



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월17일
(11) 등록번호 10-0858625
(24) 등록일자 2008년09월08일

(51) Int. Cl.

A61L 27/56 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0031042

(22) 출원일자 2007년03월29일

심사청구일자 2007년03월29일

(56) 선행기술조사문헌

JP 05-237178 A

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울 광진구 군자동 98 세종대학교

(72) 발명자

김대준

서울 영등포구 여의도동 미성아파트 B-803호

이준강

서울 중랑구 묵2동 248-113

정형호

서울 중랑구 묵1동 신내두산아파트 522동 403호

(74) 대리인

김선민, 김진학, 이익배

전체 청구항 수 : 총 4 항

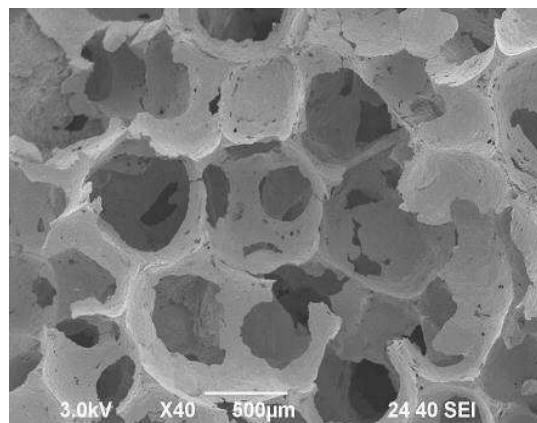
심사관 : 김은희

(54) 다공체 재료의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 냉간등압압축 하에서 성형이 가능하면서도 소결 후 개기공이 확보되고 기공간 골격의 치밀화가 가능한 다공체 재료의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 수산화아파타이트(HAp)를 포함한 세라믹 분말들이나 금속 분말들에 파라핀 왁스 분말을 혼합하여 합성한 혼합분말에 파라핀 왁스 과립을 코팅한 후, 몰드로 1차 성형하고 2차로 냉간등압압축함으로써 성형 과정 중에 혼합 분말의 왁스와 코팅된 왁스와의 결합에 따라 개기공이 확보될 뿐만 아니라 기공전구체 이외의 부분들은 최밀충진되며, 왁스는 소성변형을 일으켜 냉간등압압축 후에도 성형체에 균열이 발생되지 않는다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

세라믹 또는 금속 분말에 파라핀 왁스 분말을 혼합하여 1차 혼합 분말을 얻고,
상기 1차 혼합 분말에 파라핀 왁스 과립을 코팅하여 최종 혼합 분말을 얻고,
최종 혼합된 분말을 몰드에서 1차 성형을 수행하고,
1차 성형체를 가압 성형하는 것을 특징으로 하는 다공체 재료의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 파라핀 왁스 분말은 세라믹 또는 금속 분말 대비 1 ~ 20wt% 범위로 혼합되는 것을 특징으로 하는 다공체 재료의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 파라핀 왁스 과립은 직경이 0.5mm 이하인 것을 특징으로 하는 다공체 재료의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 형성된 성형체를 소결하는 단계를 더 포함하는 다공체 재료의 제조 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 본 발명은 다공체 재료의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 개기공의 확보가 용이하고 성형 공정 및 소결 공정 후 구조적인 안정성이 뛰어난 다공체 재료의 제조 방법에 관한 것이다.
- <3> 세라믹이나 금속 등의 다공체는 비표면적이 크고 내부에 폐기공 또는 개기공이 3차원적으로 분포하여 단열성이 우수하고 흡착성이 뛰어나기 때문에 단열재나 필터 등으로 많이 이용되고 있다.
- <4> 다공체의 다양한 특성을 효과적으로 활용하기 위해서는 내부의 기공의 크기 및 분포를 적절히 제어하는 것이 매우 중요하다. 기공성 수산화아파타이트(HAp)는 인체 뼈와 화학성분이 유사하여 체내세포와 생체친화성을 보일뿐만 아니라 골전도성을 가지고 있기 때문에 골세포가 부착되어 성장할 수 있어 인공 골조직으로 이용될 수 있다. 기공성 HAp에 뼈성장을 유도하기 위해서는 기공 특성을 조절하여야 하는데 기공크기나 개기공(open pore)의 크기가 뼈성장에 미치는 영향에 관한 많은 연구결과 기공크기는 100 ~ 1000 마이크로미터 범위이고 최소 개기공 크기는 약 20 마이크로미터가 요구되는 것으로 알려져 있다.
- <5> HAp를 포함한 세라믹 및 금속분말로부터 기공체를 제조하는 방법은 다음과 같이 크게 3가지로 분류될 수 있다.
- <6> (1)우레탄 스펀지와 같은 기공 구조물에 의한 기공형성법으로 구조물 위에 분말 현탁액을 코팅하고 건조한 후 500℃ 부근에서 스펀지를 탈지하고 소결함으로써 개기공으로 구성된 기공체를 제조.

- <7> (2)폴리비닐부틸, 폴리메틸메타아크릴, 나프탈린 등의 기공성 유기물을 사용하는 방법으로 유기물을 분말과 혼합하여 성형하고 건조한 후 유기물들을 탈지하고 소결함으로 기공 구조체를 제조.
- <8> (3) H_2O_2 와 같은 기공전구체를 활용하는 방법으로 분말과 혼합하여 성형하고 건조한 후 H_2O_2 를 제거하고 소결함으로 기공 구조체를 제조.
- <9> 그러나 상기 방법들로 제조된 기공체는 공통적으로 기공의 분포, 크기 및 형태 제어에 문제가 있으며, 기공성 유기물이나 H_2O_2 첨가의 경우 개기공 형성의 어려움이 있다. 더욱이, 이들 기공구조체는 성형 시 분말의 최밀충진이 불가능하기 때문에 낮은 기계적 물성이 문제점으로 지적되어 왔다. 최밀충진이 어려운 이유는 성형을 위해 기공 형성체와 분말의 혼합물에 압력을 가했을 때 분말과 함께 탄성변형으로 압착된 기공 형성체가 성형 후 압력의 제거 시 다시 원형을 회복함으로 성형체에 균열을 유발시키기 때문이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <10> 따라서, 본 발명의 목적은 세라믹이나 금속 등의 다공체 형성에 있어서 보다 효과적으로 개기공을 형성하는 방법을 제안하는데 있다.
- <11> 특히, 본 발명의 목적은 형성된 다공체의 최밀충진이 가능하여 기계적 물성이 향상된 다공체를 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

- <12> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 성형 시 가하는 압력에 의해 소성변형을 일으키는 파라핀 왁스를 기공 전구체로 사용하여 세라믹 또는 금속 분말과 혼합하고 성형함으로써 개기공의 형성이 용이한 새로운 다공체 재료의 제조 방법을 제공한다.
- <13> 구체적으로, 본 발명은 기공전구체로 파라핀 왁스 분말 또는 과립을 사용함으로써 냉간등압압축(cold isostatic press; CIP) 등의 가압 성형이 가능하면서도 소결 후 개기공이 확보되고 기공간 골격의 치밀화가 가능한 다공체 재료의 제조 방법을 제공한다.
- <14> 또한, 본 발명은 세라믹 분말들이나 금속 분말들에 파라핀 왁스 분말을 혼합하여 1차 분말을 얻고, 이 혼합 분말에 파라핀 왁스 과립을 코팅하여 2차 분말을 얻고, 이 2차 분말을 원하는 형태의 금속 몰드로 1차 성형하고, 얻어진 성형체를 2차로 가압 성형하는 다공체 재료의 제조 방법을 제공한다.
- <15> 이러한 방법을 HAp 다공체 제조에 응용하면 HAp를 인체에 매식 시 뼈세포의 성장에 필요한 $150\mu m$ 이상의 상호 연결된 개기공 구조를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 기공 골격을 치밀화하여 기공체의 강도를 증진시키는데 기여할 수 있다.
- <16> 본 발명의 제조 방법에 따르면, 세라믹 분말에 1차로 기공전구체인 파라핀 왁스 분말을 혼합하고 혼합된 분말에 2차로 파라핀 왁스 과립을 코팅함으로써 냉간등압압축(CIP) 성형 과정 중에 혼합 분말의 파라핀 왁스와 코팅된 파라핀 왁스가 결합하여 개기공이 확보될 뿐만 아니라 기공전구체 이외의 부분들은 최밀충진되고 파라핀 왁스는 소성변형을 일으킴으로 CIP 후에 성형체에 균열이 발생되지 않는다. 따라서, 기공성 성형체의 소결 후에도 안정적으로 개기공을 확보할 수 있을 뿐 아니라, 기계적인 물성을 확보할 수 있다.
- <17> 한편, 세라믹 분말에 일반적인 기공전구체인 PMMA 또는 폴리스타이렌 과립을 각각 혼합하여 CIP한 결과, 기공전구체의 탄성에 의한 복원력에 의해 성형이 잘 이루어지지 않았으며, 일부 성형된 성형체는 소결 시 무너져 내려 원하는 형태의 소결체를 얻을 수 없었다. 또한, 젤라틴과 전분과립을 기공전구체로 사용하여 세라믹 또는 금속 분말과 혼합하고 성형한 결과, 기공전구체의 양이 증가함에 따라 성형이 잘 이루어지지 않았으며 소량 첨가하여 성형이 된 경우에는 소결 후 소결체 내에 개기공이 거의 형성되지 않았다.
- <18> 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명의 특징 및 효과를 보다 상세하게 설명한다.
- <19> 개기공의 소결체를 얻기 위해 세라믹 분말(HAp, ZrO_2 나 Al_2O_3 등)에 표 1과 같이 다양한 조성의 1차 기공전구체를 섞어 혼합 분말을 준비하고 이를 직경 0.7 mm의 파라핀 왁스 과립과 10:7의 비율로 혼합한 혼합체를 다시 혼합 분말과 17:20 비율로 교반시킴으로 1차 코팅이 이루어졌다. 1차 코팅된 혼합체를 1.2 mm 채로 채 거름을 하여 최종 1차 코팅과립을 만든 후 5 mm 직경 금속 원형 몰드에서 5 kN의 일축가압으로 1차 성형을 하고 다시 30000psi 압력의 CIP로 2차 성형을 하였다.

<20> 개기공의 추가 확보를 위해 2차 코팅을 한 경우 1차 코팅과립에 2차 기공전구체를 37:20 비율로 교반하고 2차 코팅된 혼합체를 1.2 mm 채로 채 거름을 하여 최종 2차 코팅과립을 만든 후 5 mm 직경 금속 원형몰드에서 5 kN의 일축가압으로 1차 성형을 하고 다시 30000psi 압력의 CIP로 2차 성형을 하였다.

<21> 혼합분말 조성이 세라믹 분말만인 경우 1차 및 2차 성형이 모두 잘 되었으나 파라핀 왁스 분말의 분산이 균일하지 않고, 기공간의 연결이 어려워 개기공 발생률이 낮았다. 이를 극복하기 위해 흑연분말을 2차 코팅전구체로 사용한 결과 흑연분말을 1% 이상 첨가하면 소결 시 성형체가 무너졌으며 1%이하 첨가 시에는 개기공이 거의 발견되지 않았다. 혼합분말 조성으로 흑연분말이 0.5% 첨가된 혼합분말에 흑연분말로 2차 코팅하고 소결했을 때도 기공 구조체가 제조되지 않았다. 이러한 경향은 표 1에 보인 것처럼 전분분말, PMMA, 젤라틴 등을 사용했을 때도 유사한 결과를 얻었다.

<22> [표 1] 파라핀 왁스 과립과 혼합된 혼합분말 조성 및 2차 코팅 전구체

파라핀과립 크기(mm)	혼합분말 조성(wt%)	2차 코팅 전구체
0.7	분말 100	
0.7	분말 100	흑연
0.7	분말 99.5-흑연 0.5	
0.7	분말 99-흑연 1.0	
0.7	분말 99.5-흑연 0.5	흑연
0.7	분말 50-전분 50	
0.7	분말 70-전분 30	
0.7	분말 30-전분 70	
0.7	분말 100	전분
0.7	분말 99.5-흑연 0.5	전분
0.7	분말 99.5-PMMA 0.5	
0.7	분말 99.5-젤라틴 0.5	

<24> 개기공의 확보와 소결 후 안정한 기공 구조체를 얻기 위해 표 2와 같이 세라믹 분말에 파라핀을 용해한 후 분무하여 얻은 약 40 μ m 직경의 미세한 파라핀 왁스 분말을 1차 기공전구체로 섞어 혼합분말을 준비하고, 이를 2차 기공전구체인 직경 0.7 mm의 파라핀 과립과 10:7의 비율로 혼합한 다음, 다시 1차 기공전구체를 포함하고 있는 혼합분말과 17:20 비율로 교반시킴으로 코팅이 이루어졌다. 코팅된 혼합체를 1.2 mm 채로 채 거름을 하여 최종 코팅과립을 만든 후 5 mm 직경 금속 원형몰드에서 5 kN의 일축가압으로 1차 성형을 하고 다시 30000psi 압력의 CIP로 2차 성형을 하였다.

<25> 혼합분말 내 미세 파라핀 왁스 분말의 양이 1wt% 를 초과하는 경우에는 소결 시 기공 구조체의 전부 혹은 1/2이 무너졌으나, 파라핀 왁스 분말을 1wt% 이하로 첨가 한 경우는 소결체가 무너지지 않고 개기공이 확보되어 있었다. 그러나 이 경우 소량의 파라핀 왁스 분말 첨가에 따라 개기공의 발달이 제한되었다.

<26> [표 2] 파라핀 왁스 과립에 의해 코팅되는 혼합분말의 조성

혼합분말 조성(wt%)
세라믹 분말 94-미세 파라핀 분말 6
세라믹 분말 99-미세 파라핀 분말 1
세라믹 분말 98-미세 파라핀 분말 2
세라믹 분말 97-미세 파라핀 분말 3
세라믹 분말 88-미세 파라핀 분말 12
세라믹 분말 82-미세 파라핀 분말 18

<28> 다량의 개기공의 확보와 소결 후 안정한 기공 구조체를 얻기 위해 표 3과 같이 세라믹 분말에 파라핀을 용해한 후 분무하여 얻은 약 40 μ m 직경의 미세한 파라핀 왁스 분말을 1차 기공전구체로 섞어 혼합분말을 준비하고, 이를 2차 기공전구체인 직경 0.5 mm 이하의 파라핀 왁스 과립과 10:7의 비율로 혼합한 다음, 다시 1차 기공전구체를 포함하고 있는 혼합분말과 17:20 비율로 교반시킴으로 코팅이 이루어졌다. 코팅된 혼합체를 1.2 mm 채로 채 거름을 하여 최종 코팅과립을 만든 후 5 mm 직경 금속 원형몰드에서 5 kN의 일축가압으로 1차 성형을 하고 다시 30000psi 압력의 CIP로 2차 성형을 하였다.

- <29> 혼합분말 내 미세 파라핀 왁스 분말의 양이 1 ~ 15 wt%까지 늘어남에 따라 개기공의 비율이 29%에서 56%로 증가하고 안정한 기공 구조체가 소결되었으나 파라핀 분말의 양이 20 wt%에서는 소결된 기공 구조체에 균열이 관찰되었다.
- <30> 도 1은 세라믹 분말 85 wt%와 1차 기공전구체인 약 40 μm 직경의 파라핀 왁스 분말 15 wt%가 혼합된 분말에 2차 기공전구체인 직경 0.5 mm 이하의 파라핀 왁스 과립이 코팅된 후 소결한 기공 구조체의 주사현미경 사진으로서, 개기공이 안정적으로 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.
- <31> 미세 파라핀 왁스 분말의 3차 기공 전구체로의 효과를 알아보기 위해 표 3에서처럼 파라핀 왁스 분말이 1 ~ 3 wt%가 첨가된 혼합분말에 0.5 mm 이하 크기의 파라핀 왁스 과립을 코팅하고 다시 미세 파라핀 왁스 분말로 2차 코팅하여 소결했을 때, 소결된 기공 구조체의 약 1/2 정도가 무너지는 것이 관찰되어 안정된 기공 구조체의 제조에 도움이 되지 않는 것으로 확인되었다.
- <32> [표 3] 2차 기공전구체인 직경 0.5 mm 이하의 파라핀 왁스 과립에 의해 코팅되는 혼합분말의 조성과 3차 코팅 전구체

혼합분말 조성(wt%)	3차 코팅 전구체
세라믹 분말 99-미세 파라핀 분말 1	
세라믹 분말 98-미세 파라핀 분말 2	
세라믹 분말 97-미세 파라핀 분말 3	
세라믹 분말 95-미세 파라핀 분말 5	
세라믹 분말 90-미세 파라핀 분말 10	
세라믹 분말 85-미세 파라핀 분말 15	
세라믹 분말 80-미세 파라핀 분말 20	
세라믹 분말 99-미세 파라핀 분말 1	파라핀 분말
세라믹 분말 98-미세 파라핀 분말 2	파라핀 분말
세라믹 분말 97-미세 파라핀 분말 3	파라핀 분말

- <34> 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

발명의 효과

- <35> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 파라핀 왁스를 기공 전구체로 사용함으로써 세라믹이나 금속 분말들을 성형하였을 때 기공 전구체의 탄성변형으로 인한 성형체의 균열을 방지할 수 있으며, 성형체의 소결 후 개기공이 확보된 안정한 기공 구조체를 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명은 다양한 특성의 기공 구조체를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 특히 인공 골 조직으로 사용되는 HAp의 기공 구조체의 구조적 특성을 제어하는데 매우 효과적이다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 세라믹 분말 85 wt%와 1차 기공전구체인 약 40 μm 직경의 파라핀 분말 15 wt%가 혼합된 분말에 2차 기공 전구체인 직경 0.5 mm 이하의 파라핀 과립이 코팅된 후 소결한 기공 구조체의 주사현미경 사진.

도면

도면1

