

뼈 충전재용 생분해성 다공질 Calcium Phosphate 세라믹스의 제조

이중환, 김석영
영남대학교 금속공학·재료공학부

Preparation of Biodegradable Porous Calcium Phosphate Ceramics for Bone Fillers

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

Abstract

It is well known when porous calcium phosphate ceramics are used as a bone graft substitute, new tissues or blood vessels are grown into the porous implant due to their excellent biocompatibility. In this study, the β -crystalline form of calcium metaphosphate, $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ is prepared by the controlled thermolysis of monocalcium phosphate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. The diameter of cylindrical pores formed during cooling was controlled by a holding time at the melting point of a monocalcium phosphate and by the change of a recrystallization temperature, to obtain the most appropriate size (about 200 μm) of pores. It was observed that the increasing holding time at the melting point of monocalcium phosphate results in the decreases of pore sizes.

서 론

지금까지 다양한 재료들, 즉 고분자, 금속 그리고 세라믹스 등이 생체 재료로 사용되어 왔으나, 이들 재료들은 ① 생체 친화성(biocompatibility), ② 화학적 유사성(chemical compatibility), ③ 대체되는 조직과의 유사한 기계적 성질(mechanical compatibility) 등과 같은 성질들을 만족시키지 못했다. 따라서 뼈나 인체 조직에 화학적으로 가장 유사하고, 생체 친화성이 매우 우수한 CA-P계 세라믹스를 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있다 [1, 2]. 특히 생분해성 다공질 인산칼슘계 세라믹스를 제조하여 뼈의 손상된 부분을 채우는 충전재(filler)로서 사용하여 새로운 뼈의 조직이 기공 내부로 성장하여 들어갈 수 있도록 기공의 크기 및 연결성 등이 제어된 개기공 다공체 개발에 관한 연구가 되고 있다. 이 중 기공의 크기가 약 100 μm 이상으로 제어된 다공체를 이용할 경우 인체의 조직의 내부 성장이 용이하기 때문에 기공의 크기를 조절하기 위하여 TiO_2 나 Al_2O_3 를 첨가하는 연구도 진행되고 있다 [3, 4, 5].

본 연구에서는 Monocalcium Phosphate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 을 열분해 시켜 4개의 동질이상 (α , β , γ , δ)중에서 생화학적으로 가장 안정한 β 형 무기물 고분자, calcium metaphosphate, $[\text{Ca}(\text{PO}_3)]_n$ (CMP)를 합성했다. 이 얻어진 β - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)]_n$ 는 원통형 기공을 갖는 다공체로, 생체 내에 이식되었을 때 기공 내로 생체 조직이나 싹뿔이 성장해 들어갈 수 있도록 원통형 기공의 직경이 약 200 μm 로 제어된 다공체를 제조하였다. 본 실험에서 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 분말이 어떤 온도에서 원통형의 기공이 형성되는가를 발견하기 위하여 상온에서 1100 $^\circ\text{C}$ 까지 100 $^\circ\text{C}$ 간격으로 열처리한 후 로내에서 냉각시켰다. 또 형성되는 기공의 직경을 제어하기 위해 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 분말의 용융 온도에서 유지 시간과 재결정화 온도를 변화시키면서 다공체를 제조하였다. 이후 계속되는 연구에서는 제조된 생분해성 인산칼슘 다공질 세라믹스를 생체 내에 이식하여, 현재 사용 중인 금속이나 고분자 보철물들 대체할 수 있는 가능성을 조사할 것이다.

실험 방법

출발 원료인 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 분말을 상온에서 1100 $^\circ\text{C}$ 까지 100 $^\circ\text{C}$ 간격으로 열처리한 후 로내에서 냉각시켰다. 이때 승온속도는 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였고, 유지 시간은 각각의 온도에서 3시간으로 하였다.

또, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 분말을 백금 도가니를 사용하여 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 전기로에서 용융한 다음, 용융 온도에서 유지 시간을 3시간, 5시간, 8시간, 10시간으로 변화시켰다. 그리고, 이 용융물을 950 $^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 재결정화 시킨 후, 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도로 로에서 냉각시켜 다공질체를 제조하였다.

그리고, 용융 온도에서 8시간 유지한 용융물을 재결정화 온도를 900 $^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 다공질체를 제조하였다.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 열분해 과정을 관찰하기 위하여 시차열분석기 (ME800KT2, Rigaku, Japan)를 이용하여 공기 중에서 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1200 $^\circ\text{C}$ 까지 측정하였다. 또한, 제조된 시편을 막자사발로 미분쇄한 후, X-선 회절분석기 (D/Max-2500, Rigaku, Japan)를 사용하여 열처리 온도에 따른 상의 변화를 관찰하였다. 그리고, 제조된 시편의 기

공 형성 유무를 조사하기 위하여 주사 전자현미경 (Scanning Electron Microscope, S-4100, Japan)을 이용하였다.

결 론

○ 시차열 분석기, X-선 회절분석기, 그리고 전자주사현미경의 결과들을 비교함으로써 아래와 같은 결과를 얻었다.

열처리 온도에 따른 분말의 거동과 결정상 형성의 변화를 관찰한 결과, 284 °C에서 일차 용융이 된 다음 510 °C에서 β-CMP [Ca(PO₃)₂] 결정상이 형성되었고, 열처리 온도를 용융점까지 높혔을때 β-CMP내의 잔류 결정수의 지속적인 증발이 일어나고, β-CMP 상이 결정화도가 증가함을 TG/DTA curve와 X-선 회절분석결과로부터 알 수 있었다.

또한 Ca(H₂PO₄)₂를 1050 °C에서 용융시킨후 950 °C에서 결정화시키면 결정핵을 중심으로 어느 한 방향으로 원통형 기공의 형성됨을 알 수 있었으며, 생분해성 다공질 β-CMP를 제조할 수 있었다. 이때 생성되는 원통형 기공의 직경은 1050 °C에서 유지 시간을 증가할수록 휘발 물질의 감소 즉, 용융물의 균질성의 향상으로 인하여 원통형 기공의 직경이 감소함을 그림 1에서 볼 수 있다. 그리고 그림 2와 같이 재결정화 온도를 감소할 경우 용융물의 점도가 커져 유동도가 감소하기 때문에 원통형 기공의 직경이 감소함을 볼 수 있었다.

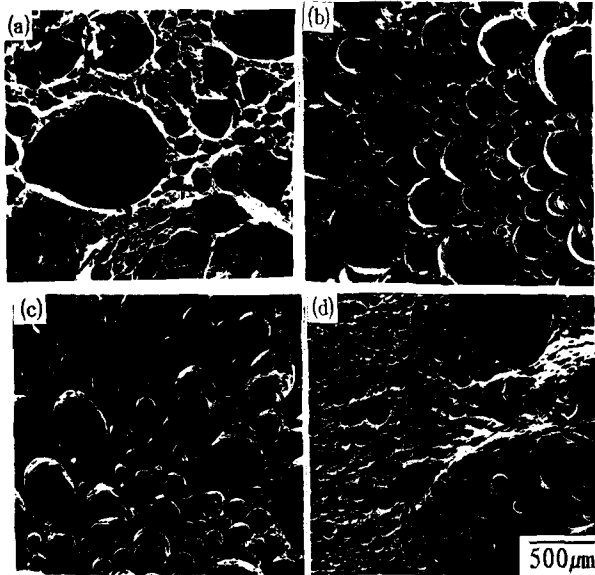


Fig. 1. SEM photographs of porous calcium meta-phosphate ceramics prepared at various holding times (a) 3 hrs (b) 5 hrs (c) 8 hrs (d) 10 hrs.

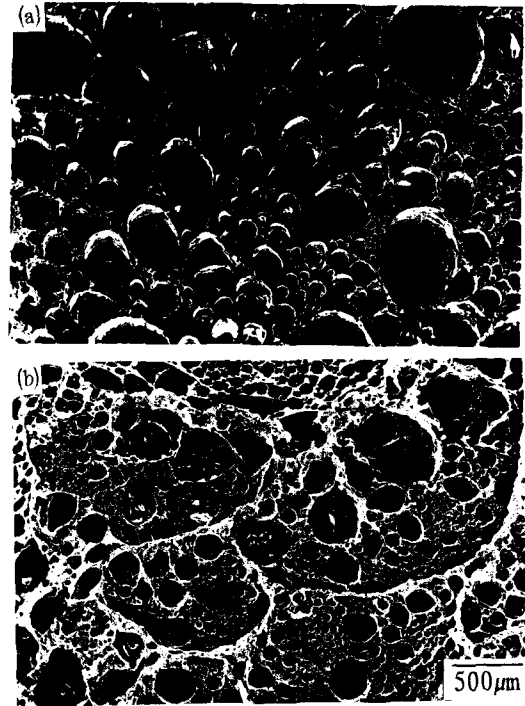


Fig. 2. SEM photographs of porous calcium meta-phosphate ceramics prepared at various recrystallization temperatures.

(a) 950 °C (b) 900 °C

참 고 문 헌

- Holand, W. and Vogel, W., "Machinable and Phosphate Glass-Ceramics," in *An Introduction To Bioceramics*, ed. L. L. Hench & J. Wilson, World Scientific Publishing Co., 125-37 [1993].
- Baldet, B., Pernot, F., Zarzycki, J., Bonnel, F. and Rabischong, P., "Study of Bone Ingrowth in Porous Calcium Alumino-Phosphate Glass Ceramics," in *Biomaterials*, Ed. G. D. Winter, D. F. Gibbons and H. Plenck, Jr., John Wiley and Sons Ltd., 73-85 [1982].
- 장순규, 최세영, "CaO-TiO₂-P₂O₅계 다공질 결정화 유리의 물성에 미치는 알카리 금속 산화물의 첨가효과," *한국요업학회지* 31 [11], 1337-45 [1994].
- Hosono, H., Zang, Z. and Abe, Y., "Porous Glass-Ceramic in the CaO-TiO₂-P₂O₅ System," *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [9], 1587-90 [1989].
- Hosono, H., and Abe, Y., "Properties and Applications of Functional Porous Glass-Ceramics of A Titanium Phosphate Crystal Skeleton," in *Ceramic Transactions 31, Porous Materials*, Ed. K. Ishizaki et al., Am. Ceram. Soc., 181-9 [1993].
- McIntosh, A. O. and Jablonski, W. L., "X-Ray Powder Patterns of the Calcium Phosphates,"

- Analytical Chemistry*, 28 (9), 1424-7 (1956).
7. Hill, W. L., Hendricks, S. B., Fox, E. J. and Cady, J. G., "Acid Pyro- and Meta-phosphates Produced by Thermal Decomposition of Monocalcium Phosphate," *Industrial and Engineering Chemistry*, 39 [12], 1667-72, [1947].
 8. Antonucci, J.M., Fowler, B.O. and Venz, S., "Filler Systems Based on Calcium Metaphosphates," *Dental Materials* 7, 124-9 [1991].
 9. Griffith, E.J., "Acicular, Crystalline Calcium Metaphosphate," *U.S. Patent 4,360,625*, 1982.
 10. Kim, S., "High Temperature X-ray Study of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$," to be published.