットレジンを一様に重合させ、試験片の反りを避けるため、下面と上面を交互に8回(5秒4回, その後, 10秒4回) 照射した。また型枠から分離後、コンポジットレジンの左右端を10秒照射した。⑥ コンポジットレジンとPMMAの面が同一になるように研磨した。⑦ その後、コンポジットレジンを十分に重合させるため、室温・大気中で24時間放置した。

Fig. 1 Specimen geometries.

試験片の片側中央部に切欠きを導入し、その先端部をカミソリで鋭くした。ただし試験片の破断荷重および外力仕事を変化させるため、異なる長さ2~7mmの切欠きを導入した。さらに試験片の上端には直径6mmの穴をあけ、ピン負荷用とした。また比較検討のため、図1(b)のような PMMA 試験片を作製した。なお以下では、便宜上、図1(a)をコンポジット試験片と呼ぶ。

2・2 実験方法 図2に静的引張り試験法の概略を示す。試験片の下部は固定し、上部を鋼製のグリップとピンを用いることにより引張り負荷を加えた。引張り速度は、1mm/min とし、室温下で実験を行った。なお負荷装置として、インストロン形引張試験機を用いた。負荷ジグは鋼製の丸棒4本で構成されている (図3参照)。このため試験片上部は破断後に負荷方向への飛しょうが可能となる。試験片の飛しょう高さは、丸棒ジグ間に挿入した薄い紙パイプ(約0.3g)を用いて計測した。この紙パイプは破断した試験片部(約30g)とともに飛しょうし、最大高さで停止するように設定されている。最大高さを計測することにより、試験片に蓄積された弾性エネルギーを求めた。ただし紙パイプの質量とジグ間との摩擦は無視できる程度の小さいものと仮定した。また試験片に比べてジグの剛性は十分高いため、ジグに蓄積されるエネルギーが無視できるものとした。上述のように、本実験ではピン負荷を採用した。このため、試験片の破断時に曲げ変形が生じ、飛しょう高さに影響を及ぼす可能性がある。しかしながら脆性材料であるPMMAやコンポジットレジンでは、き裂が高速で進展し、試験片は瞬時に破断するため、飛しょう高さに及ぼす曲げの影響は小さいものと仮定した。

変位計測法の概略を図2に示す。ピン負荷部の変位 2δ は、試験機のカrossヘッドの移動量より求めた。一方、き裂近傍の変位 δ' の計測には高速度変位計を利用した^{(27),(28)}。この変位計では、光ファイバを試験片に貼り付け、その移

Fig. 2 Experimental setup.

Fig. 3 Loading jigs for static test.

Fig. 5 Displacement δ' versus time t . Fig. 4 Load P versus displacement δ . Fig. 6 Residual displacement δ_n versus fracture load P_c .

動量を PSD (Position Sensing Detector) センサで計測する。センサからの出力波形はアンプで増幅した後、デジタルメモリで記録した。このセンサは約 100kHz の応答速度を有しており、静的および動的変位計測に使用可能である。なお高速き裂進展による影響を避けるため、光ファイバを切欠きから 2mm 離れた下部に貼り付けた。ただしこの影響は、クロスヘッド移動量半分 δ とき裂近傍変位 δ' の差 $\Delta\delta (= \delta - \delta')$ を用いて補正することができる。

3. 実験結果

図 4 に試験片に作用する荷重 P と試験片中央の変位 δ の計測例を示す。ここでの δ はクロスヘッド移動量の半分を表す。また破断時の荷重を P_c 、変位を δ_c で表示した。 P は δ と共に増加し、試験片が破断すると急激に低下した。さらに P - δ 関係は直線的に変化しており、見かけ上、非線形効果は顕著でないことが示されている。

図 5 に試験片破断前後における切欠き近傍での変位 δ' の変化挙動を示す。ここで明らかなことは、 δ'_c で急激に低下し、その後は残留変位 δ'_n を中心に減衰を伴い

ながら振動したことである。すなわちこの結果は、静的負荷の場合には、粘弾性や塑性変形による非弾性変位が生じることを意味している。なお δ'_n 値は以下のように求めた。① データのサンプリングを $1\mu\text{s}$ 間隔で行った (図 5 参照)。② 破断直後の振動の中心値を初期波形の 2 周期で求めた。③ その中心値の平均を δ'_n として採用した。なお得られた δ'_n を試験片中央での値 δ_n に補正した結果を図 6 に示す。ここでは異なる初期切欠き長さを有するコンポジットおよび PMMA の各 5 本の試験片から得られた結果を破断荷重 P_c の関数として表示した。ただし、コンポジット試験片では、負荷後に界面はく離やき裂が存在したものはデータから除外した。両試験片において、 P_c とともに δ_n が増加した。この結果は、破断荷重が大きくなると残留変位、すなわち非弾性エネルギーが増加することを意味している。またコンポジット試験片の δ_n が PMMA より大きな値となっており、両試験片での残留変位に差が生じることが示されている。

Fig. 7 Flying height H_e versus fracture load P_c . Fig. 9 Energy ratio E_f/U_{ex} versus fracture load P_c . Fig. 8 Energy ratios E_e/U_{ex} and E_n/U_{ex} versus fracture load P_c . Fig. 10 Energy release rate G_f versus fracture load P_c .

図3の負荷ジグは、破断後に試験片の運動を拘束しないように設計されている。そのため破断した試験片上部の最大飛しょう高さ H_e を計測することが可能となる。その計測結果を図7に示す。ここでは H_e を破断荷重 P_c の関数として表示した。コンポジット試験片の計測値にはばらつきがあるものの、 H_e は P_c とともに増加した。すなわちこの結果は、PMMAと同様に破断荷重が大きくなると、試験片内部に蓄積される弾性エネルギーが増加すること、また両試験片での弾性エネルギー値に大きな差が生じないことを示唆している。

4. 破壊エネルギー解析

4・1 破壊エネルギーの定義 試験片に作用する外力仕事 U_{ex} は、 P と δ の関係を直線で近似すると、次式で与えられる (図4参照)。

$$U_{ex} = P_c \delta_c / 2 \quad (1)$$

ここで P_c と δ_c は破断時の荷重と変位を表す。

本研究では、破壊変形のプロセスが、き裂の進展、試験片の破断、それに伴う弾性変形の解放と試験片の飛しょう、最後に非弾性変形の残留という順序で生じるもの

と考える。そして試験片の破断直前には、 U_{ex} が図4に示されるように、以下の3つのエネルギー成分に分離できるものと仮定する^{(22),(23)}。

$$U_{ex} = E_f + E_e + E_n \quad (2)$$

本解析では試験片半分を対象としているため、式(2)の E_f は全破壊エネルギーの半分を表す。すなわち E_f は、破面の形成に必要な表面エネルギー、き裂から放出される音響エネルギー、き裂周辺の温度上昇に寄与する熱エネルギーなど非可逆的な総エネルギーの半分に対応する。一方、 E_e は試験片に蓄積される弾性的なひずみエネルギー、 E_n は粘性や塑性ひずみなど破断後も試験片に残留する非弾性的な総エネルギーの半分に相当する。

本研究では、弾性エネルギー E_e 、非弾性エネルギー E_n を評価するため、以下のことを仮定した。① E_e は試験片が破断すると全て運動エネルギーに変換する。② 動的破壊で生じる除荷過程では粘弾性効果が無視できる^{(11),(12)}。すなわち P_c から破断直後の全変位 δ_c や残留変位 δ_n への変化が弾性的とする (図4参照)。その結果、次式が成立する。

$$\frac{E_e}{U_{ex}} = \frac{(\delta_e - \delta_n)}{\delta_c}, \quad \frac{E_n}{U_{ex}} = \frac{\delta_n}{\delta_c} \quad (3)$$

4・2 非弾性エネルギー E_n 非弾性エネルギー E_n 値は、図6の δ_n 値を式(3)に代入することにより求めた。その結果を図8に示す。ここでは E_n と外力仕事の比 E_n/U_{ex} を破断荷重 P_c の関数として表示した。コンポジット試験片の E_n/U_{ex} 値として、 P_c が小さいところでは約38%、比較的高いところでは約57%が得られており、 P_c とともに増加した。一方、PMMAの E_n/U_{ex} 値は、 P_c の広い範囲で約40%の一定値を示した。

4・3 弾性エネルギー E_e 破断した試験片上部の最大飛しょう高さ H_c を計測した(図7参照)。そして、試験片に蓄積された弾性エネルギー E_e を次式で求めた。

$$E_e = mgH_c \quad (4)$$

ここで、 m は負荷用グリップとピンを含めた試験片上部の質量、 g は重力加速度を表す。

図8に式(4)より求めた E_e 値を示す。ここでは E_e と外力仕事の比 E_e/U_{ex} を表示した。コンポジット試験片の E_e/U_{ex} 値として、 P_c が小さいところでは約27%、比較的高いところでは約12%が得られており、 E_n/U_{ex} 値とは逆の傾向が示されている。一方、PMMAの E_e/U_{ex} 値は約14%の一定値を示した。

4・4 破壊エネルギー E_f 得られた外力仕事 U_{ex} 、非弾性エネルギー E_n 、弾性エネルギー E_e を式(2)に代入することにより E_f 値を求めた。その結果を図9に示す。ここでは E_f と外力仕事の比 E_f/U_{ex} を破断荷重 P_c の関数として表示した。コンポジット試験片の E_f/U_{ex} 値にはバラツキが存在したものの、約32%が得られた。一方、PMMAの E_f/U_{ex} 値は約45%を示した。すなわち両試験片において約13%の差が存在した。

4・5 エネルギー解放率 G_f エネルギー解放率は、一般的に外力仕事 U_{ex} を破面の面積 A_s で割ることにより求められている。しかしながら破壊変形の大きい高分子材料の場合には、破面形成に直接的に寄与しない弾性エネルギー E_e と非弾性エネルギー E_n が比較的に大きくなる。そのため、 U_{ex}/A_s でエネルギー解放率を求めると過大に評価されることになる(図8参照)。本研究では、破面形成に寄与する破壊エネルギー E_f を式(2)で求めることにより、エネルギー解放率 G_f を次式で評価した。

$$G_f = E_f/A_s \quad (5)$$

図10に式(5)から導かれた G_f 値を示す。両試験片において、 G_f は一定値でなく、 P_c とともに増加した。この G_f と P_c の関係は、脆性高分子材料における動的応力拡大

係数とき裂速度の関係⁽²⁰⁾と定性的に一致する。すなわち図10の結果は、各試験片におけるき裂速度が同一ではなく、 P_c の増加に伴い、き裂速度が大きくなっていることを示唆している。またコンポジット試験片における G_f 値の増加勾配がPMMAより小さくなる傾向が得られている。これを考察するため、両試験片における破面観察を行った。その結果、 G_f 値の増加傾向と破面形態がほぼ類似すること、すなわち P_c の増加に伴い、PMMAでは破面が明確に粗くなること、コンポジットレジンは破面粗さの増加が顕著でないことが観察されている。この結果は、脆性高分子材料の破面粗さとき裂速度や動的応力拡大係数の関係⁽²⁰⁾と定性的に一致する。したがって図10の結果は、本研究で提案する試験片形状と計測法を用いることにより、コンポジットレジンのエネルギー解放率が定量的に評価できることを示唆している。

5. 結 言

開発した静的引張り試験装置を用いてコンポジットレジンの破壊実験を行なった。試験片に作用する荷重と変位より外力仕事 U_{ex} 、破断直後の残留変位より非弾性エネルギー E_n を求めた。また弾性エネルギー E_e を試験片の破断後の飛しょう高さより決定した。破壊エネルギー E_f は U_{ex} 、 E_n 、 E_e より求め、エネルギー比 E_n/U_{ex} 、 E_e/U_{ex} 、 E_f/U_{ex} を評価した。さらに破面の面積 A_s を用いて、エネルギー解放率を $G_f = E_f/A_s$ で求め、破断荷重 P_c との対応関係を調べた。またPMMA試験片と比較検討した。そして以下の結果を得た。

- (1) コンポジット試験片の E_n/U_{ex} 値は P_c が小さいところでは約38%、比較的高いところで約57%を示した。PMMAでは P_c の広い範囲で約40%の一定値を示した。
- (2) コンポジット試験片の E_e/U_{ex} 値は、 P_c が小さいところでは約27%、比較的高いところで約12%を示した。一方、PMMAでは約14%の一定値を示した。
- (3) コンポジット試験片の E_f/U_{ex} 値は約32%を、PMMAでは約45%の一定値を示した。
- (4) コンポジット試験片の G_f 値は P_c とともに増加した。しかしその増加勾配は、PMMAより小さくなる傾向がみられた。

本研究を行うに当たり、クラレメディカル(株)よりコンポジットレジンの実験材料を提供して頂いた。また、同社歯科材料開発部の山口里志氏、高畑裕祐氏よりコンポジットレジンの使用方法についての助言を頂いた。また本研究においては、文部科学省教育研究特別経費研究推進(大学間連携)生体バイオマテリアル高機能インターフェイス科学推進事業から研究費の一部補助を頂いた。記して謝意を表す。

文 献

- 1) Kovarik, R.E., Ergle, J.W. and Fairhurst, C.W.: *Dental Materials*, Vol. 7 (1991) pp. 166-169.
- 2) Higo, Y., Damri, D., Nunomura, S., Kumada, K., Sawa, N., Hanaoka, K., Teranaka, T. and Iwamoto, T.: *Bio-Medical Materials and Engineering*, Vol. 1 (1991) pp. 223-231.
- 3) Indrani, D.J., Cook, W.D., Televantos, F., Tyas, M.J. and Harcourt, K.: *Dental Materials*, Vol. 11 (1995) pp.201-207.
- 4) Knobloch, L.A., Kerby, R.E., Seghi, R., Berlin, J.S., Clelland, N.: *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Vol. 88, No. 3 (2002) pp. 307-313.
- 5) Williams, J.G.: *Fracture Mechanics of Polymers*, Ellis Horwood Limited, (1984).
- 6) Kobayashi, A.S.: *Handbook on Experimental Mechanics*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey (1987).
- 7) Ravi-Chandar, K.: *Physical Aspects of Fracture*, Bouchaud, E. et al. editors, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, (2001) pp. 323-342.
- 8) Kobayashi, T. and Dally, J.W.: *Fast Fracture and Crack Arrest*, Hahn, G.T. and Kanninen, M.F., editors, ASTM STP, Vol. 627 (1977) pp. 257-273.
- 9) Dally, J.W. and Shukla, A.: *Eng. Fract. Mech.*, Vol. 13 (1980) pp. 807-817.
- 10) Shukla, A. and Nigam, H.: *Eng. Fract. Mech.*, Vol. 25 (1986) pp. 91-102.
- 11) Kobayashi, A.S., Ramulu, M., Dadkhah, M.S., Yang, K.-H., and Kang, B.S.J.: *Int. J. Fract.*, Vol. 30 (1986) pp. 275-285.
- 12) Dally, J.W., Agarwal, R.K. and Sanford, R.J.: *Exp. Mech.*, Vol. 30 (1990) pp. 177-183.
- 13) Theocaris, P.S. and Papadopoulos, G.A.: *Eng. Fract. Mech.*, Vol. 13 (1980) pp. 683-698.
- 14) Kalthoff, J.F.: *Workshop on Dynamic Fracture*, Knauss, W.G. editor, California Institute of Technology, Pasadena (1983) pp. 11-35.
- 15) Knauss, W.G. and Ravi-Chandar, K.: *Int. J. Fract.*, Vol. 27 (1985) pp. 127-143.
- 16) Takahashi, K. and Arakawa, K.: *Exp. Mech.*, Vol. 27 (1987) pp. 195-200.
- 17) Katsamanis, F.G. and Delides, C.G.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 21 (1988) pp. 79-86.
- 18) Suzuki, S., Homma, H. and Kusaka, R.: *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 36 (1988) pp. 631-653.
- 19) Nishioka, T., Murakami, T., Uchiyama, H., Sakakura, K. and Kittaka, H.: *Eng. Fract. Mech.*, Vol. 39 (1991) pp. 757-767.
- 20) Arakawa, K. and Takahashi, K.: *Int. J. Fract.*, Vol. 48 (1991) pp. 103-114.
- 21) Arakawa, K. and Takahashi, K.: *Int. J. Fract.*, Vol. 48 (1991) pp. 245-259.
- 22) Arakawa, K., Nagoh, D. and Takahashi, K.: *Int. J. Fract.*, Vol. 83 (1997) pp. 305-313.
- 23) Arakawa, K., Nagoh, D. and Takahashi, K.: *Int. J. Fract.*, Vol. 96 (1999) pp. 345-360.
- 24) Arakawa, K., Mada, T. and Takahashi, K.: *Int. J. Fract.*, Vol. 105 (2000) pp. 311-320.
- 25) Arakawa, K. and Mada, T.: *Exp. Mech.*, Vol. 46 (2006) pp. 347-353.
- 26) Arakawa, K., and Mada, T.: *Exp. Mech.*, Vol. 47 (2007) pp. 609-615.
- 27) Arakawa, K., Mada, T., Park, S.D. and Todo, M.: *Polym. Test*, Vol. 25 (2006) pp. 628-634.
- 28) Arakawa, K. and Mada, T.: *Exp. Mech.*, Vol. 47 (2007) pp. 211-216.