

뼈 대체재료용 다공질 Hydroxyapatite 세라믹스의 개발

이중환, 김석영
영남대학교 금속공학·재료공학부

Development of Porous Hydroxyapatite Ceramics for bone substitutes

Joonghwan Lee, Sukyoung Kim
School of Metallurgical & Materials Eng., Yeungnam University

Abstract

In order to prepare the porous hydroxyapatite (HA) ceramics with different porosity, interconnectivity, mechanical properties, surface chemistry and tissue response, several methods have been developed. Of the different forms of porous HA ceramics which were prepared by various methods, only the coralline HA has undergone major clinical applications in orthopaedic, maxillofacial and ophthalmic surgery. In this study, totally synthetic macroporous HA ceramics with various pore size distribution were prepared. It is shown that the new reticulate HA ceramics, comprised of interconnected voids surrounded by a web of ceramic, have a morphology which mimics that of human trabecular bone.

서 론

여러 가지 생체 세라믹스 중 칼슘(Ca)과 인(P) 등으로 구성된 Hydroxyapatite (HA) 세라믹은 생체에 대한 친화성이 매우 우수하고, 뼈의 화학 성분과 유사하기 때문에 생체 재료로서 큰 관심을 끌고 있으며, 현재 의학이나 치과 분야 널리 응용되고 있다. 특히, 다공질 HA 세라믹을 사용하여 손상된 인간의 기관이나 일부 조직을 대체할 수 있는 높은 가능성 때문에 선진국에서는 이미 이 재료에 대한 연구 개발에 큰 노력을 기울이고 있으며, 많은 임상 실험도 행해지고 있다. 예를 들면, 기공의 크기가 제어된 다공체를 제조하여 인공 안구나 손상된 골 조직의 복원에 응용되고 있다 [1, 2]. 다공체에서 기공의 크기가 100 μm 이상인 경우에는 생체 조직, 즉 실핏줄 또는 뼈 조직들이 기공의 내부로 성장이 용이하다고 보고되었다 [3, 4].

현재 사용되는 다공질 HA 세라믹은 천연의 산호를 수열합성 교환법(hydrothermal exchange)에 의하여 제조한 산호질 HA이다. 그러나 산호질 HA

를 사용함에 있어서 ① 높은 제조 비용이 들며, ② 기공의 크기를 제어하기 힘들며, ③ CaCO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 반응시 Ca/P비를 1.67로 제어하기 어렵다. 그리고 ④ coralline HA를 제조하기 위한 산호 채취에 따른 생태계 파괴가 수반되는 문제점을 갖고 있다 [5]. 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 다공질 세라믹스 제조 방법들 중 기공의 크기 및 모양의 조절이 비교적 쉬운 고분자 스폰지법 [6, 7]을 이용하여 망상형으로 개기공을 가진 (interconnecting open pores) 다공질 HA 세라믹을 제조하였다.

실험 방법

출발 물질로 상용 HA분말을 사용하여, 고분자 스폰지법으로 다공질 HA 세라믹을 제조하였다. 고분자 스폰지법을 이용하여 다공체를 제조할 때 다공체에 형성되는 기공의 크기가 선택한 스폰지의 cell 크기에 좌우되기 때문에 여러 가지 Cell 크기를 가지는 (10 ~ 60 ppi) 스폰지를 사용하였다.

우선 증류수를 용매로 하고, 여러 가지 첨가제들을 혼합한 후, 10시간 동안 ball milling하여 slurry를 제조하였다. 제조된 slurry에 스폰지를 함침한 다음, 스폰지내로 충분히 slurry가 흡입될 수 있도록 스폰지의 모세관력을 이용하여 수축과 팽창을 여러 번 반복하였다. 함침된 스폰지는 압력 air법을 이용하여 잉여 slurry를 65 ~ 75 % 정도 제거하였다. 잉여 slurry를 제거한 시편은 공기 중에서 24시간 건조시켰다. 그리고 건조된 시편은 SiC 로에서 1200, 1350 $^{\circ}\text{C}$ 로 소결하였다. 이때 소결조건은 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 휘발 물질들을 제거한 다음, 1200, 1350 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온한 후 로내에서 냉각시켰다.

위의 방법으로 제조된 시편을 고체/액체의 비가 0.1로 제어된 HA slurry 및 Calcium Metaphosphate(CMP) slurry에 재함침하여 시편을 제조하였다.

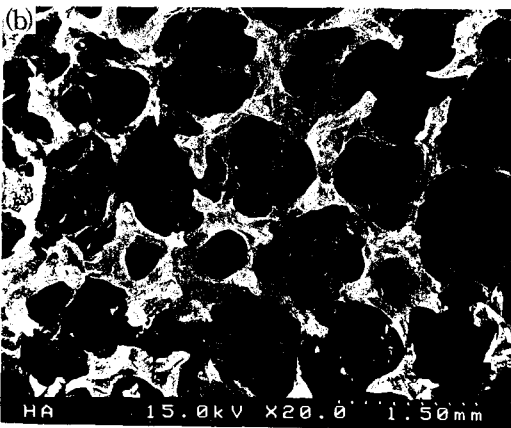
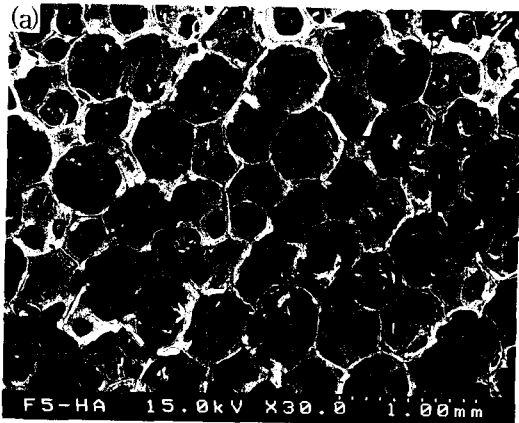
출발원료인 분말과 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하여 얻어진 다공체 내에 이차상의 생성 여부를 측정하기 위하여 제조된 다공체를 막자사발로 미분쇄한 후, X-

선 회절분석기 (D/Max-2500, Rigaku, Japan)를 사용하여 Cu target와 Ni filter에 의한 CuK α 선으로 회절 pattern을 분석하였다. 그리고, 제조된 다공체에 형성된 개기공의 직경과 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, S-4100, Hitachi, Japan)을 이용하였다.

결 론

○ X-선 회절분석기 및 주사전자현미경의 결과들을 비교함으로써 아래와 같은 결과를 얻었다.

망상형 다공질 HA 세라믹 제조시 형성되는 미세 균열을 CMP slurry에 재함침함으로써 미세균열 부위가 치유됨을 그림 (b)에서 볼 수 있으며, 또한 건조시 발생하는 미세 균열을 균열방지제를 첨가함으로써 다공체에 형성되는 균열을 억제할 수 있음을 알 수 있었다.



또한 건조된 시편을 열처리할 경우 휘발물질들이 휘발되는 온도까지 너무 빨리 승온하면 시편이 분말의 하중을 견디지 못하고 무너짐을 관찰할 수 있었다. 따라서 열처리시 승온속도를 되도록 천천히 즉, 1 $^{\circ}$ C/min 이하의 속도로 승온하여야 한다.

위의 결과로부터 망상형 다공질 HA 세라믹을

고분자 스폰지법을 이용하여 다공체를 제조할 수 있었다. 망상형 다공체의 기공의 크기는 선택된 스폰지의 cell 크기에 좌우되었고, 함침을 반복함으로써 기공의 크기를 제어할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Perry, A.C., Adv. in Ophthalmic Plastic & Reconstructive Surg., 8, 75 ~ 81 (1990).
2. Bucholz, R.W., Carlton, A. and Holmes, R.E., Orthop. Clin. North Am. 18, 323 ~ 34 (1987).
3. Dutton, J.J., Ophthalmology 98, 370 ~ 7 (1991).
4. Hench, L.L., J. Am. Ceram. Soc., 74[7], 1487 ~ 510 (1991).
5. Marquis, P.M., Tarrent, S.F., Bovell, Y.P., Davies, J.E. & Lindstron, L., Advanced in Bioceramics 9, 243 ~ 8 (1990).
6. Saggio-Woyansky, J., Scott, C.E. and Minnear W.P., Am. Ceram. Soc. Bull. 71, 1674 ~ 82 (1992).
7. 장감룡, 김수룡, 이근현, 정재현, "다공성 세라믹스의 제조방법," 요업기술, 10 [2], 193 ~ 202 (1995).