



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C01B 25/32 (2006.01)

C04B 35/447 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0081046

(43) 공개일자 2007년08월14일

(21) 출원번호 10-2006-0012757

(22) 출원일자 2006년02월09일

심사청구일자 2006년02월09일

(71) 출원인 세종대학교산학협력단
서울 광진구 군자동 98 세종대학교

(72) 발명자 김대준
서울 영등포구 여의도동 미성아파트 B동 803호
박순효
경기 안양시 동안구 평촌동 928-6

(74) 대리인 박장원

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 수산화 아파타이트 소결체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 수산화아파타이트 (HAp) 또는 수산화아파타이트 복합체 제조 시, 복합산화물(complex oxide)로 수산화아파타이트 성형체를 충전하거나 복합산화물 분말을 첨가함으로써 상압하에서 수산화아파타이트 또는 수산화아파타이트 복합체를 소결하면서도 수산화아파타이트가 TCP로의 분해가 일어나지 않으며 또한 강화제로 첨가한 정방정 지르코니아가 입방정으로의 상전이를 억제할 수 있는 제조방법을 제공한다. 본 발명에 소결공정에서 압력을 가하지 않음으로써 HAp를 인체에 매식 시 뼈세포의 성장에 필요한 150 μ m 이상의 연결된 기공구조를 얻을 수 있으며, HAp의 분해와 정방정상의 상전이의 제어는 HAp/지르코니아의 생체활성과 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

수산화아파타이트 제조 방법에 있어서, CaTiO₃, SrTiO₃, SrSnO₃, SrZrO₃, SrHfO₃, BaTiO₃, FeAl₂O₄, ZnAl₂O₄, MgAl₂O₄, MgFe₂O₄, TiMg₂O₄, FeTiO₃, NiTiO₃, Mg₂SiO₄, Fe₂SiO₄ 로 이루어진 군에서 선택되는 복합산화물의 한 종류 또는 혼합된 분말을 수산화아파타이트 성형체 위에 덮고 충전시켜 대기와의 접촉을 차단시킨 후 1200 ~ 1300℃에서 소결하는 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 수산화아파타이트 성형체는 수산화아파타이트에 ZrO_2 나 Al_2O_3 가 단독으로 또는 ZrO_2 와 Al_2O_3 가 함께 첨가된 복합 분말로 성형한 성형체인 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트 제조방법.

청구항 3.

수산화아파타이트 제조 방법에 있어서, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrSnO_3$, $SrZrO_3$, $SrHfO_3$, $BaTiO_3$, $FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $TiMg_2O_4$, $FeTiO_3$, $NiTiO_3$, Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 복합산화물의 한 종류 또는 혼합된 분말을 수산화아파타이트 분말과 혼합하여 성형체를 1200 ~ 1300℃에서 소결하는 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트 제조방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 성형체 위에 상기 복합산화물 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 분말을 덮고 충전시켜 대기와의 접촉을 차단시킨 후 소결하는 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트 제조방법.

청구항 5.

제3항에 있어서, 상기 수산화아파타이트 성형체는 수산화아파타이트에 ZrO_2 나 Al_2O_3 가 단독으로 또는 ZrO_2 와 Al_2O_3 가 함께 첨가된 복합 분말로 성형한 성형체인 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트 제조방법.

청구항 6.

제3항에 있어서, 상기 복합산화물은 부피비로 0% 초과 ~ 50% 이하의 함량으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트 제조방법.

명세서

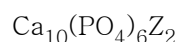
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수산화 아파타이트 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 상압하에서 소결하면서도 상전이를 억제하고 기계적 물성을 확보할 수 있는 수산화 아파타이트 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

생체 이식용 세라믹 복합체에서 기지상(matrix phase)으로 사용되는 아파타이트는 인체의 뼈, 치아 등의 경조직(hard tissue)과 결정학적, 화학적으로 매우 유사한 특성을 나타내므로, 생체 내에 이식될 경우 생체 조직과 유해 반응을 일으키지 않고, 주변 조직과 자연스럽게 결합한다. 이러한 아파타이트의 생체 친화성 및 생체 활성을 이용하여, 인체 조직 중 손상된 치아 및 뼈를 대체하려는 노력이 진행되어 왔으며, 아파타이트의 화학식은 아래의 식과 같이 표시된다.



상기 화학식에서 Z는 OH, F, Cl 또는 그들의 혼합을 의미한다. 이 중 OH와 F의 작용기로 이루어진 아파타이트는 자연계에 많이 존재하는데, 특히 OH일 때는 수산화아파타이트, F일 때는 불화아파타이트, 그리고 OH와 F의 혼합으로 이루어질 때는 불-수산화아파타이트이며, 이 두 작용기는 상호 치환이 가능하다.

수산화아파타이트[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂: HAp]는 뼈나 치아와 같은 인체경조직 중 무기질과 유사한 화학적 성질에 의해 체내에 매식 시 뼈와 결합하는 특성을 가지고 있어 인공뼈나 인공치아 재료로 오랫동안 고려되어 왔다.

그러나 HAp 소결체의 기계적 물성은 인체 경조직에 비해 열악하기 때문에 그 자체로는 체내 높은 하중을 받는 부위의 경조직 대체 재료로의 응용에 어려움이 있어 주로 금속 임플란트의 생체활성부여를 위한 코팅재료로 사용되고 있다.

HAp를 응력부위의 생체재료로 사용하기 위해서는 열악한 기계적 물성이 극복되어야 하며 이를 위해 일반적으로 지르코니아나 알루미늄과 같은 생체불활성 세라믹스 입자들을 강화제로 하는 HAp 복합체를 제조하고자 하는 시도가 있어왔다.

HAp/지르코니아 또는 HAp/알루미나 복합체의 제조에 있어서 문제점은 HAp의 소결온도인 1200℃-1300℃ 범위에서 강화제들과 HAp사이의 화학반응에 의해 HAp가 체내에서 쉽게 흡수되는 삼인산칼슘[Ca₃(PO₄)₂: TCP]으로 분해되는 것이다. 특히 정방정 지르코니아를 강화제로 사용하는 경우 TCP로의 분해와 동시에 HAp의 칼슘이 지르코니아에 고용되어 입방정 지르코니아로 상전이 되므로 지르코니아에 의한 기계적 물성의 향상을 기대하기 어렵다.

이러한 문제를 해결하는 종래의 기술로는 HAp복합체들의 소결 시 온도와 압력을 동시에 부여하는 고온등압소결(hot isostatic press: HIP)이나 스파크플라즈마소결(spark plasma sintering: SPS) 방법들을 사용하여 소결온도를 1200℃ 이하로 낮춰 HAp의 분해를 억제하는 방법들이 있다.

그런데 소결시 압력을 가하게 되면 HAp를 인체에 매식 시 뼈세포의 성장에 필요한 기공구조를 얻기 어려운 문제점 있다. 따라서, HAp의 분해 또는 정방정상의 상전이를 제어하면서도 소결 공정에서 압력을 가하지 않는 새로운 공정의 필요성이 대두되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 HAp/지르코니아 또는 HAp/알루미나 복합체들의 제조 시 압력을 가하지 않으면서도 1200℃ 이상의 소결조건에서 HAp가 TCP로의 분해가 일어나지 않으며 또한 정방정 지르코니아가 입방정으로의 상전이를 억제할 수 있는 새로운 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 복합산화물(complex oxide)로 수산화아파타이트 성형체를 충전함으로써 상압하에서 수산화아파타이트 또는 수산화아파타이트 복합체를 소결하면서도 수산화아파타이트가 TCP로의 분해가 일어나지 않으며 또한 정방정 지르코니아가 입방정으로의 상전이를 억제할 수 있는 제조방법을 제공한다.

압력을 가하지 않는 소결공정은 HAp를 인체에 매식 시 뼈세포의 성장에 필요한 150μm 이상의 연결된 기공구조를 만드는데 필수적이며 HAp의 분해와 정방정상의 상전이의 제어는 HAp/지르코니아의 생체활성과 우수한 기계적 물성의 확보에 필수불가결한 요소들이다.

본 발명은 HAp 단일조성 또는 ZrO₂나 Al₂O₃와 복합화한 HAp를 1200~1300℃ 범위에서 소결하는데 있어서 CaTiO₃, SrTiO₃, SrSnO₃, SrZrO₃, SrHfO₃, BaTiO₃, FeAl₂O₄, ZnAl₂O₄, MgAl₂O₄, MgFe₂O₄, TiMg₂O₄, FeTiO₃, NiTiO₃, Mg₂SiO₄, Fe₂SiO₄ 중 한 종류 또는 혼합분말을 HAp 또는 HAp 복합체의 성형체 위에 덮고 충전하여 소결시킴으로써 소결 과정 중에 대기와 성형체들과의 접촉을 차단시키는데 특징이 있다.

또한, 본 발명은 HAp의 용도에 따라 HAp 또는 ZrO₂나 Al₂O₃와 복합화 된 HAp 분말에 상기 복합산화물 분말 중 한 종류를 부피비로 0% 초과 ~ 50% 이하의 함량으로 혼합시킨 후 성형한 성형체를 소결시키거나 이 성형체 위에 상기 복합산화물 분말을 덮고 충전시킨 후 소결시킬 수 있다.

본 발명자들은 HAp 또는 ZrO_2 나 Al_2O_3 와 복합화한 HAp를 1200~1300℃ 범위에서 소결하는데 있어서, 복합산화물로서 $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrSnO_3$, $SrZrO_3$, $SrHfO_3$, $BaTiO_3$, $FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $TiMg_2O_4$, $FeTiO_3$, $NiTiO_3$, Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 중에서 선택되는 한 종류 또는 혼합 분말을 HAp 또는 HAp 복합체의 성형체 위에 덮고 충전하여 소결 중에 대기와 HAp와의 접촉을 차단시키게 되면, HAp가 TCP로 분해되는 것을 억제할 수 있음을 확인하였다.

도 1은 본 발명의 제1실시예에 따라 HAp에 지르코니아(3Y-TZP)를 무게비로 50% 첨가한 복합분말의 성형체 위에 $MgAl_2O_4$ 분말을 덮고 충전시킨 후 1200℃에서 소결한 시편의 X선 회절결과로 HAp에서 TCP의 분해가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 또한, HAp가 분해될 때 CaO가 HAp로부터 분리되어 정방정 지르코니아에 고용됨으로 상전이가 일어나기 때문에 TCP로의 분해가 일어나지 않은 도 1의 결과로부터 정방정 지르코니아의 상전이가 발생하지 않았음을 확인할 수 있다.

한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, HAp의 용도에 따라 HAp 또는 ZrO_2 나 Al_2O_3 와 복합화 된 HAp 분말에 상기 복합산화물 분말을 혼합시킨 후 성형한 성형체를 소결시키거나 성형체 위에 상기 분말 중 하나를 덮고 충전시킨 후 소결시킴으로 HAp가 TCP로 분해되는 것을 억제할 수 있다.

도 2는 본 발명의 제2실시예에 따라 HAp 단일 조성의 시편에 $MgAl_2O_4$ 분말을무게비로 50% 첨가한 후 1200℃에서 소결한 시편의 X선 회절 결과로 HAp가 TCP로의 분해가 일어나지 않았음을 알 수 있다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 상압하에서 수산화아파타이트 또는 수산화아파타이트 복합체를 소결하더라도 수산화아파타이트의 상전이나 지르코니아의 상전을 억제할 수 있어 더욱 생체친화적이고 기계적 특성이 우수한 생체재료를 얻을 수 있는 장점이 있다.

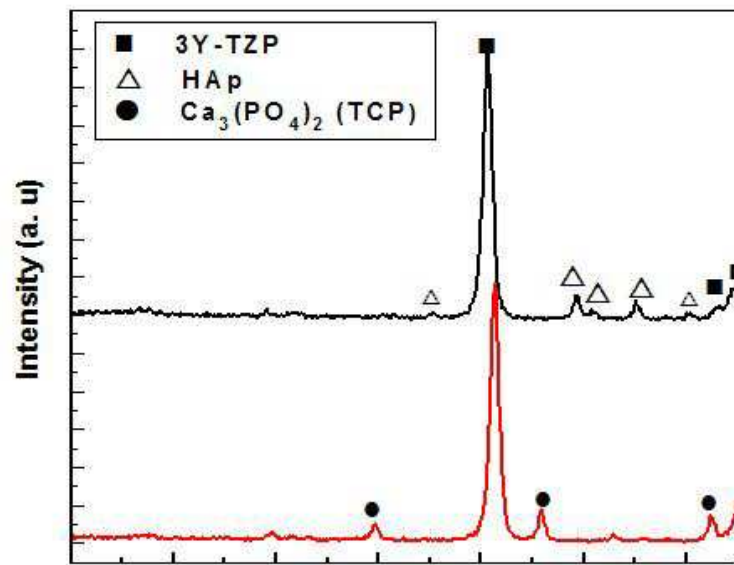
도면의 간단한 설명

도 1은 HAp에 지르코니아(3Y-TZP)를 무게비로 50% 첨가한 복합분말의 성형체와 그 위에 복합산화물을 충전시키고 1200℃에서 소결한 시편들의 X선 회절결과를 보인 그래프.

도 2는 상용 HAp 단일조성의 시편과 상용 HAp에 복합 산화물을 무게비로 50% 첨가한 시편을 1200℃에서 소결한 후의 X선 회절결과를 보인 그래프.

도면

도면1



도면2

