



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0069492
(43) 공개일자 2008년07월28일

(51) Int. Cl.

A61L 27/46 (2006.01) A61L 27/32 (2006.01)

A61L 27/28 (2006.01) A61L 27/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0022198

(22) 출원일자 2007년03월06일

심사청구일자 2007년03월06일

(30) 우선권주장

1020070006803 2007년01월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 서석동 375, 조선대학교 산학기
획팀

(72) 발명자

이중국

광주광역시 동구 운림동 654 라인 APT 201동 506
호

서동석

광주광역시 북구 오치동 987-16

(74) 대리인

이재량

전체 청구항 수 : 총 4 항

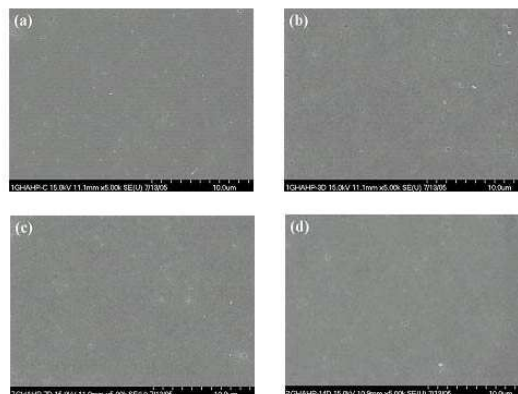
(54) 생체안정형 수산화아파타이트 복합체 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 세라믹스 재료의 하나로서 생체재료로 사용되는 수산화아파타이트 복합체에 관한 것으로, P_2O_5 28 내지 32중량%, CaO 28 내지 32중량%, Na_2O 37 내지 43중량%의 조성을 갖는 유리상 분말을 수산화아파타이트 분말에 첨가하되, 상기 수산화아파타이트 분말 97.5 내지 99중량%에 유리상분말을 1.0 내지 2.5중량% 첨가하여 혼합하는 단계와, 상기 혼합 분말을 950 내지 1100℃ 온도로 가압 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

이러한 수산화아파타이트 복합체의 제조방법은 수산화아파타이트의 표면용해 및 분해를 억제하여 생체환경에서 장시간 분해되지 않고 안정하게 유지되는 수산화아파타이트 복합체를 제공한다.

대표도 - 도8



특허청구의 범위

청구항 1

P_2O_5 28 내지 32중량%, CaO 28 내지 32중량%, Na_2O 37 내지 43중량%의 조성을 갖는 유리상 분말을 수산화아파타이트 분말에 첨가하되, 상기 수산화아파타이트 분말 97.5 내지 99중량%에 유리상 분말을 1.0 내지 2.5중량% 첨가하여 혼합하는 단계;

상기 혼합 분말을 950 내지 1100℃ 온도로 가압 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 생체안정형 수산화아파타이트 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 가압 소결단계는 25 내지 35 MPa의 압력을 가하면서 30 내지 60분 동안 소결하는 것을 특징으로 하는 생체안정형 수산화아파타이트 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합단계에서 상기 유리상 분말은 P_2O_5 30중량%, CaO 30중량%, Na_2O 40중량%의 조성을 갖는 것을 적용하고, 상기 수산화아파타이트 분말 99중량%에 상기 유리상 분말을 1.0중량% 첨가하며, 상기 가압소결 단계에서는 상기 혼합 분말을 1000℃ 온도에서 30MPa의 압력으로 30분 동안 가압 소결하는 것을 특징으로 하는 생체안정형 수산화아파타이트 복합체의 제조방법.

청구항 4

P_2O_5 28 내지 32중량%, CaO 28 내지 32중량%, Na_2O 37 내지 43중량%의 조성을 갖는 유리상 분말을 수산화아파타이트 분말에 첨가하되, 상기 수산화아파타이트 분말 97.5 내지 99중량%에 유리상 분말을 1.0 내지 2.5중량% 첨가하여 혼합하고 상기 혼합 분말을 950 내지 1100℃ 온도로 가압 소결하여 조성된 것을 특징으로 하는 생체안정형 수산화아파타이트 복합체.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 세라믹스 재료의 하나로서 생체재료로 사용되는 수산화아파타이트복합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 수산화아파타이트의 표면용해 및 분해가 억제될 수 있는 조성을 갖는 수산화아파타이트 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <11> 신체 일부 예컨대 뼈나 관절과 같은 신체 경조직을 대체할 수 있는 인공생체재료로서 생체 활성 세라믹스가 알려져 있다.
- <12> 생체활성 세라믹스의 하나인 수산화아파타이트(Hydroxyapatite: HA) ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)는 우리 몸의 뼈를 구성하는 무기물질인 칼슘, 인과 구성원소가 같고 물리적, 화학적인 특성이 가장 유사하여 신체 내부 조직과 강한 화학적 결합을 이룸으로써 자연접합이 가능하다는 특징을 가지고 있다.
- <13> 그러나 수산화아파타이트는 기계적 강도(strength) 및 파괴인성(fracture toughness) 등의 기계적 물성이 좋지 않다는 단점이 있다. 따라서 수산화아파타이트는 인공 치아나 힙 조인트 등의 높은 기계적 강도나 파괴인성이 요구되는 생체 경조직용 재료로서는 부적합하여 컷속 뼈 등과 같은 높은 기계적 강도가 요구되지 않는 부위로 제한되어 사용되고 있다.
- <14> 이러한 취약한 기계적 성질은 시간 경과에 따른 심각한 용해와 수산화아파타이트의 미세구조적 분해 때문에 일어난다.
- <15> 한편, 일반적으로 수산화아파타이트의 치밀화, 즉 상대밀도는 소결온도를 높일수록 증가한다. 그런데 수산화아

파타이트의 소결온도가 높아지면 상대밀도는 증가하나 수산화아파타이트의 일부가 열분해 되어 비화학적 조성의 인산3칼슘(Tricalcium phosphate: TCP) ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)을 생성하여 분해력이 높아지는 문제점을 유발시킨다. 여기서 인산3칼슘은 동질성이 없는 수산화아파타이트와는 달리 크게 β 상(β -TCP)과 α 상(α -TCP)의 동질성을 갖는다. β 상은 저온상으로 육방정계 결정을 갖고 이 저온상 β 상을 1100-1180℃의 온도에서 열처리하면 단사정계를 갖는 고온상 α 상으로 상전이 한다. 이 고온형 α 상은 물과 격렬히 반응하기 때문에 생체이식체로 쓰기에는 부적합하다. 또한, 밀도가 높은 β 상에서 밀도가 낮은 α 상으로의 상전이는 소결체의 미세한 균열을 유발하여 전체적인 재료의 강도 저하를 초래한다. 이와 같이 수산화아파타이트는 기계적 강도를 높이기 위해 소결 온도를 높이면 원치않는 상변화가 발생하고, 상변화가 발생하지 않게 소결온도를 낮추게 되면 기계적 강도가 저하되기 때문에 기계적 강도의 향상 및 상변화 억제 모두를 만족시킬 수 없는 문제점이 있다.

- <16> 한편, 수산화아파타이트의 기계적 특성을 향상시키고자 기계적 물성을 보완할 수 있는 세라믹 2차상(second phase)의 물질을 첨가시키는 방안이 다양하게 시도되고 있다. 즉, 세라믹 복합체의 기지상(matrix phase) 수산화아파타이트로 하고 소량의 세라믹 2차상 물질을 첨가하여 기지상의 물적 특성을 강화시키는 것이다. 이러한 세라믹 2차상으로 지르코니아, 알루미늄, 금속섬유, 생활성 유리 등이 있다.
- <17> 바이오글래스(Bioglass)라 불리는 생활성 유리는 1969년 미국의 Hench 등이 골과 화학적으로 결합하는 특정 조성의 유리(Bioglass)를 발표하면서 알려졌다. 이 조성의 유리는 크게 소다(Na_2O)-실리카(SiO_2)-산화칼슘(CaO)으로 이루어져 있으며 Hench 등은 이후 미국특허 제4103002호, 미국특허 제5981412호에 생활성 유리 조성을 제시하였다. 이 조성들의 유리는 수산화아파타이트를 포함한 인산칼슘계 세라믹스보다 생활성이 우수하기 때문에 골과 빠른 결합을 기대할 수 있고 조성에 따라서는 연조직(Soft tissue)과도 결합할 정도로 활성이 뛰어나다.
- <18> 국내 등록특허 제0104926호에는 SiO_2 , P_2O_5 , CaO , Na_2O 로 조성된 유리분말을 분말 소결법에 의해 열처리하였을 때 윌라스토나이트(CaSiO_3)가 주 결정상이고 $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ 와 β - NaCaPO_4 가 부결정상으로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 생체재료용 재료인 결정화유리 및 그의 제조방법을 개시하고 있다.
- <19> 그리고 국내 등록특허 제0232986호에는 수산화아파타이트 기지상에 니켈알루미늄이드 5~10vol%와 미세 알루미늄 15~20vol%가 각각 첨가된 수산화아파타이트 복합체가 개시되고 있다.
- <20> 그러나 세라믹 2차상 물질을 수산화아파타이트에 첨가하여 높은 온도에서 소결할 경우 여전히 수산화아파타이트의 탈수(dehydration) 및 분해(decomposition)가 일어나게 되는 문제점을 안고 있다. 즉, 소결과정에서 원하지 않는 α , β -TCP (α , β -tricalcium phosphate)와 CaO (calcium oxide)의 새로운 제2상들이 형성되며, 이로 인해 수산화아파타이트 복합체의 생체적 및 기계적 물성을 떨어뜨릴 수 있다. 특히 상압소결로 제조시에는 밀도가 급격히 떨어져 기계적 물성 증진의 본래 목적을 달성할 수 없게 된다.
- <21> 국내 등록특허 제0492270호에는 상기의 제2상으로의 분해를 억제하기 위해 수산화아파타이트의 수산화이온(OH^-)을 불소(F^-)이온으로 치환한 불-수산화아파타이트 복합체를 개시하고 있다. 그러나 이러한 수산화아파타이트 복합체는 제조과정이 복잡하고 수산화아파타이트 고유의 생체활성도를 떨어뜨리는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <22> 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위해 창안된 것으로 고온 열분해에 의한 수산화아파타이트로부터 제2상의 형성을 방지하고 유리상 물질 첨가에 따른 기계적 특성을 보완하여 생체환경에서 장시간 분해되지 않고 안정하게 유지되는 수산화아파타이트 복합체 및 그 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

- <23> 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 수산화아파타이트복합체의 제조방법은 P_2O_5 28 내지 32중량%, CaO 28 내지 32중량%, Na_2O 37 내지 43중량%의 조성을 갖는 유리상 분말을 수산화아파타이트 분말에 첨가하되, 상기 수산화아파타이트 분말 97.5 내지 99중량%에 유리상 분말을 1.0 내지 2.5중량% 첨가하여 혼합한 다음 상기 혼합 분말을 950 내지 1100℃ 온도로 가압 소결하는 것을 특징으로 한다.
- <24> 또한, 상기 가압 소결단계는 25 내지 35 MPa의 압력을 가하면서 30 내지 60분 동안 소결한다.
- <25> 바람직하게는 P_2O_5 30중량%, CaO 30중량%, Na_2O 40중량%의 조성을 갖는 유리상 분말을 수산화아파타이트 분말에

첨가하되, 상기 수산화아파타이트 분말 99중량%에 유리상 분말을 1.0중량% 첨가하여 혼합한 다음 상기 혼합 분말을 1000℃ 온도에서 30MPa의 압력으로 30분 동안 가압 소결한다.

<26> 그리고 본 발명에 따른 수산화아파타이트 복합체는 P_2O_5 28 내지 32중량%, CaO 28 내지 32중량%, Na_2O 37 내지 43중량%의 조성을 갖는 유리상 분말을 수산화아파타이트 분말에 첨가하되, 상기 수산화아파타이트 분말 97.5 내지 99중량%에 유리상분말을 1.0 내지 2.5중량% 첨가하여 혼합하고 상기 혼합 분말을 950 내지 1100℃ 온도로 가압 소결하여 조성된다.

<27> 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 수산화아파타이트의 제조방법을 더욱 상세하게 설명한다.

<28> 우선 본 수산화아파타이트 복합체는 수산화아파타이트의 기계적 성질, 특히 표면용해 및 분해를 억제할 수 있으면서 수산화아파타이트의 입계를 강화하여 수산화아파타이트의 생체적합성을 그대로 유지하거나 향상시킬 수 있는 유리상의 물질을 첨가한다. 이를 위해 첨가되는 유리상 물질은 사람의 뼈를 구성하는 무기물질과 동일한 Na^+ 를 포함하는 P_2O_5 - CaO - Na_2O 유리상 물질을 적용한다. 이때 유리상 물질의 조성에 있어서 P_2O_5 와 CaO의 몰비율은 1:1로 하는 것이 바람직한데, 이는 P_2O_5 와 CaO의 유리조성을 동일한 비율로 함으로써 수산화아파타이트의 화학양론적 몰비율인 1.67를 그대로 유지할 수 있기 때문이다. 또한, P_2O_5 와 CaO에 대한 Na_2O 의 첨가량은 세포와의 반응성을 높일 수 있도록 적용한다.

<29> 이러한 조건을 만족시키도록 바람직하게는 본 발명의 유리상 물질의 조성은 생체활성을 유지하면서도 복합체의 기계적 강도와 소결성을 증진시킬 수 있도록 P_2O_5 28 내지 32중량%, CaO 28 내지 32중량%, Na_2O 37 내지 43중량%의 조성을 갖는다.

<30> 더욱 바람직하게는 P_2O_5 30중량%, CaO 30중량%, Na_2O 40중량%의 조성을 갖는다.

<31> 그리고 유리상 물질의 첨가량에 따라 수산화아파타이트의 기계적 특성 및 생체 활성은 크게 달라지므로 첨가되는 유리상 물질은 액상소결을 증진하게 하면서도 밀도도 증가시킬 수 있는 양으로 적용한다. 유리상 물질의 첨가량이 증가하면 고온에서 수산화아파타이트가 열분해 되어 β -TCP등의 제2상이 형성된다. β -TCP는 수산화아파타이트보다 파괴인성값이 높기 때문에 수산화아파타이트의 기계적 물성을 향상시킬 수 있으나, 수산화아파타이트보다 용해도가 높아서 수산화아파타이트의 생체안정성을 떨어뜨린다.

<32> 즉, 소량의 유리를 첨가하는 것이 수산화아파타이트의 물성을 유지하면서 생체안정성을 향상시킬 수 있다. 따라서 수산화아파타이트 분말 97.5 내지 99중량%에 유리상 분말을 1.0 내지 2.5중량% 첨가한다. 바람직하게는 수산화아파타이트 분말 99중량%에 유리상 분말을 1.0중량% 첨가한다.

<33> 한편, 수산화아파타이트 복합체의 가압소결단계에서는 수산화아파타이트로부터 제 2상으로의 분해를 방지할 수 있으면서도 밀도의 치밀화를 유도할 수 있는 온도와 압력 조건으로 가압소결을 한다. 이때 25MPa보다 낮은 압력 하에서는 밀도의 치밀화를 위해 소결온도를 높여야 하는데 소결온도를 높이면 제 2상으로의 분해 가능성이 커지고 35MPa보다 높은 경우 제 2상으로의 분해가 억제될 수 있도록 소결온도를 낮추어야 하는데 소결온도를 낮추면 밀도가 저하된다. 따라서 바람직하게는 25 내지 35MPa의 압력을 가하면서 950 내지 1100℃ 온도로 소결한다. 더욱 바람직하게는 30MPa의 압력을 가하면서 1000℃ 온도로 소결한다.

<34> (제조 예 1)

<35> 먼저, 유리상 분말을 준비한다.

<36> P_2O_5 , CaO, Na_2O 의 유리분말은 무수인산, 산화칼슘, 탄산나트륨을 사용하여 제조하였다. 탄산나트륨은 산화나트륨 대신 초기시약으로 사용했다. 산화나트륨은 높은 가연성이 있기 때문이다. 이러한 소결 첨가제는 P_2O_5 30중량%, CaO 30중량%, Na_2CO_3 40중량%의 비율로 시약과 에탄올을 넣고 6시간 동안 볼 밀로 혼합하여 제조되었다. 혼합액은 80℃에서 하루 동안 건조하였다.

<37> 다음은 수산화아파타이트 분말을 준비한다.

<38> 수산화아파타이트의 합성방법은 습식 합성법, 건식 합성법, 수열 합성법 등을 들 수 있으며 이 중에서 습식합성법 중 침전방법으로 합성하여 P에 대한 Ca의 몰비율이 1.67인 수산화아파타이트 분말을 준비하였다.

- <39> 그리고 나서 상기 수산화아파타이트 분말 99중량%에 상기 유리상 분말을 1.0 중량% 첨가하여 에탄올과 같이 8시간 동안 평면 볼밀링(planetary milling)하여 혼합분말을 얻는다. 이후 상기 혼합분말을 가압소결로의 탄소몰드에 넣은 다음, 30 MPa 압력과 1000℃의 온도로 Ar가스 분위기에서 30분 동안 가압 소결하여 제 1시험 시편을 제조하였다.
- <40> (제조 예 2)
- <41> 상기의 제조 예 1에서 상기 수산화아파타이트 분말 97.5중량%에 유리상분말을 2.5중량% 첨가하는 것을 제외하고는 제조 예 1과 동일한 방법으로 가압 소결하여 제 2 시험 시편을 제조하였다.
- <42> (비교제조 예 1)
- <43> 상기 제조 예 1과 동일한 비율 및 방법으로 제조한 유리상 분말 1.0 중량%와 수산화아파타이트 분말 99중량%의 혼합분말을 준비한다. 이후 상기 제조 예 1의 가압소결 대신에 상압소결을 행하였다. 상압소결은 상기의 유리상 분말과 수산화아파타이트의 혼합분말을 낮은 압력으로 성형 후 220 MPa 압력으로 정수압 성형을 행하여 최종 성형시편을 얻는다. 그리고 상기 성형 시편은 1200℃ 에서 2시간 동안 상압소결하여 제 1 비교시편을 제조하였다. 소결시 고온 열분해를 방지하기 위해 소결분위기는 H₂O분위기로 유지하였다.
- <44> (비교제조 예 2)
- <45> 상기의 비교제조 예 1에서 상기 수산화아파타이트 분말 97.5중량%에 유리상분말을 2.5중량% 첨가하는 것을 제외하고는 비교제조 예 1과 동일한 방법으로 상압소결하여 제 2 비교시편을 제조하였다.
- <46> (실험분석)
- <47> 먼저, 가압소결에 의한 소결체의 특성을 상압소결에 의한 소결체의 특성과 비교하여 살펴본다.
- <48> 1. 성분분석
- <49> 상기 소결체의 생성상을 확인하기 위해 X선 회절분석(XRD) 실험을 하여 도 1과 도 2에 그 결과를 나타내었다. 이때 2θ=20~60 구간을 측정하였다.
- <50> 먼저, 도 1에서 (a)와 (b)는 1200℃에서 상압소결에 의한 제 1 비교시편과 제 2 비교시편의 XRD패턴을 보여준다.
- <51> 도면을 참조하면 제 1, 2 비교시편 모두 수산화아파타이트와 적은 양의 β-TCP와 CaO로 구성되어 있다. 이를 통해 유리상 물질을 첨가하여 높은 온도에서 소결할 경우 수산화아파타이트의 탈수(dehydration) 및 분해(decomposition)가 일어나고 이 과정에서 원하지 않는 새로운 상들 β-TCP와 CaO이 형성됨을 알 수 있다.
- <52> 그리고 도 2에서 (a)와 (b)는 1000℃에서 30분간 가압소결된 제 1, 2시험시편의 XRD패턴을 보여준다. 이 경우 제 1시험시편의 XRD패턴에서는 상압소결에 의한 경우 생성된 β-TCP와 CaO의 성분은 보이지 않는다. 이는 수산화아파타이트는 가압소결 과정을 거친 후에도 상변화 없이 고유구조를 그대로 유지함을 알 수 있다. 다만, 제 2시험시편의 경우 β-TCP와 CaO이 형성되었는데 이는 유리상물질의 증가로 인한 결과로 볼 수 있다. 하지만, 그 래프상에서 제 1, 2 비교시편과 비교해볼 때 제 2상 성분의 강도가 약해 후술할 용해시험의 결과에서 용해에 별 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.
- <53> 2. 치밀화정도
- <54> 도 3에서 (a)와 (b)는 상압소결에 의한 제 1, 2 비교시편의 주사전자 현미경(SEM)사진이다. 제 1, 2 비교시편 모두 수산화아파타이트의 분해로 인한 기공이 존재한다. 제 1 비교 시편보다 제 2 비교시편에서 기공량이 감소함을 사진으로 알 수 있다. 이는 유리상 물질이 증가할수록 기공량이 약간 감소함을 알 수 있으나 여전히 치밀하지는 않다.
- <55> 제 1 비교 시편에 존재하는 기공은 92%의 낮은 소결밀도와 일치한다. 제 2 비교 시편의 소결밀도는 94%이다. 유리상 물질의 증가로 치밀화가 약간 올라갔으나 이러한 제 1, 2 비교시편의 소결밀도는 공업용 수산화아파타이트 분말 또는 합성 수산화아파타이트 분말보다 높지는 않다.
- <56> 도 4에서 (a)와 (b)는 1000℃에서 30분간 가압소결된 제 1, 2시험시편의 SEM 사진을 보여준다. 사진상으로는 제 1, 2시험시편의 차이는 거의 없다. 이는 상압소결의 제 1, 2 비교시편과 비교하였을 때 상대적으로 기공이 없는 치밀한 소결체가 형성됨을 알 수 있다. 따라서 가압소결을 통한 낮은 온도에서의 분해의 역제는 소결체

의 치밀화를 향상시키는데 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

<57> 3. 입계에서의 용해 실험

<58> 먼저, 제 1, 2시험시편 및 제 1, 2 비교시편 모두 1 μ m다이아몬드현탁액을 사용하여 연마하였다. 그리고 생체용액과 같은 pH 7.4인 수용액 40ml에 넣은 후 항온조에 넣고 37℃로 3일에서 14일간 담지(immersion)하였다. 침적이 완료된 모든 소결체는 증류수와 아세톤으로 세척 후 건조기에서 80℃로 하루 동안 건조하였다. 결정상을 확인하고자 X선 회절분석(XRD) 실험을 하였다. 복합체의 미세구조 성질을 알기 위해 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 측정하였고 도 5 내지 도 6에 SEM사진을 나타내고 있다.

<59> 도 5에서 (a), (b), (c)는 각각 상압소결한 제 1 비교시편의 침적 후 3일 후, 7일 후, 14일 후의 SEM사진이고 도 6에서 (a), (b)는 침적 7일 후와 14일 후의 고배율로 찍은 SEM사진이다. 사진을 참조하면 시간이 지날수록 용해의 흔적인 기공의 양도 증가한다. 14일 침적 후에는 수많은 기공이 생성되고 나머지 표면에도 작은 손상을 함께 일으켰다. 그리고 고배율 사진에서 침적 후 14일 후에 공업용 수산화아파타이트나 합성 수산화아파타이트 보다는 용해범위가 넓지 않았지만 입계용해가 일어났음을 알 수 있다.

<60> 그리고 도 7에서 (a), (b), (c)는 상압소결한 제 2 비교시편의 침적 3일 후, 7일 후, 14일 후의 SEM사진을 보여 준다. 고밀도의 표면은 침적 시간이 지남에 따라 약간의 기공률 증가와 함께 용해가 발생하였다. 이를 상압소결한 제 1 비교시편과 비교해보면 침적기간 동안 유리상물질이 더 많이 첨가된 제 2 비교시편은 기공률이 약간은 줄어드는 것을 보여 준다. 그리고 고배율 관찰에서는 제 1 비교시편과는 달리 입자 자체 또는 입계 용해의 증거를 발견하지 못했다. 이로써 유리상물질의 도입으로 입계 성질이 약간 향상되었음을 알 수 있다. 그러나 가압소결의 경우와 달리 용해에 의한 표면에서의 미세한 기공은 여전히 발생하였다.

<61> 도 8에서 (a), (b)는 가압 소결된 제 1시험시편의 침적 3일 후, 14일 후 용해현상의 SEM사진이고 도 8에서 (c), (d)는 가압 소결된 제 2시험시편의 침적 3일 후, 14일 후의 용해현상의 SEM사진이다.

<62> 용해 실험 후 소결체의 표면은 용해 실험 전의 소결체 표면과 거의 같다. 즉 용해의 흔적이 거의 없음을 알 수 있다.

<63> 한편, 도 9에서 (a), (b)는 상압소결한 제 1, 2 비교시편과 가압소결한 제 1 시험시편의 침적시간에 따른 침적 용액 내에서 Ca와 P의 농도 변화를 나타내는 그래프이다. 여기서 제 1비교시편은 1.0GHA, 제 2 비교시편은 2.5GHA, 제 1 시험시편은 1.0GHA-HP로 표시한다. 그리고 Ca나 P의 농도가 낮다는 것은 용해가 가장 적음을 나타낸다.

<64> 상기 결과는 지금까지 살펴본 바와 같이 제 1, 2 비교시편의 Ca와 P의 농도는 제 1 시험시편의 농도보다 높음을 알 수 있다. 다만, SEM사진상으로 제 1시험시편의 용해의 현상은 보이지 않았지만 도 10의 (b)그래프를 보면 Ca나 P의 농도가 시간이 지남에 따라 약간 증가하는 데 이는 제 1 시험시편에서도 약간의 용해가 일어남을 의미한다. 그러나 제 1, 2 비교시편과 비교하였을 때는 상당히 용해가 억제됨을 알 수 있다.

<65> 한편, 가압 소결한 제 1, 2시험시편의 Ca와 P의 농도를 비교한 결과 제 1 시험시편의 농도가 제 2시험시편의 Ca의 농도보다 더 낮음이 확인되었다. 이는 제 1시험시편이 용해억제에 더 효과가 있음을 알 수 있다.

<66> 본 발명에 의하면 소량의 P_2O_5 , CaO, Na_2O 의 유리상 물질을 첨가하여 순수한 수산화아파타이트의 용해를 상당히 억제시켰다. 상압소결의 경우 재료 전체에 기공이 존재하였다. 왜냐하면, 수산화아파타이트의 고온 열분해로 형성된 β -TCP의 낮은 소결성과 수산화아파타이트와 β -TCP의 열팽창계수(수산화아파타이트: $11 \times 10^{-6} K^{-1}$, β -TCP: $15 \times 10^{-6} K^{-1}$)가 서로 다르기 때문이다. 그리고 침적시간 동안에 용해로 인한 기공률이 증가하고 고배율관찰에서는 입계주변에 약간의 용해가 일어났음을 알 수 있다. 이와는 달리 가압하여 소결온도를 낮춘 경우 수산화아파타이트의 치밀화에 영향을 주는 유리상 물질의 약점이 보완되었다. 이것은 수산화아파타이트에 소량의 유리상 물질을 첨가하여 가압소결한 경우는 순수한 수산화아파타이트와 비교할 때 상 변화없이 치밀한 복합체를 만들 수 있고 이때 복합체의 용해억제는 상당히 향상되었다. 다만, 유리상 분말을 2.5중량% 첨가하여 가압소결한 경우 소량의 제 2상이 발생하였으나 용해실험에서 알 수 있듯이 상압소결의 경우와 비교하였을 때 이 역시 용해억제가 상당히 향상됨을 알 수 있다.

<67> 이러한 수산화아파타이트복합체는 인체에 존재하는 무기물질로 이루어져 있기 때문에 생체 적합성 및 골 유도 접합성이 매우 우수하다. 따라서 상기 조성물은 인공장기 중에서 인공 뼈, 인공치근, 치조골 충전재, 이소골등의 임플란트 소재로 이용될 수 있으며, 인공 고관절 및 무릎용 임플란트, 인공치아용 임플란트, 각종 금속 임플

란트의 표면 코팅소재로 유용하게 이용될 수 있다.

<68> 본 발명은 상기에 설명되고 도면에 예시되는 것에 한정되지 않으며, 다음에 기재되는 청구의 범위 내에서 더 많은 변용 및 변용 예가 가능하다.

발명의 효과

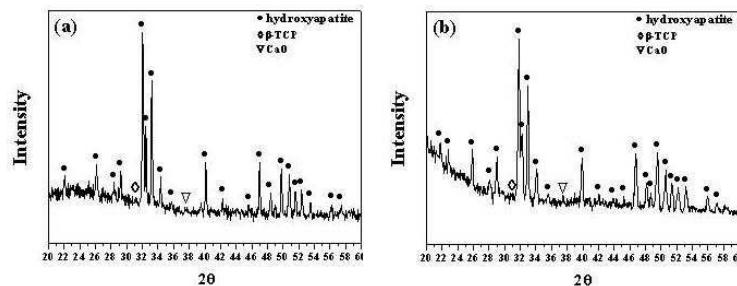
<69> 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면 가압에 의해 소결온도를 낮춤으로써 유리상 물질에 의한 제2상의 형성을 방지하고, 수산화아파타이트 기지상에 유리상 물질을 첨가함으로써 수산화아파타이트의 입계를 용해도가 낮은 유리상 물질로 강화하여 수산화아파타이트의 표면용해 및 분해가 억제되는 생체 재료용 수산화아파타이트 복합체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

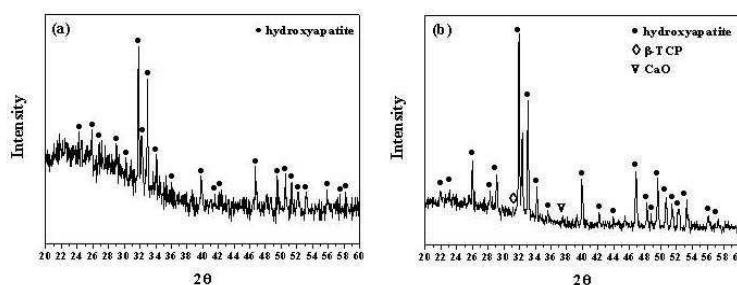
- <1> 도 1은 상압소결 방식을 적용하여 제조한 제 1 및 제 2 비교시편의 X선 회절분석을 나타낸 그래프이다.
- <2> 도 2는 본 발명에 따른 가압소결 방식에 의해 제조한 제 1 및 제 2 시험시편의 X선 회절분석을 나타낸 그래프이다.
- <3> 도 3은 도 1에 적용된 제 1 및 제 2 비교시편의 주사전자 현미경사진이다.
- <4> 도 4는 도 2에 적용된 제 1 및 제 2 시험시편의 주사전자 현미경사진이다.
- <5> 도 5는 도 1에 적용된 제 1 비교시편에 대한 침적 후 시간 경과에 따른 주사전자 현미경사진이다.
- <6> 도 6은 도 1에 적용된 제 1 비교시편에 대한 침적 후 시간 경과에 따른 고배율 주사전자 현미경사진이다.
- <7> 도 7은 도 1에 적용된 제 2 비교시편에 대한 침적 후 시간 경과에 따른 주사전자 현미경사진이다.
- <8> 도 8은 도 2에 적용된 제 1 및 제 2 시험시편의 침적 후 시간의 경과에 따른 주사전자 현미경사진이다.
- <9> 도 9는 도 2에 적용된 제 1 시험시편과 도 1에 적용된 제 1 및 제 2 비교시편의 침적용액 내에서 시간의 경과에 따른 Ca와 P의 농도 변화를 나타내는 그래프이다.

도면

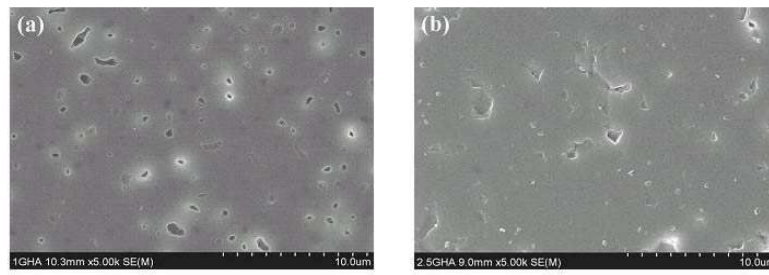
도면1



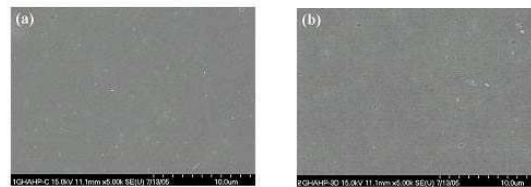
도면2



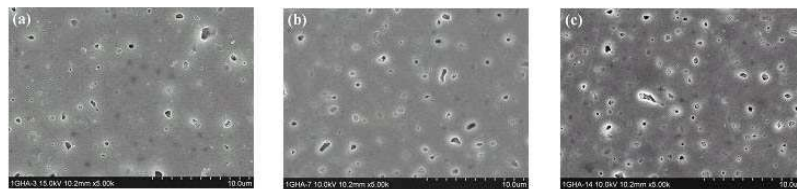
도면3



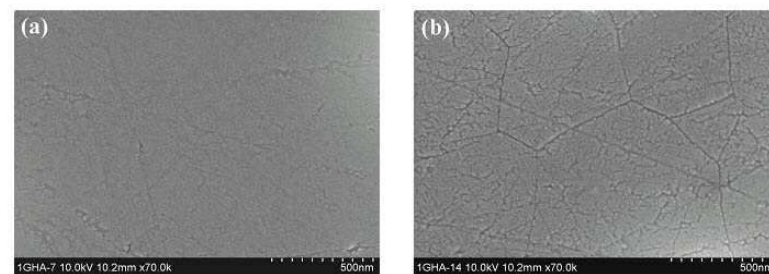
도면4



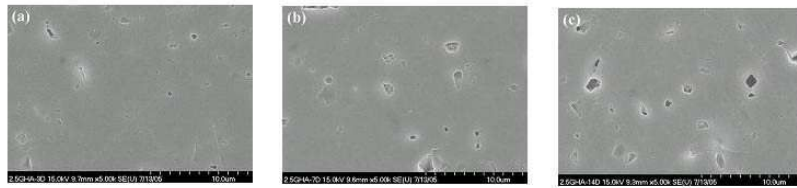
도면5



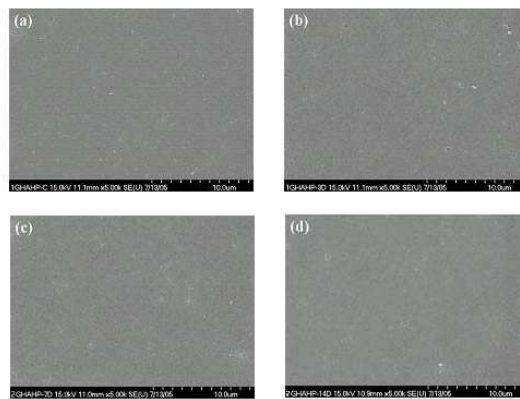
도면6



도면7



도면8



도면9

