

M細胞の方がKIKU細胞よりuPA抗原の産生量が多く、また、uPA活性も高かった。したがって、腫瘍細胞の浸潤能とuPA活性が高い相関を示すことが明らかになった。また、PAI-1抗原はKIKU-M細胞においては培養時間とともに減少していることから、腫瘍細胞の浸潤能に

なんらかの影響をおよぼしていることが示唆された。

以上のことより、本論文は腫瘍細胞の浸潤、転移機構の解明の一助となり、病理学および歯科医学の進歩発展に寄与するところが大きく、学位授与に値すると判定した。

氏名・(本籍)	相良昌宏(北海道)
学位の種類	博士(歯学)
学位記番号	乙第39号
学位授与の日付	平成11年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当(論文博士)
学位論文題目	レジン接着用金合金の研究 一卑金属元素の微量添加による酸化物層の構造変化と 接着強さ一
論文審査委員	主査 教授 大野弘機 副査 教授 平井敏博 副査 教授 松田浩一

## 論文内容の要旨

### I. 緒言

貴金属合金を大気中で高温(700~800°C)で酸化した場合、Cuが酸化し、外部酸化層と内部酸化層が形成される。そこで、本研究では、金合金にCuとともに、それ以外の卑金属を微量に添加し、酸化層の構造ならびに酸化物の種類と量を制御し、それによってさらに接着強さの大きい合金を開発することを目的とした。すなわち、内部酸化粒子を酸洗いで除去し、合金表面にミクロな凹凸を付与し、レジンとの機械的結合を強化し、また、酸洗い後の二次加熱によって、4-METAに対して親和性を有する酸化物を形成し、化学的接着力を向上させ、これらの2つの効果によって接着強さを高めることをねらいとした。さらに、高温酸化法による接着性向上の理由を明確にした。

### II. 実験方法

#### 1. 材料

ADA規格Type IV金合金に相当する成分・組成の合金(No.1)を基本として、それにNiを2%添加したもの

(No.2)、Inを2%添加したもの(No.3)、Crを2%添加したもの(No.4)を実験に使用した。接着性レジンには、4-META配合の常温重合レジンを使用した。

#### 2. 合金の高温酸化処理および酸洗い

直径11mm、厚さ6mmの円盤状鑄型に合金を鑄造し、それを耐水研磨紙、続いてバフ研磨を施し、鏡面とした。これに2段階の加熱処理を施した。すなわち、一次加熱として800°C、20分間大気中で合金を酸化し、次にスルファミン酸溶液を用いて酸洗いをを行い、続いて二次加熱として500°C、10分間大気中で酸化した。

#### 3. 酸化層の形態観察および元素分析

合金に2段階の加熱処理を施した後、合金表面および酸化表面に垂直な断面をSEM・X線マイクロアナライザーで分析した。

#### 4. 酸化物の同定

一次加熱、酸洗い、二次加熱のそれぞれの段階について、X線回析で酸化物の同定を行った。さらに、二次加熱後の合金接着面を光電子分析装置で状態分析を行った。

## 5. 接着強さの測定

接着性は引張試験で評価した。接着後、37°Cに24時間放置後、引張試験機を用いて引張試験を行った。接着試験は、1つの合金について10回測定した。

## III. 結果および考察

### 1. 卑金属の微量添加による合金表面酸化層の構造変化

卑金属がCuのみのNo.1の合金を一次加熱（800°Cで20分酸化）で処理した場合、X線回析の結果では、ほとんどがCuOから構成されていた。酸化表面の垂直断面で観察されたX線マイクロアナライザーの分析結果では、Cuの外部酸化層の他に内部酸化粒子が合金に突き刺さった状態で観察された。Cu以外の卑金属成分を含む合金の場合、内部酸化粒子を構成する酸化物は、No.2ではNiO、No.3ではIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、No.4ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCu<sub>2</sub>Oであった。

酸洗い後では、外部酸化層は完全に除去された。また、内部酸化粒子がCu酸化物のみから構成される場合には、内部酸化粒子がほぼ完全に除去され、微細な穴が形成した。それぞれNi, In, Crを含む合金では、酸洗いの後、内部酸化物が露出した。その結果、合金表面は、微細な凹凸を呈した。これらの酸洗い後の表面を500°Cで10分加熱すると、表面にはCuOが形成されるようになり、合金表面は酸洗い後よりもさらに微細な表面状態を呈した。

### 2. 微量金属添加による合金接着面の化学的性状変化

合金No.1で得られたESCAのCu2pスペクトルでは、表面にCuOが形成されているが、CuOは非常に薄く、約30Åの厚さであると推察された。合金No.2で得られたCu2pスペクトルでは、合金No.1と同様、表面にCuOが約30Åの厚さで形成されていた。合金No.2で得られたNi2pのスペクトルでは、金属状のNiと酸化物のNiOが混在していた。この合金の場合、CuOとNiOが接着に関与している。合金No.3では、Cuの酸化物については、No.1と2の合金の場合と同様であったが、Inの3dスペクトルからIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されていた。この合金の場合、CuOとIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が接着に関与している。合金No.4の場合では、CrO<sub>3</sub>が形成されており、CuO以外にこれらのクロム酸化物も接着に関与している。

### 3. 酸化層の構造変化と接着性

No.1のas polishedと高温酸化処理試料を比較すると、高温酸化処理後の試験片で著しく接着強さが増加し、これらの試料間では有為の差が認められた。Cu以外の卑金属を添加した合金（No.2, 3および4）では、いずれも卑金属としてCuのみのを含む合金（No.1）よりも接着強さは大きくなる傾向が認められた。特に、Niを添加した場合は、添加しない場合のNo.1に比べて約50kgf/cm<sup>2</sup>接着

強さが向上した。しかし高温酸化を施した試料間では有為の差は認められなかった。

No.1とNo.2の合金にレジンを接着後、合金を王水で除去し、接着界面のレジンを観察した。合金表面では、内部酸化層の多孔質層にレジンが入り込み、レジンと金属のハイブリッドな層になっていることを示した。これが機械的結合を強化する大きな要因と考えられた。また、この合金表面の軟質なスポンジ構造と高分子材料が複合化した傾斜機能層によって、レジンの重合収縮や温度変化に起因する界面応力を緩和するものと考えられた。

## IV. 結論

本研究では、金合金に銅以外の卑金属成分を添加することによって、内部酸化粒子の形態を制御し、酸化物の種類と生成量を変化させることによって、接着性の向上をねらいとした。

- (1) 800°C, 20分の1次加熱によって外部酸化層のほかに内部酸化層が形成された。いずれの合金も外部酸化層はCuOとCu<sub>2</sub>Oから構成された。内部酸化粒子を構成する酸化物は、合金No.1ではCu<sub>2</sub>O, No.2ではNiO, No.3ではIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, No.4ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCu<sub>2</sub>Oであった。
- (2) Cu酸化物のみから構成される外部酸化層と内部酸化層は酸洗いによって除去された。Cu酸化物以外の内部酸化粒子の場合、本実験で使用した酸洗い溶液では除去されずに、内部酸化層の酸化物が合金表面に露出した。
- (3) 500°C, 10分の2次加熱によって形成されたCuOと、酸洗い後に表面に露出した内部酸化物が4-METAとの接着に関与したと考えられた。
- (4) 内部酸化粒子によって形成された合金表面のスポンジ構造はレジンとの機械的結合を著しく増強する効果がある。
- (5) 本実験の範囲内では、Niの添加で効果が認められた。これは、Ni添加によって、内部酸化粒子の形態が変化し、機械的結合が増加したこと、さらに二次加熱によるNiOの形成によって4-METAとの化学的親和性が増したことによると考えられた。
- (6) 卑金属成分の添加によって高温酸化層の構造が大きく変化した。卑金属の種類と添加量を変えることによって、さらに優れた接着性を有する合金を開発できる可能性がある。

## 学位論文審査の要旨

金合金に対する接着性レジンの接着強さは、Ni-Cr系合金に対するよりも20～30%低い値である。貴金属合金を大気中で高温酸化した場合、Cuが酸化し、外部酸化層と内部酸化層が形成される。合金との接着性には、合金表面に形成される酸化物の種類と量が大きな影響を及ぼすことが知られている。そこで本研究では、卑金属成分を微量に添加した貴金属合金を作製し、それに高温酸化を施し、接着性レジンとの接着性の強化をねらいとした。すなわち、ADA規格Type IV金合金に相当する成分・組成の合金に、Cu以外に卑金属 (Ni, In, Cr) を微量に添加し、従来の金合金の有する鑄造性、時効硬化性など諸性質を損なうことなく、酸化物の構造ならびに酸化物の

種類と量を制御し、接着強さの向上を試みた。

その結果、金合金に卑金属を微量に添加した合金に、一般的に行われる時効硬化処理と酸洗いを施すことにより、外部酸化層と内部酸化層の構造が著しく変化し、金合金の接着性を著しく向上させることを解明した。特に内部酸化層の構造と酸化物の種類が接着性の向上に大きく寄与することが明らかになり、さらに優れた接着性を有する合金開発の可能性が示唆された。

本研究によって得られたこれらの結果は、歯科理工学ならびに保存修復学・歯科補綴学領域の臨床の進歩発展に貢献するところが大きく、審査の結果、学位授与に値すると判定した。

氏名・(本籍)	定岡敏之(北海道)
学位の種類	博士(歯学)
学位記番号	乙第40号
学位授与の日付	平成11年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当(論文博士)
学位論文題目	唾液腺腫瘍の腺腔構造部の病理組織学的研究 —特に、免疫組織化学、および共焦点顕微鏡による観察—
論文審査委員	主査 教授 賀来 亨 副査 教授 武田 正子 副査 教授 有末 眞

## 論文内容の要旨

### (緒言)

唾液腺腫瘍は、他の臓器に発生する腫瘍に比べて、非常に種々の組織像を呈することがその大きな特徴のひとつである。唾液腺腫瘍の分類は1991年のWHO分類の改訂により、その予後の違いなどから細分化され、各々の診断名にもいくつかの亜型が付された。そのため、ルーチンの病理診断の方法のみでは鑑別することの困難な症例に遭遇することも少ない。特に、一部の試験切除された部位しか観察することのできない生検の組織では確

定診断に至らないことも多い。唾液腺は、文字どおり腺組織であり、それに由来する腫瘍組織においても腺腔構造物の認められることが多い。腺腔構造物は、その腫瘍に特異的な様々な形態をとり、これらの腺腔構造物の違いがしばしば診断根拠のひとつとなる。しかしながら、この腺腔構造部のみに着目し、その詳細を検索した報告はわずかである。本研究では、唾液腺腫瘍、特にpleomorphic adenoma (PA), adenoid cystic carcinoma (ACC) salivary duct carcinoma (SDC), polymorphous low grade adenocarcinoma (PLGA) の腺腔部について、免