

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0038701 (43) 공개일자 2013년04월18일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) A61L 27/12 (2006.01) A61L 27/56 (2006.01) A61F 2/28 (2006.01)		(71) 출원인 주식회사 제노스 경기도 수원시 영통구 이의동 906-5 경기R&DB 1층 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1
(21) 출원번호 10-2011-0103200 (22) 출원일자 2011년10월10일 심사청구일자 2011년10월10일		(72) 발명자 고영학 서울특별시 성북구 길음로13길 39, 222동 1603호 (길음동, 길음뉴타운) 안민경 충청북도 충주시 대흥6길 16 (교현동)
		(74) 대리인 특허법인다나

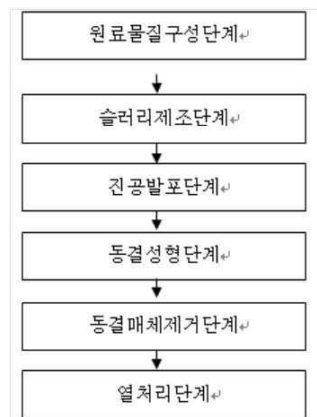
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 세라믹 슬러리 진공 포밍을 이용한 생체세라믹 다공체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다공체

(57) 요약

본 발명은 세라믹 슬러리 진공 포밍을 이용한 생체세라믹 다공체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다공체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 세라믹 슬러리를 진공 포밍 기술을 이용하여 기공의 크기가 70 μm 이상인 거대 기공을 가지며 기공 연결도가 향상된 생체 세라믹 다공체를 제조하는 방법과 이로부터 제조된 생체세라믹 다공체에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

생체 세라믹 분말, 바인더, 분산제 및 동결매체로 세라믹 슬러리를 제조하는 단계;
상기 슬러리를 1차 포밍시키는 단계;
상기 1차 포밍된 세라믹 슬러리를 진공 하에서 2차 포밍시키는 단계;
상기 2차 포밍된 세라믹 슬러리를 동결매체의 어는점 이하로 냉각시켜 세라믹 그린 바디를 형성하는 단계;
상기 세라믹 그린 바디를 동결건조시켜 다공성 세라믹 그린 바디를 형성하는 단계; 및
상기 다공성 세라믹 그린 바디를 열처리하는 단계;
를 포함하는 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 생체 세라믹 분말은 수산화 인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화 인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산 칼슘(tricalciumphosphate; TCP), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconina), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 바인더는 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 부티랄, 젤라틴, 키토산 및 폴리에틸렌옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 분산제는 올리고머 폴리에스터(oligomeric polyester)인 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 동결매체는 물인 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 세라믹 슬러리는 0.1 ~ 10 Pa · s의 점도를 갖는 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 동결매체는 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 50 내지 500 중량부인 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 바인더는 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 1 내지 70 중량부인 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 분산제는 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 1 내지 40 중량부인 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 1차 포밍 단계는 400 내지 1200 rpm의 자석 교반을 통해 실시하는 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 진공은 40 내지 80 kPa의 압력 범위 내에서 제어하는 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 2차 포밍 단계는 100 내지 300 vol%의 발포정도로 실시하는 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 냉각은 -10 ℃ 내지 -100 ℃에서 실시하는 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 열 처리는 1000 내지 1300 ℃에서 1 내지 3 시간 동안 실시하는 생체 세라믹 다공체의 제조방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 생체 세라믹 다공체.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

기공율이 70 내지 95%인 생체 세라믹 다공체.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

기공 크기가 70 내지 700 μm 인 생체 세라믹 다공체.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

기공 연결크기가 20 내지 300 μm 이고, 기공 연결도가 70% 이상인 생체 세라믹 다공체.

청구항 19

청구항 15의 생체 세라믹 다공체를 포함하는 골 대체재.

청구항 20

청구항 15의 생체 세라믹 다공체를 포함하는 골 충전재.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 세라믹 슬러리 진공 포밍을 이용한 생체세라믹 다공체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다공체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 생체 세라믹 다공체는 질병이나 외상에 의해 손상된 인체의 뼈를 대신하기 위해 체내에 매식되는 소재로서, 치과용 골 충전재 및 정형외과용 골 대체재 등 다양한 의료분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 특히, 다공체를 이루는 3차원적으로 연결된 기공들은 골세포의 부착 및 분화를 활성화시킬 수 있기 때문에, 월등히 빠른 골조직 재생을 유도할 수 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 생체세라믹 다공체의 골 재생 능력은 다공체의 기공구조(예, 기공율, 기공크기, 기공 연결도)에 크게 영향을 받는다. 따라서, 현재까지 기공구조가 제어된 생체 세라믹 다공체를 제조할 수 있는 다양한 기술들이 개발되었다.

[0003] 스폰지 복제법(sponge replication)은 폴리우레탄 스폰지를 세라믹 슬러리로 코팅하여 다공체를 제조하는 기술로서[비특허문헌 1] 기공율이 매우 높으며 3차원적으로 연결된 기공구조 갖는 생체세라믹 다공체 제조에 매우 용이하나, 기계적 강도가 상대적으로 낮은 단점이 있다. 그러나, 이 방법은 열분해 과정 중에 세라믹 상에 결합이 생길 수 있는 단점이 있으며, 기공율이 90% 보다 낮고 기공 크기가 작은 다공체를 제조하기 어려운 문제가 있다.

[0004] 또 다른 공정으로 구 형태의 고분자 입자들과 세라믹 분말을 혼합하여 열처리 과정을 통해 고분자를 제거해 다

공체를 제조하는 방법이 있는데[비특허문헌 2], 이것 또한 열 처리 과정 중에 다공체가 변형되거나 파괴되는 문제가 있다. 또한, 이 방법으로는 60% 이상의 기공율을 갖는 다공체 세라믹을 제조하기 어렵다.

- [0005] 기존의 다공체 제조 방법은 이러한 공정상의 한계로 인해 견고한 세라믹 골격구조가 형성되기 어려우며 다공체의 기공 크기나 기공율을 용이하게 조절하기 어려운 문제가 있다.
- [0006] 공압출법(Co-extrusion)은, 세라믹/고분자 및 카본블랙(carbon black)/고분자 파이버를 3차원적으로 교대로 적층하여 세라믹 다공체를 제조하는 기술로서[비특허문헌 3], 기공율과 기공 크기의 제어가 매우 용이하나, 고분자를 제거하는 열 처리 과정 등이 매우 복잡하다.
- [0007] 동결주조(Freeze casting)법은 세라믹 슬러리를 어는점(freezing point) 이하로 냉각시켜, 얼음 결정상을 형성하고 이를 동결건조(freeze drying)를 통해 제거하여, 세라믹 다공체를 제조하는 기술로서[비특허문헌 4], 공정이 타 기술에 비해 상대적으로 단순하나, 세라믹 슬러리 제조에 사용되는 캄펜(camphene)의 원가가 상대적으로 매우 비싸, 전체적인 제조공정의 단가가 높다.
- [0008] 최근, 세라믹 슬러리 포밍(ceramic slurry foaming)법이 세라믹 다공체를 제조할 수 있는 신기술로 제안되었으며[비특허문헌 5], 이 기술은 세라믹 분말을 물에 분산시키고, 적당한 고분자와 계면활성제를 첨가하고, 자석 교반(magnetic stirring)을 통해 공기방울(air bubble)을 만들고, 슬러리를 동결하여 공기방울을 세라믹 바디(body)에 가둔 후 동결건조를 통해, 공기방울을 제거하여 세라믹 다공체를 얻는 기술이다. 하지만, 이 기술은 포밍 중 공기방울들이 서로 연결이 잘 되지 않아, 기공 연결도가 매우 낮아, 골 충전제나 골 대체재제로 활용하기에는 다소 한계가 있다.
- [0009] 따라서, 원활한 골 세포의 부착 및 분화를 유도하여 골 조직 재생을 유도하기 위해서는, 100 μ m 이상의 거대 기공뿐만 아니라, 매우 우수한 기공 연결도를 갖는 생체세라믹 다공체를 제조할 수 있는 신기술의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) S. Callcut and J.C.Knowles, "Correlation Between Structure and Compressive Strength in a Reticulated Glass-reinforced Hydroxyapatite Foam", J. Mater. Sci.: Mater. Med. 13, 485-489 (2002)
- (비특허문헌 0002) X. Yao, S. Tan, and D. Jiang, "Improving the Properties of Porous Hydroxyapatite Ceramics by Fabricating Methods", J. Mater. Sci. 40, 4939-4942 (2005)
- (비특허문헌 0003) C. J. Bae, H. W. Kim, Y. H. Koh, and H. E. Kim, "Hydroxyapatite (HA) Bone Scaffolds with Controlled Macrochannel Pores", J. Mater. Sci.: Mater. Med. 17, 517-521 (2006)
- (비특허문헌 0004) B. H. Yoon, Y. H. Koh, C. S. Park, and H. E. Kim, "Generation of Large Pore Channels for Bone Tissue Engineering using Camphene-based Freeze Casting", J. Am. Ceram. Soc., 90, 1744-1752 (2007)
- (비특허문헌 0005) H. J. Yoon, U. C. Kim, J. H. Kim, Y. H. Koh, W. Y. Choi, H. E. Kim, "Macroporous Alumina Ceramics with Aligned Microporous Wall by Unidirectionally Freezing Foamed Aqueous Ceramics Suspensions", J. Am. Ceram. Soc 98 [6] 1580-1582 (2010)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 이에, 본 발명자들은 종래의 세라믹 슬러리 포밍 기술의 한계를 극복하고, 인체의 뼈 구조를 모방한 3차원적으로 연결된 거대 기공 및 높은 기공연결도를 갖는 생체세라믹 다공체를 제조하는 방법을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0012] 따라서, 본 발명은 교반에 의해 포밍된 세라믹 슬러리를 진공(vacuum) 하에 발포하여, 공기방울들이 크기를 증

가시킴과 동시에, 공기방울들이 서로 겹치도록 유도하여, 70 μm 이상의 거대기공과 기공이 잘 연결된 생체세라믹 다공체를 제조할 수 있는 세라믹 슬러리 진공 발포(ceramic slurry vacuum-assisted foaming)를 이용한 생체 세라믹 다공체의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 생체 세라믹 다공체 및 이를 포함하는 골 충전재 또는 골 대체재를 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 발명은

[0015] 생체 세라믹 분말, 바인더, 분산제 및 동결매체로 세라믹 슬러리를 제조하는 단계;

[0016] 상기 슬러리를 1차 포밍시키는 단계;

[0017] 상기 1차 포밍된 세라믹 슬러리를 진공 하에서 2차 포밍시키는 단계;

[0018] 상기 2차 포밍된 세라믹 슬러리를 동결매체의 어는점 이하로 냉각시켜 세라믹 그린 바디를 형성하는 단계;

[0019] 상기 세라믹 그린 바디를 동결건조시켜 다공성 세라믹 그린 바디를 형성하는 단계; 및

[0020] 상기 다공성 세라믹 그린 바디를 열처리하는 단계;

[0021] 를 포함하는 생체 세라믹 다공체의 제조방법을 제공한다.

[0022] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명은

[0023] 상기 방법에 의해 제조된 생체 세라믹 다공체를 제공한다.

[0024] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은

[0025] 상기 생체 세라믹 다공체를 포함하는 골 충전재 또는 골 대체재를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 적당한 바인더와 계면활성제를 포함한 세라믹 슬러리를 진공 하에서 포밍하여, 기공의 크기가 골조직 재생에 적합한 70 μm 이상의 거대 기공뿐만 아니라 서로 연결된 기공구조를 갖는 생체 세라믹 다공체를 제조할 수 있는 신기술이다.

[0027] 또한, 본 발명에서 제시한 세라믹 슬러리 진공 발포법은 물을 동결매체로 활용하기 때문에 매우 친환경적이고 경제적인 방법으로, 제조 원가를 획기적으로 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 세라믹 슬러리 진공 포밍 기술을 이용한 생체 세라믹 다공체의 제조과정을 나타낸 개략도이다.

도 2는 실시예 1의 세라믹 슬러리 진공 포밍 기술을 이용한 생체 세라믹 다공체의 제조과정을 나타낸 개략도이다.

도 3은 세라믹 슬러리 진공 포밍 기술을 이용해 제조된 생체 세라믹 다공체를 나타낸 것이다.

도 4는 세라믹 슬러리 진공 포밍 기술을 이용해 제조된 생체 세라믹 다공체의 발포 정도에 따른 기공 구조를 기공구조를 주사전자 현미경[Scanning Electron Microscopy, SEM]으로 확인한 사진이다.

도 5는 세라믹 슬러리 진공 포밍 기술을 이용해 제조된 생체 세라믹 다공체의 발포 정도에 따른 압축강도를 나

타낸 그래프이다.

도 6은 비교예 1의 세라믹 슬러리 포밍법으로 세라믹 함량에 따라 제조된 세라믹 다공체를 SEM으로 50배 확대한 사진이다[a) 1.9 g, b) 3.1 g, c) 4.5 g, d) 6.1 g].

도 7은 비교예 1의 세라믹 슬러리 포밍법에 세라믹 함량에 따라 제조된 세라믹 다공체를 SEM으로 150배 확대한 사진이다[a) 1.9 g, b) 3.1 g, c) 4.5 g, d) 6.1 g].

도 8은 실시예 1(진공발포법)과 비교예 1(세라믹 슬러리 포밍법)에 따른 기공구조 제어를 확인한 SEM 사진이다 [(A): 실시예 1, (B): 비교예 1].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은 세라믹 슬러리 진공 포밍을 이용한 생체 다공체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명은
- [0031] 생체 세라믹 분말, 바인더, 분산제 및 동결매체로 세라믹 슬러리를 제조하는 단계;
- [0032] 상기 슬러리를 1차 포밍시키는 단계;
- [0033] 상기 1차 포밍된 세라믹 슬러리를 진공 하에서 2차 포밍시키는 단계;
- [0034] 상기 2차 포밍된 세라믹 슬러리를 동결매체의 어는점 이하로 냉각시켜 세라믹 그린 바디를 형성하는 단계;
- [0035] 상기 세라믹 그린 바디를 동결건조시켜 다공성 세라믹 그린 바디를 형성하는 단계; 및
- [0036] 상기 다공성 세라믹 그린 바디를 열처리하는 단계;
- [0037] 를 포함하는 생체 세라믹 다공체의 제조방법을 그 특징으로 한다.
- [0038] 먼저, 생체 세라믹 분말, 바인더, 분산제 및 동결매체로 적당한 점도를 갖는 슬러리를 제조하는 단계로서, 상기 슬러리는 동결매체에 생체 세라믹 분말을 분산시켜서 만든다.
- [0039] 상기 동결매체는 세라믹 슬러리를 어는점 보다 최소 10℃ 이하 낮은 온도에서 급속히 동결할 수 있는 용매로 한정되며, 구체적으로는 물 및 물과 혼합된 용액 등이 바람직하다.
- [0040] 상기 생체 세라믹 분말은 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘, (tricalciumphosphate;TCP) 등의 인산 칼슘계 화합물(Calcium Phosphates), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconina), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이 바람직 하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0041] 상기 동결매체와 생체 세라믹 분말이 균일하게 혼합되기 위하여는 바인더와, 분산제를 사용하는데, 상기 바인더로는 기공구조의 형상을 잘 재현할 수 있는 한 특별히 제한할 필요는 없으나, 바람직하게는 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 부티랄, 젤라틴, 키토산 등의 물에 녹는 수용성 고분자 및 폴리에틸렌옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 분산제는 균일한 슬러리가 형성될 수 있는 한 특별하게 제한할 필요는 없는데, 바람직하게는 올리고머 폴리에스터(oligomeric polyester)를 사용할 수 있다. 또한, 액상으로 슬러리가 제조되는 관계상 상기 동결매체의 녹는점 이상의 온도에서 분산할 수 있다. 여기서 분산하여 균일하게 혼합하는 방법으로는 특별하게 한정할 것은 아니나, 온도 조절이 용이한 핫플레이트를 사용하여 혼합하는 방법, 상기 혼합물의 내부에 볼 밀링 장치가 설계된 오븐을 이용하여 혼합하는 방법이 있을 수 있는데, 양산(mass production)을 위하여는 통상 후자가 사용될 수 있다.
- [0042] 상기 적당한 점도는 진공 포밍을 위한 세라믹 슬러리를 제조하기 위한 바람직한 점도로서, 구체적으로 0.1 ~ 10 Pa·s 정도의 점도를 의미한다
- [0043] 한편, 상기 동결매체는 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 50 내지 500 중량부, 바람직하게는 60 내지 400 중량부, 보다 바람직하게는 70 내지 300 중량부 사용하는 것이 적합하며, 만일 동결매체를 50 중량부 미만으로 사용하면 다공체의 강도가 너무 약해 쉽게 부서질 우려가 있으며, 500 중량부를 초과하면 진공 포밍에 적합한 점도를 갖는 세라믹 슬러리의 제조의 어려움이 있다.
- [0044] 상기 바인더는 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 1 내지 70 중량부, 바람직하게는 3 내지 60 중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 50 중량부를 사용하는 것이 적합하며, 만일 바인더를 1 중량부 미만 사용하면 세라믹 슬러리의

점도가 너무 낮아 진공 포밍이 어렵고, 70 중량부를 초과하면 소결 시 높은 수축으로 인해 형태가 불균일해지고 무너질 우려가 있다

[0045] 상기 분산제는 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 1 내지 40 중량부, 바람직하게는 1.5 내지 35 중량부, 보다 바람직하게는 2 내지 30 중량부를 사용하는 것이 적합하며, 만일 분산제를 3 중량부 미만 사용하면 세라믹 입자들이 서로 응집하여 균일한 조성을 갖는 슬러리를 제조하기 어려우며, 20 중량부를 초과하면 세라믹 슬러리의 점도가 낮아 진공 포밍이 어려운 문제가 있다.

[0046] 다음은 상기 세라믹 슬러리를 1차 포밍시키는 단계로서, 슬러리 내에 공기방울을 형성시킨다.

[0047] 특히, 본 발명에서는 세라믹 슬러리 내부에 균일한 공기 방울 (air bubbles)을 잘 형성하기 위해 자석 교반 (magnetic stirring)을 실시하는 것이 바람직하며, 교반 속도는 400 내지 1200 rpm이 바람직하다. 400 rpm 미만인 경우에는 세라믹 슬러리 내부에 균일한 공기 방울을 형성하기 어려우며, 1200 rpm을 초과하면 도입된 공기 방울의 크기가 너무 작아 골 대체제에 적합하지 않는 한계가 있다.

[0048] 다음은, 상기 1차 포밍된 세라믹 슬러리를 진공 하에서 2차 포밍시키는 단계로서, 공기방울들이 커지고 서로 겹치도록 유도하여 기공크기와 기공연결도가 월등히 향상될 수 있다. 상기 진공은 40 내지 80 kPa의 압력 범위 내에서 제어하는 것이 바람직하다. 만일 40 kPa의 압력 미만인 경우에는 공기 방울의 팽창이 상대적으로 작아, 제조된 세라믹 다공체의 기공의 크기가 작고 서로 간의 연결도가 떨어지는 한계가 있고, 80 kPa의 압력을 초과하면 공기방울들이 과도하게 팽창하여, 제조된 세라믹 다공체의 강도를 급격히 감소시키는 문제가 있다.

[0049] 또한, 2차 포밍(발포) 정도는 100 내지 300 vol%로 실시하는 것이 바람직하다. 만일 100 vol% 미만인 경우에는 공기방울의 팽창이 작아, 제조된 세라믹 다공체의 기공크기가 작고 기공간의 연결도가 상대적으로 떨어지는 문제가 있고, 300 vol%을 초과하면 공기방울들이 과도하게 팽창하여, 제조된 세라믹 다공체의 강도를 급격히 감소시키는 문제가 있다.

[0050] 다음은, 상기 2차 포밍된 세라믹 슬러리를 동결매체의 어는점 이하로 냉각시켜 세라믹 그린바디를 제조하는 단계로서, 동결성형 후 진공을 유지한 채, 일정한 온도 범위를 유지하면서 세라믹 슬러리를 냉각하여 고체화시키는 과정이다. 냉각 온도는 균일한 기공 구조를 얻기 위해서 세라믹 슬러리의 어는점 보다 10 ℃ 이하 낮은 온도에서(구체적으로, 동결매체가 물인 경우 -10 내지 -100 ℃에서) 급속히 동결을 실시하는 것이 바람직하다.

[0051] 또한, 동결온도를 다양하게 변화시킴으로써 동결매체의 응결상의 간격을 조절하여 세라믹 벽에 존재하는 마이크로 기공의 크기를 제어할 수 있다. 즉, 일반적으로 동결온도가 낮을수록 핵생성속도가 빨라져 대개 수지상인 응결상의 간격이 좁아지게 되므로 동결건조에 의해 상기 응결상을 제거하게 되면 낮은 동결온도의 경우 작은 마이크로 크기의 기공이 이루어지게 되어 동결온도의 차이에 따라 세라믹 벽의 기공크기가 달라지는 것이다.다음은, 상기 세라믹 그린 바디를 동결건조시켜 다공성 세라믹 그린 바디를 얻는 단계로서, 동결건조 과정을 거쳐 공기방울과 응결상을 제거하여 다공성의 세라믹 그린 바디를 제조한다.

[0052] 다음은 상기 다공성 세라믹 그린 바디 내 세라믹을 치밀화하는 단계로서, 다공성 세라믹 그린 바디를 열처리하여 바인더와 분산제를 제거하고, 세라믹을 치밀화하게 함으로써 세라믹으로 형성된 다공체에 강도를 부여한다. 상기 열 처리는 1000 내지 1300 ℃에서 1 내지 3 시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 이때, 소결 온도가 너무 낮거나 시간이 너무 짧은 경우에는 기계적 강도가 낮아질 수 있고 세라믹 외 바인더와 분산제가 잘 제거되지 않을 수도 있으며, 소결 온도가 너무 높거나 시간이 너무 길면 화학적 조성이 달라질 수 있다.

[0053] 본 발명은, 또한 상기 방법으로 제조된 생체 세라믹 다공체에 관한 것이다.

[0054] 특히, 상기 생체 세라믹 다공체는 기공율이 70 내지 95%로, 기존 소재에 비해 최대 약 30% 향상되었다. 또한, 기공크기가 70 내지 700 μm 의 거대기공을 가지며, 기공 연결크기가 20 내지 300 μm 이며, 기공 연결도가 70% 이상인 점에 그 특징이 있다.

[0055] 본 발명에 따라 제조된 생체 세라믹 다공체를 골 대체재 또는 골 충전재로 사용할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

실시예 1: 세라믹 슬러리 진공 포밍에 의한 생체 세라믹 다공체 제조

1. 슬러리의 준비단계

50 ml의 비커에 증류수 5 g, 분산제(KD6)와 바인더(PVA)를 자석 교반기를 이용하여 용액을 혼합한 후 생체 세라믹(BCP) 분말을 하기 표 1의 함량으로 투입하여 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 세라믹 슬러리의 점도는 0.1 ~ 10 Pa · s였다.

표 1

BCP 분말 [g]	1.9	3.1	4.5	6.1
증류수[g]	5			
바인더(PVA) [g]	0.44			
분산제(KD6) [g]	0.17	0.27	0.39	0.53

2. 자석교반(magnetic stirring) 과정을 이용한 세라믹 슬러리 포밍

전체적으로 잘 혼합되고 균일한 다공성의 시편을 얻기 위하여 1200의 rpm 속도의 자석교반(magnetic stirring)을 통해 공기방울(air bubble)을 만들어 1시간 이상 교반하였다.

이 단계에서 1차적으로 포밍된 세라믹 슬러리를 제조하였다.

3. 세라믹 진공 발포(ceramic slurry vacuum-assisted foaming)

1차적으로 포밍된 세라믹 슬러리를 쉽게 탈형할 수 있는 강도의 몰드에 슬러리를 부은 후 40 내지 80 kPa 압력 범위로 조절하면서 진공 하에 발포하여, 2차적으로 공기방울들의 크기를 증가시키고, 또한 공기방울들이 서로 겹쳐지도록 유도하여 기공크기와 기공 연결도를 월등히 향상된 시편을 제조하였다.

4. 동결주조법(freeze casting)

2차 포밍된 세라믹 슬러리를 동결매체(물)의 어는점(0 ℃) 이하, 여기서는 -70 ℃에서 1시간 정도 급속 냉각시켜 세라믹 그린 바디를 제조함과 동시에 동결매체의 얼음 결정상을 형성하여 동결된 세라믹 그린바디를 형성한 후 이 시편을 동결건조(freeze drying) 과정을 하루 정도 거쳐 동결매체를 제거하고 동시에 얼음결정상이 제거됨으로써 응결상 모양의 마이크로 기공이 있는 세라믹 그린 바디를 제조하였다.

5. 세라믹 그린바디의 소결(sintering)

다공성 세라믹 그린바디 내 세라믹을 치밀화시키고 이 시편에 함유되었던 바인더와 분산제를 제거하기 위하여 소결과정을 거쳤다.

보다 균일한 시편을 얻기 위해 400℃까지 분당상승온도(1℃/min)으로 조절하였고 400 ℃에서 2시간 정도 거쳐 바인더와 분산제를 제거시키고 1250 ℃까지 분당상승온도(5℃/min)으로 올린 후 2시간 정도 홀딩시간을 맞추어 세라믹을 치밀화하게 함으로써 세라믹으로 형성된 다공체에 강도를 부여하였다.

상기 방법과 같이, 진공 포밍에 의해 공기방울들이 커지고 서로 겹치게 되어, 거대기공과 상호 연결된 기공구조를 갖는 생체 세라믹 다공체를 제조할 수 있다. 특히, 발포 정도를 조절하여 기공율과 기공크기가 제어된 생체 세라믹 다공체를 제어할 수 있다[도 4].

하기 표 2는 세라믹 슬러리 진공발포 기술을 이용해 제조된 생체 세라믹 다공체의 기공구조를 나타내며, 기공 연결크기는 기공들을 연결해주는 부분의 직경을 의미하며, 기공 연결도는 기공이 인접 기공과 연결되는 작은 기공을 하나 이상 가지는 경우 기공연결도가 100%임을 의미한다.

표 2

발포정도 [%]	0	150	200	250
전체 기공율 [vol%]	74	83	88	90
기공크기 [μm]	74 ± 21	167 ± 60	218 ± 53	295 ± 93
기공 연결 크기 [μm]	22 ± 8	54 ± 22	103 ± 48	123 ± 60
기공 연결도 [%]	62	75	87	90

[0074] 발포정도를 0 vol%에서 250 vol%로 증가할수록 기공의 크기가 커지고, 기공간의 연결도가 향상되었다[도 4 및 표 2]

[0075] 또한, 발포정도를 150 vol%에서 250 vol%로 증가할수록, 기공율 증가에 따라 압축 강도가 감소하였다[도 5].

[0076] 비교예 1: 세라믹 슬러리 포밍에 의한 생체 세라믹 다공체 제조

[0077] 상기 실시예 1과 진공이 아닌 대기 조건 하에서 발포과정을 거치는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 생체 세라믹 다공체를 제조하였다.

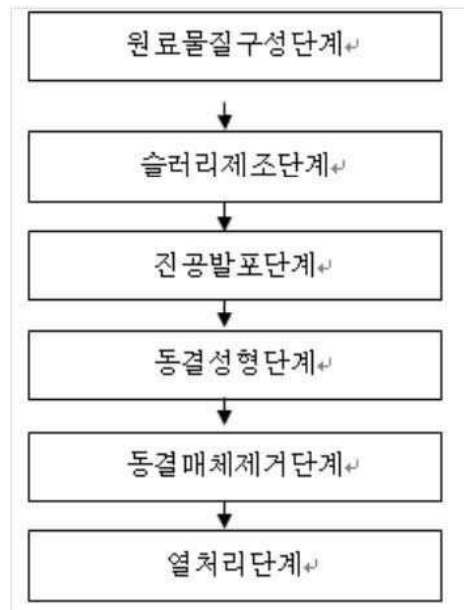
[0078] 진공 포밍이 아닌 세라믹 슬러리 포밍에 의한 생체 세라믹 다공체를 제조한 경우에는 세라믹 함량에 따라 기공 구조 크기를 제어할 수 있었지만, 그 크기를 제어함에 있어서는 한계가 있다[도 6 및 도 7].

[0079] 시험예: 기공 크기 제어 확인

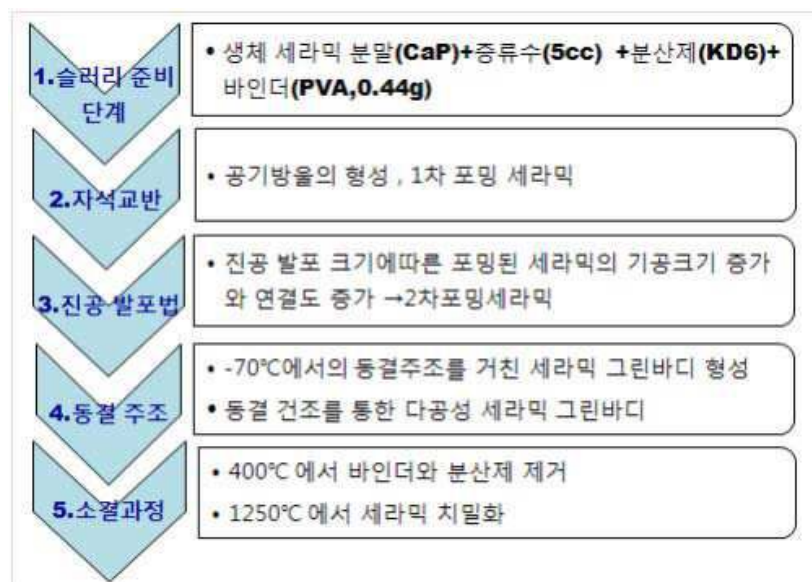
[0080] 세라믹 분말 함량이 1.9 g 일 때의 세라믹 슬러리 포밍법(비교예 1)과 세라믹 슬러리 진공 포밍법(실시예 1)의 기공 크기 제어를 확인한 결과, 실시예 1이 비교예 1 보다 우수한 기공크기와 기공연결도 제어를 확인할 수 있었다[도 8].

도면

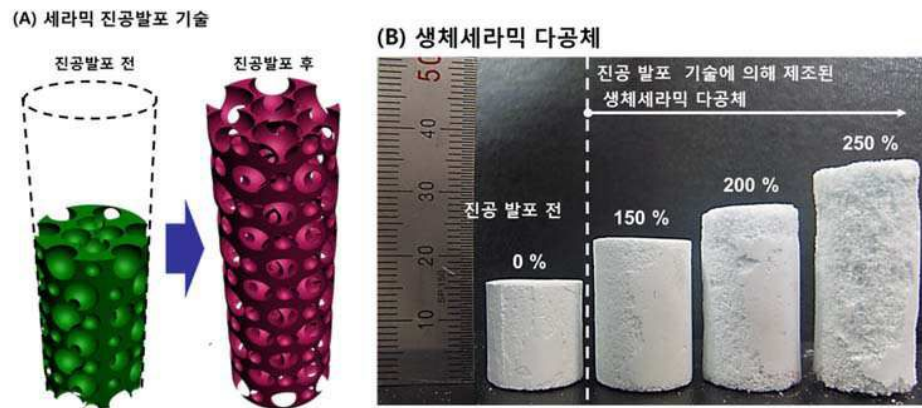
도면1



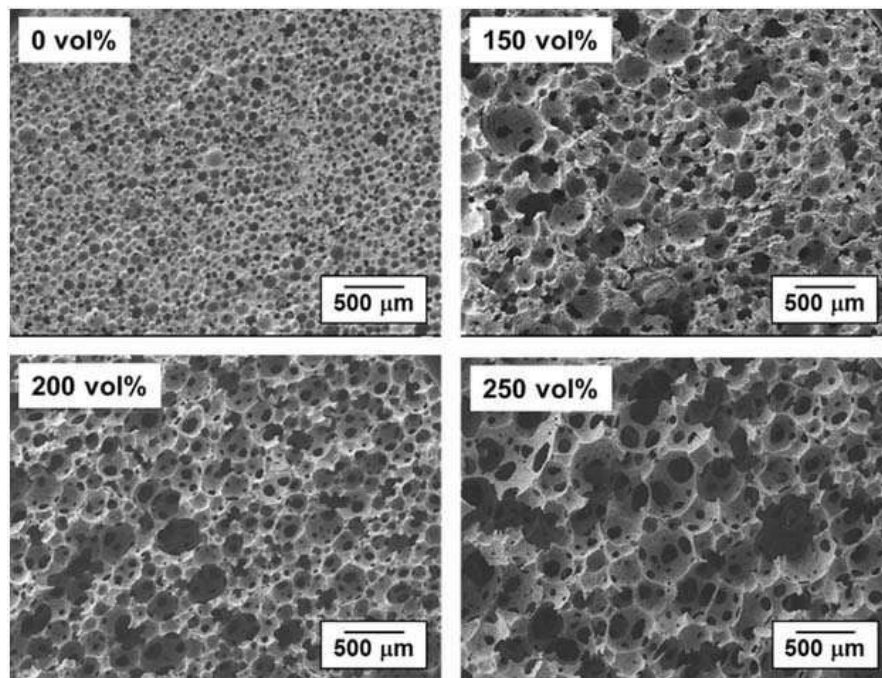
도면2



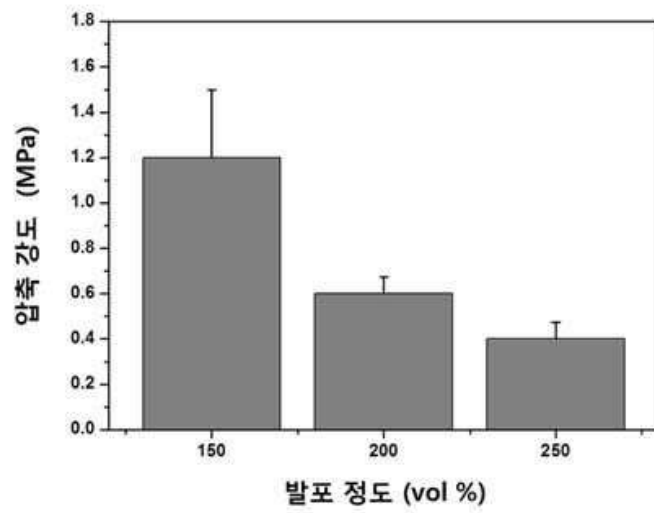
도면3



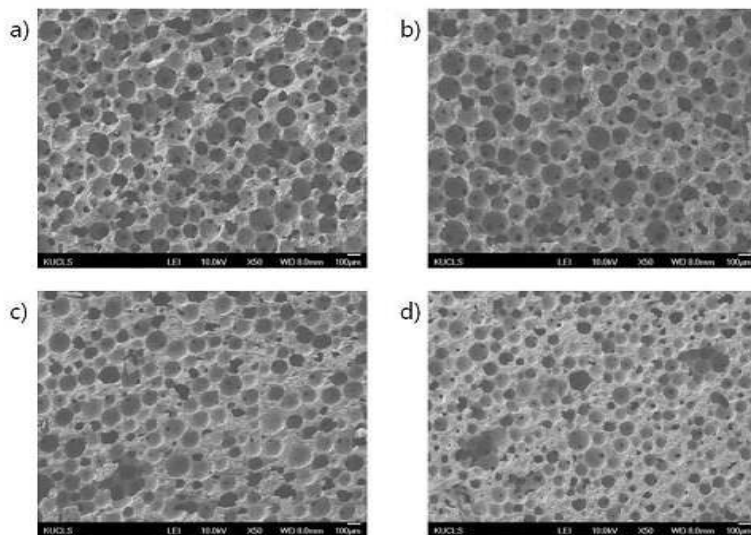
도면4



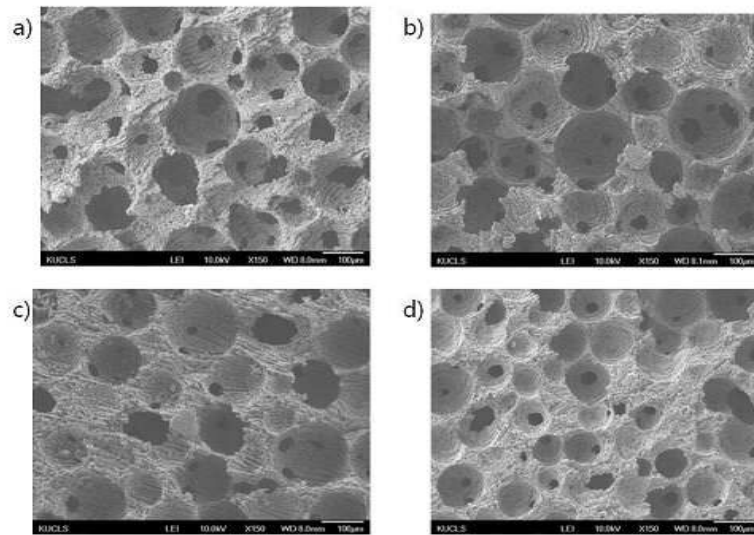
도면5



도면6



도면7



도면8

