

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКАЯ 3D-ПЕЧАТЬ КАЛЬЦИЙФОСФАТНОЙ
БИОКЕРАМИКИ СО СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ ПОРОВОГО
ПРОСТРАНСТВА

Путляев Валерий Иванович, V.I. Putlayev, valery.putlayev@gmail.com,

канд. хим. наук

Иевлев Валентин Михайлович, V.M. Ievlev, rnileme@mail.ru, академик

РАН, доктор физ.-мат. наук

Евдокимов Павел Владимирович, P.V. Evdokimov,

pavel.evdokimov@gmail.com, канд. хим. наук

Сафронова Татьяна Викторовна, T.V. Safronova, t3470641@yandex.ru, канд.

тех. наук

Гаршев Алексей Викторович, A.V. Garshev, alexey.garshev@gmail.com,

канд. хим. наук

Климашина Елена Сергеевна, E.S. Klimashina, alenakovaleva@gmail.com,

канд. хим. наук

Филиппов Ярослав Юрьевич, Ya.Yu. Filippov, filippovya@gmail.com,

канд.хим.наук

Факультет наук о материалах, Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова

Остеокондуктивные керамические имплантаты в виде цилиндров 3x5 мм на основе фосфатов кальция общей пористостью 70-80% (размеры пор до 750 мкм) были изготовлены методом стереолитографической 3D-печати. Для сохранения исходной геометрии модели и достижения высоких прочностных характеристик керамики - прочности на сжатие до 9

МПа и трещиностойкости до $0.7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, необходимы специальные режимы термической обработки, направленной на удаление полимерной составляющей.

Ключевые слова: керамика, имплантаты, макропоры, стереолитография

Osteoconductive ceramic implants of cylindrical shape o.d.=3 mm/5 mm based on calcium phosphates, with porosity 70-80% (pores size up to 750 μm), were fabricated by stereolithography 3D-printing. To preserve given architecture of the model and to reach high strength values of the ceramics – compressive strength up to 9 MPa and fracture toughness up to $0.7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, special regimes of thermal treatment aimed at polymer removal were elaborated.

Key words: ceramics, implants, macropores, stereolithography

ВВЕДЕНИЕ

Одним из заметных направлений материаловедения в области медицины является разработка керамических материалов для замещения костной ткани. Создание керамических изделий заданной сложной формы, востребованных современной техникой, представляет собой серьезный технологический вызов. Сложная формы в значительной степени препятствует использованию традиционных способов формования изделий, таких, например, как шликерное литье. С другой стороны, воспроизведение сложной архитектуры в настоящее время устойчиво ассоциируется с применением технологий 3D-печати. Следует отметить, что использование приемов трехмерной печати, несмотря на всеобщий интерес, не всегда согласуется с массовым производством фасонных изделий. Существуют, однако, вполне определенные области применения керамики со специфическими требованиями к архитектуре, где применение описываемых технологий действительно оправдано. Одна из

таких областей – биокерамика, предназначенная для замены/лечения костной ткани.

Важнейшими характеристиками таких биокерамических материалов, помимо естественного требования биосовместимости, являются 1) способность к резорбции (т.е. деградации материала в среде организма), которая коррелирует с растворимостью материалов в слабокислых и нейтральных средах, 2) остеокондуктивность (или остеопроводимость) – способность материала обеспечивать проходимость биологических потоков, прорастание в имплантат кровеносных сосудов (васкуляризация) и нервных волокон, адгезию и связывание остеогенных клеток; эти характеристики коррелирует с физической проницаемостью пористого тела [1]. В смысле требований к химическому составу это ограничивает круг материалов кальцийфосфатной керамикой. Традиционно применяемая керамика из гидроксиапатита – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА), практически не подвергается деградации в организме. Повышенную резорбцию демонстрирует керамика, приготовленная из трикальцийфосфата $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -ТКФ) или композитов ГА/ТКФ [2]. В работах коллектива целенаправленно проводится поиск более резорбируемых материалов на основе кальцийфосфатных соединений, кристаллическая решетка которых менее устойчива, чем у ГА и ТКФ (это означает, в частности, уменьшение отношения Са/Р). В качестве таких соединений нами предложены двойные фосфаты типа $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ (M=Na, K) с ренанитоподобной структурой, априори менее прочной, чем ГА. Изучение фазовых равновесий и превращений в соответствующих керамиках показало, что в материалах с подобным составом дополнительным инструментом варьирования резорбционных свойств (растворимости) является изменение состава: при увеличении x падает отношение Са/Р, это приводит к понижению энергии кристаллической

решетки фаз систем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaMPO}_4$ ($M=\text{Na}, \text{K}$) и росту растворимости соответствующих фаз [3,4].

Остеокондуктивные свойства зависят от архитектуры порового пространства (обязательным является наличие связанной системы макропор). Кроме того, считается, что пористость должна иметь бимодальный характер. Меньшие по размеру поры первой моды (1-10 мкм) являются, как правило, результатом неполного спекания керамики. Размеры пор второй моды (100- 1000 мкм и связывающие их перешейки диаметром не менее 50 мкм) определяют эффективность врастания новообразованной костной ткани в пористый материал [5]. Доля макроскопических пор должна составлять от 60 до 90 % объема материала. Распределение материала керамического каркаса, окружающего макропоры, в пространстве - архитектура каркаса, определяется наложенными извне ограничениями (формой имплантата) и требованиями достижения максимума прочностных свойств при заданном типе нагружения и требованиями достижения максимальной проницаемости в заданном направлении. С математической точки зрения решение подобной задачи – топологической оптимизации - сводится к нахождению экстремума целевой функции (например, минимума упругой энергии) в пространстве дизайна $X=\{x_1, \dots, x_N\}$, т.е. объеме изделия, разбитом на N конечных элементов, причем только часть элементов (с долей ϕ) заполнена материалом, а оставшаяся – пустая (поры). Несмотря на активное использование топологической оптимизации в САПР, создание на ее основе остеокондуктивных костных имплантатов – новая и малоразработанная область. В настоящее время неизвестен полный набор условий, который определяет целевую функцию для оптимизации архитектуры костного имплантата. Можно полагать, что эта функция, например, линейная комбинация (или произведение), должна включать и

прочностную компоненту, и проницаемость. Очевидно, что требования высокой прочности и высокой проницаемости противоречат друг другу. В зависимости от материала каркаса (определяющего его упругие модули), его архитектуры (задаваемой параметрами, описывающими критическую для протекания долю пор, их размер и взаимное расположение), диапазоном допустимых значений пористости ϕ , может быть ограничена область компромисса между проницаемостью (P) и прочностью (E), в пределах которой следует проводить топологическую P^*E -оптимизацию [1].

Целью представленной работы являлась разработка основ формирования макропористой остеокондуктивной керамики на основе двойных фосфатов кальция – натрия (калия) с заданной архитектурой порового пространства с использованием метода стереолитографической 3D-печати. Определенное внимание было уделено режиму термообработки отпечатанного композита, позволяющего сохранить геометрические характеристики имплантата и достичь приемлемых прочностных характеристик макропористой керамики: прочность на сжатие не менее 0.5 МПа, трещиностойкость не менее $0.5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве начального приближения к P^*E -оптимальной архитектуре в настоящей работе были выбраны модели со структурой Кельвина (как представителя решетчатых моделей), гироидная и алмазная структуры (как представители трехмерных периодических минимальных поверхностей – ТППП). Результаты сравнительного анализа моделей (табл.1) показывают, что наиболее жесткой является модель с алмазной архитектурой, а наиболее податливыми – Кельвина или гироида; заметна ожидаемая антибатность проницаемости и жесткости. Для избранных вариантов имплантатов (Кельвин и гироид, направление оси цилиндра [111])

жесткость составляет примерно 1/10 от модуля упругости материала. Переход от плотной фосфатной керамики с модулем упругости порядка 100 ГПа к остеокондуктивному имплантату со структурой Кельвина и долей пор 70% означает уменьшение модуля до величин 10 ГПа и менее, что сопоставимо с жесткостью кости 4-20 ГПа. Это означает, в таком случае проблема «экранирования нагрузки» (т.е. нагружение при срастании с костью преимущественно жесткого имплантата), приводящая к сильной резорбции кости на интерфейсе имплантат/кость и риску.

Для получения макропористых керамических имплантатов с указанной выше архитектурой Кельвина и гироида был использован метод стереолитографии с засвечиванием через маску (DLP). Малые размеры изделий и пор в них потребовали настройку оптической схемы принтера и выдерживание в течение всего процесса изготовления керамики латерального разрешения не хуже 50 мкм. В работе варьировали следующие параметры процесса: 1) относящиеся к исходной суспензии фосфат/полимер - *долю фосфатного порошка* в суспензии, *содержание фотоинициатора*, *содержание красителя*, *концентрацию растворителя*, тип и концентрацию ПАВ, 2) относящиеся к полимеризации суспензии в процессе печати - *дозу облучения* и *толщину* полимеризуемого слоя, 3) относящиеся к *температурно-временным* параметрам режима обжига напечатанных моделей.

Толщину полимеризуемого слоя при использовании керамических суспензий определяет несколько факторов: природа порошка (индекс преломления - n , размер частиц - d и т.д.); концентрация фотоинициатора; доза облучения. Глубина полимеризации (C_d) выражается уравнением Якоба:

$$C_d = D_p \ln(E_0/E_c), \quad (1)$$

где D_p - чувствительность суспензии (обратно пропорциональна коэффициенту поглощения), E_0 - энергия первичного пучка, E_c - минимальная энергия фотополимеризации. Поскольку $C_d \sim (d/\phi)(1/Q)\ln(E_0/E_c)$, где d - средний размер твердых частиц, ϕ - их объемная доля, Q - эффективность рассеяния, которую можно представить пропорциональной $\left[\frac{\Delta n}{n_0}\right]^2 \left(\frac{d}{\lambda}\right)^2$, где Δn - разность индексов преломления керамических частиц и мономера, λ - длина, то управление глубиной полимеризации сводится к рациональному выбору дозы облучения E , фотоинициатора (задающего E_c), гранулометрии керамического порошка, выбора мономера и растворителя (определяющих Δn). Основная причина ухудшения разрешения при использовании керамических суспензий в стереолитографии - рассеяние света на частицах, диспергированных в растворе мономера. Для улучшения латерального разрешения модели, изготавливаемой методом стереолитографии, можно использовать краситель для поглощения рассеянного излучения. Подбор характеристик суспензии включает изучение влияния красителя на глубину полимеризации (рис. 1) и точность воспроизведения элементов архитектуры в латеральном направлении [1].

Использовали светоотверждаемые высококонцентрированные суспензии порошок/мономер с объемной долей порошка до 40%. В состав светоотверждаемой суспензии входили: 1) мономер Laromer 8889 (BASF, Германия); 2) растворитель (ГДДА - гександиолдиакрилат); 3) фотоинициатор ТРО-L (BASF, Германия); 4) порошок $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na},\text{K}$); 5) ПАВ Triton X-100 (Sigma-Aldrich, Германия); 6) поглотитель рассеянного УФ-излучения - краситель судан оранжевый (Индия). Варьируя содержание красителя можно контролировать светочувствительность суспензии и, тем самым, глубину фотополимеризации (так, при содержании красителя 0.65 ммоль/л

светочувствительность суспензии составляла $D_p=153\pm 5$ мкм, что позволило при световой дозе в 100 мДж/см^2 достигнуть глубины полимеризации 200 мкм, т.е. значительно больше послойной разбивки модели – 50 мкм). Использование красителя в качестве добавки приводит к улучшению разрешения (т.е. позволяет поддерживать его на уровне до 50 мкм) и уменьшению эффекта рассеяния света на частицах порошка диспергированных в растворе мономера [1].

После установления оптимальных технологических параметров стереолитографической печати были изготовлены трехмерные модели (композиты светоотвержденный полимер/фосфат кальция) с архитектурой Кельвина и гироида на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ (где $\text{M} = \text{Na, K}$, а $x=0; 0,5\div 0,8$). Для стереолитографической печати был использован модифицированный нами трехмерный стереолитографический принтер B9Creator (B9Creations, США). На рис. 2 представлены внешний вид и микроструктура композитов полимер/порошок фосфата кальция и щелочного металла, из которых после термообработки были приготовлены имплантаты с пористостью до 80%, на изображениях микроструктуры заметно послойное разбиение модели (ступеньки на поверхности) с периодичностью 50 мкм.

По-видимому, наиболее проблемный этап изготовления керамического имплантата связан с термообработкой отпечатанной модели. В процессе термообработки происходит пиролиз и выгорание полимера, а также спекание оставшегося фосфатного порошка. Температурно-временной режим термообработки должен обеспечивать сохранность формы модели, исключать образование трещин и иных дефектов микроструктуры керамики, негативно сказывающихся на ее прочностных характеристиках. Согласно ТГ/ДТА – кривым в диапазоне $375\text{-}500^\circ\text{C}$ происходит быстрое испарение/сгорание полимера, которое

обычно сопровождается образованием трещин и несплошностей в отпечатанной модели. Для оптимизации процесса удаления полимерной составляющей в ходе температурной обработки было использовано кинетическое моделирование процесса удаления полимера с использованием программного обеспечения Thermokinetics (Netzsch). Для этого полученный композит исследовали с помощью термогравиметрии при различных скоростях нагрева с целью получения адекватного формально-кинетического описания ТГ-кривых. При анализе термограмм было обнаружено, что их наилучшее описание достигается схемой из шести последовательных реакций различных порядков n . Этим шести процессам отвечают, как собственно химические реакции пиролиза и окисления полимера (или продуктов пиролиза), так и физические процессы десорбции и испарения. Анализ полученного описания указывает на трехстадийный процесс разрыва химических связей, который можно отнести как к деструкции самой полиакрилатной цепи, так и к дополнительным процессам деструкции растворителя и добавок (фотоинициатора, красителя ПАВ).

Используя разработанную формально-кинетическую модель, была решена обратная задача: была смоделирована температурная программа (рис.3а), в ходе которой происходила бы потеря массы с заданной постоянной скоростью (0.1 вес. %/мин). В результате проведения реального термогравиметрического эксперимента, воспроизводящего разработанный температурно-временной режим, было установлено, что скорость потери массы на участке 40-600°C остается постоянной и составляет заданную величину 0.1 вес.%/мин.

Данные дилатометрии (рис. 3б) показывают, что даже маленькие скорости нагрева не позволяют избежать резкого увеличения объема композита (полимер/порошок), связанного с удалением органических

компонентов из материала. Подобное увеличение объема в ходе термической обработки негативно влияет на микроструктуру будущего образца, образуя большое количество трещин, что может привести к полному разрушению керамики. Использование рассчитанной температурной программы (рис.3б, синяя линия) позволяет контролируемо удалять органические компоненты без повреждения микроструктуры изготавливаемого образца. Для адаптации разработанного режима к стандартно-программируемым печам, представленная на рис.3а температурная программа была аппроксимирована набором из шести изотерм различной длительности, «сшитыми» линейными участками нагрева.

После удаления полимерной составляющей оставшиеся порошки двойных фосфатов кальция нагревали далее в соответствии с разработанным температурным режимом, выводили на заключительную изотерму и подвергали спеканию. В результате процесса спекания геометрические размеры каркасов и их макропор уменьшились на ~10%. Полученные значения усадки соответствуют таковым, полученным при дилатометрии плотных керамических материалов, сформированных методом одноосного прессования. Микроструктура керамических каркасов (рис.4), полученных спеканием моделей, отпечатанных методом стереолитографии, практически не отличается от модельных плотных керамик аналогичного состава, сформированных одноосным прессованием. Каркасы имеют меньшую плотность, т.к. формировались обычно из суспензии с 30% объемной долей порошка (но не более 40%), в то время как прессование давало начальную плотность не меньше 40%.

Слойность печати (50 мкм, см. рис.1) различима на поверхности каркасов в виде соответствующих ступеней (рис.4), однако внутри керамики слойность и вызванные ею трещины отсутствуют, что и

позволяет достичь приемлемых прочностных характеристик макропористых керамик (табл.2). Следует отметить, что прочностные характеристики макропористой керамики возрастают от натрий-содержащих к калий-содержащим образцам, и также растут с ростом содержания калия. Такая же зависимость, даже в более явно выраженном виде, наблюдалась ранее для плотных керамических образцов аналогичного состава [6] и была связана нами с тем, что фазовое превращение $\alpha \leftrightarrow \beta$ CaMPO_4 , вызывающее микрорастрескивание керамики, имеет в случае CaKPO_4 меньший объемный эффект. Практически одинаковые значения трещиностойкости связаны с тем, что доля микропор (1-10 мкм) для всех составов керамики сопоставимо и находится на уровне 10-15%, в то же время на электронномикроскопических изображениях помимо переориентации хорошо заметен еще один механизм замедления трещин – захват растущих трещин микропорами.

Поведение при нагружении такой керамики, изготовленной стереолитографической 3D-печатью, соответствует сплошному твердому телу и, как минимум, на три порядка величины превосходит прочность керамики, полученной с использованием репликации полиуретановой губки и почти на два порядка – полученных с помощью шликерного литья в предварительно изготовленные полимерные формы [7], где основным дефектом, снижающим прочность, являются значительные пустоты и несплошности керамического каркаса. Определенные резервы улучшения прочностных характеристик описанной в данной работе макропористой керамики таит разработка рациональных режимов спекания, направленных на подавление процессов рекристаллизации, поскольку, по нашим наблюдениям, в керамике $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) рекристаллизационные явления превалируют над уплотнением.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Стереолитографическая 3D-печать кальцийфосфатных суспензий позволяет получить керамические имплантаты с заданным размером макропор (от 50 мкм) и общей пористостью 70-82%. Впервые получены образцы макропористой керамики на основе биорезорбируемых двойных фосфатов кальция и щелочных металлов с архитектурой Кельвина, обеспечивающей высокую osteoconductive, характеризующиеся достаточной механической прочностью (до 9 МПа). Большое значение для достижения таких прочностных характеристик имеет режим термической обработки композитов светоотверждаемый полимер/керамический порошок. На основании исследования кинетики деструкции полимерной матрицы разработан режим, позволяющий добиться скорости удаления полимера не более 0.1 вес.%/мин и избежать растрескивания имплантата в процессе термической обработки. Улучшения прочностных характеристик описанной в данной работе макропористой керамики связано с дальнейшей разработкой специальных режимов спекания, направленных на подавление процессов рекристаллизации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 14-19-00752. Результаты, использованные в работе, получены на оборудовании, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Additive technologies for making highly permeable inorganic materials with tailored morphological architectonics for medicine / V. M. Ievlev, V. I. Putlyayev, T. V. Safronova, P. V. Evdokimov // *Inorganic Materials*. — 2015. — Vol. 51, no. 13. — P. 1295–1313.

2. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины / С.М. Баринов // Успехи химии. - 2010. - Т.79, №1. - С.15-32/
3. Układ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4 - \text{CaNaPO}_4$ / T. Znamierowska // Zesz.Nauk.Politech.Slask. Ser.: Chemie. - 1982. - Т.709[100]. - S.35-56.
4. Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат – смешанный фосфат кальция и натрия (калия) / П.В. Евдокимов, В.И. Путляев, В.К. Иванов, А.В. Гаршев, Т.Б. Шаталова, Н.К. Орлов, Е.С. Климашина, Т.В. Сафронова // Журнал неорганической химии. - 2014. Т. 59, № 11. - С. 1462-1471
5. Bioceramic Bone Graft Substitutes: Influence of Porosity and Chemistry / Hing K. A. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2005. Vol. 2, no.3. – P. 184–199.
6. Прочностные характеристики резорбируемой остеокондуктивной керамики на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов / В. И. Путляев, П. В. Евдокимов, А. В. Гаршев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2013. Т. 56, № 10. - С. 72–77.
7. Остеокондуктивная керамика с заданной системой сквозных пор на основе смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов / П. В. Евдокимов, В. И. Путляев, В. М. Иевлев [и др.] // Доклады Академии наук. — 2015. — Т. 460, № 6. — С. 677–681.

Таблица 1. Рассчитанные по результатам гидродинамического моделирования значения проницаемости цилиндрических имплантатов (3x5 мм) со структурами Кельвина, гироида и алмаза при различных значениях пористости/размера каналов(пор) и направления потока, а также жесткость имплантатов, определенная по результатам моделирования нагружения в различных направлениях (Solid Works 2013)

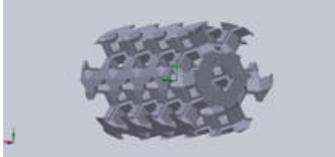
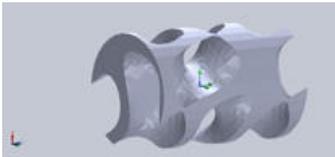
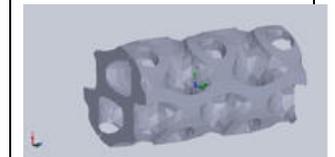
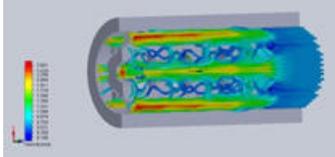
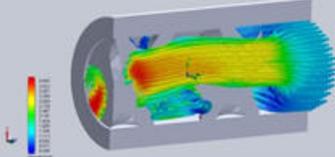
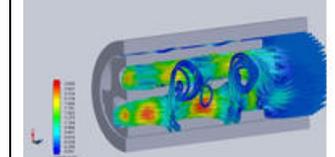
Название модели	Кельвин				Гироид				Алмаз				
Вид цилиндрической модели имплантата (диаметр 3 мм, высота 5 мм)													
Карта линий потока при моделировании протекания воды сквозь имплантат													
Пористость, %	70	70	50	50	70	70	70	50	50	70	70	50	50
Направление	[111]	[100]	[111]	[100]	[100]	[100]	[111]	[100]	[111]	[110]	[100]	[100]	[110]
Размер каналов, мкм	750	750	750	750	1500	750	1500	750	750	750	750	750	750
Относительная жесткость, E/E_0	0,048	0,029	0,165	0,148	0,072	0,089	0,039	0,158	0,177	0,090	0,085	0,178	0,185
Проницаемость k , дарси	694	640	987	824	905	877	1550	720	1163	651	778	499	368

Таблица 2. Прочностные характеристики макропористых имплантатов с архитектурой Кельвина (ТКФ – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

	β -ТКФ	α -ТКФ	$\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$		$\text{Ca}_{3-x}\text{K}_{2x}(\text{PO}_4)_2$	
			$x=0,5$	$x=0,6$	$x=0,6$	$x=0,7$
Прочность на сжатие, МПа	$0,8 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,3$	$2,7 \pm 1$	$2,1 \pm 0,6$	$5,2 \pm 1,3$	$4,9 \pm 2,2$
Трещиностойкость, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	$0,5 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,07$	$0,4 \pm 0,05$	$0,7 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,07$	$0,5 \pm 0,07$

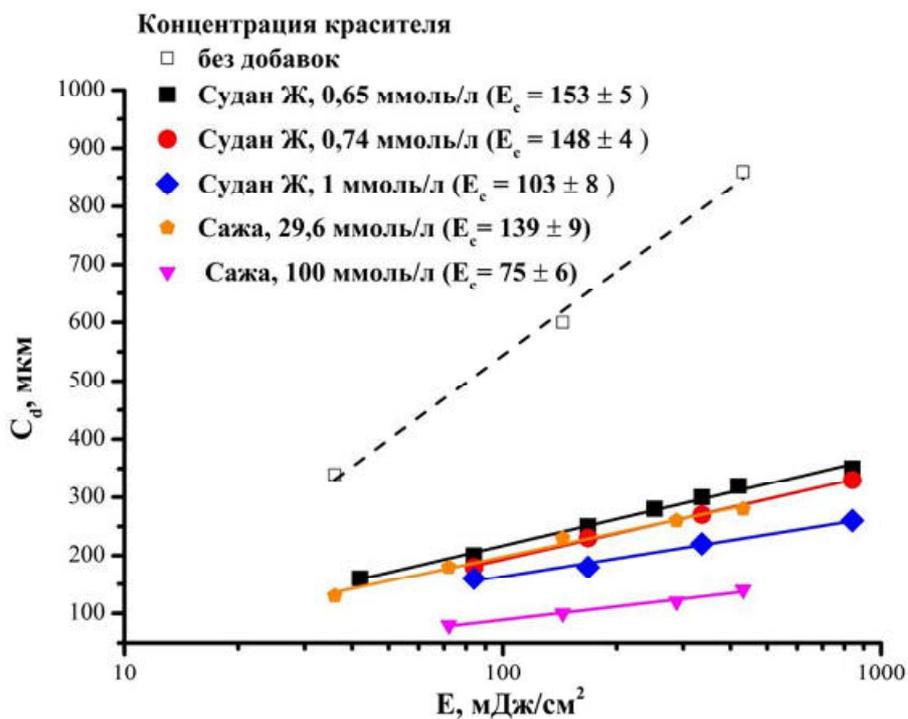
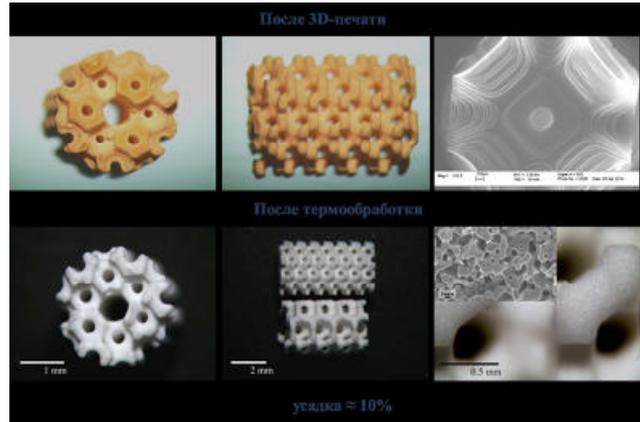


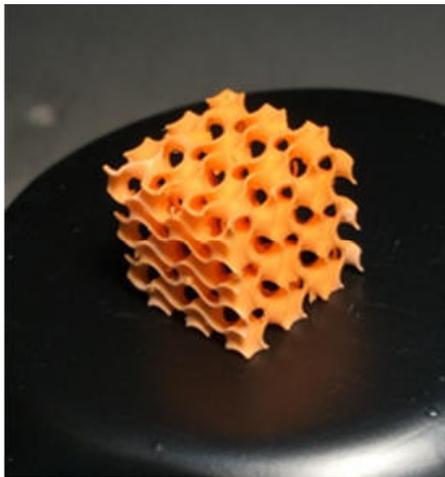
Рис.1. Зависимость глубины полимеризации суспензии, содержащей 40 об.% фосфата кальция от дозы облучения при использовании различных УФ-поглочителей (красителей)



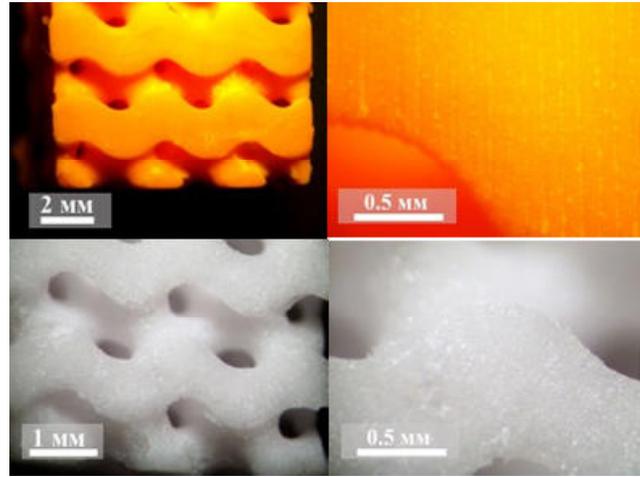
а



б



в



г

Рис.2. а) Внешний вид цилиндрических внутрикостных имплантатов со структурой Кельвина, диаметр 3 мм, высота 5 мм, б) верхний ряд: вид отпечатанных композитов фосфат/полимер, микроструктура композита, отражающая слойность печати (50 мкм); нижний ряд: обожженная керамика и ее микроструктура; в) отпечатанная модель гироида в виде куба с ребром 8 мм, г) детали строения отпечатанного композита фосфат/полимер (верхний ряд) и обожженной керамики (нижний ряд)

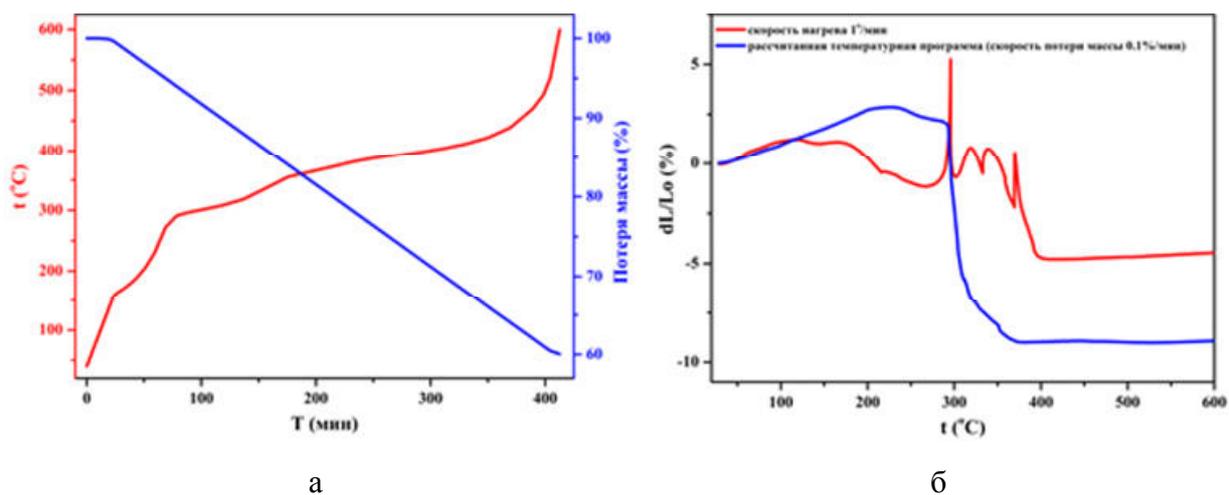


Рис.3. а) Температурная программа для удаления органических компонентов из композита (полимер/порошок), полученного с помощью метода стереолитографии, с постоянной скоростью $0,1\%/мин$; б) данные дилатометрии для композитов (светоотвержденный полимер/фосфатный порошок) при разных режимах нагрева. Красный график соответствует дилатограмме при скорости нагрева равной $1^\circ/мин$. Синий график соответствует дилатограмме с температурной программой, представленной на рис а.

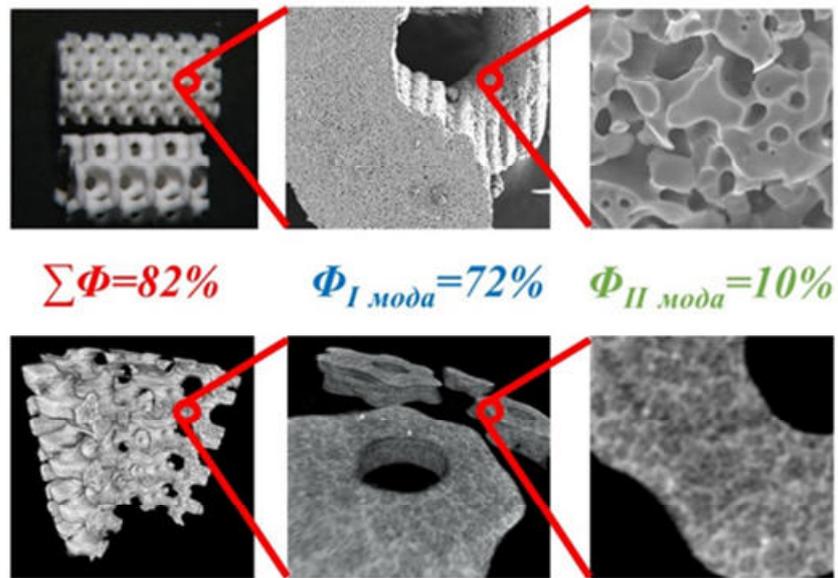


Рис.4. Остеокондуктивные имплантаты с архитектурой Кельвина для малого лабораторного животного ($\varnothing=3$ мм) на основе $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$; макро- и микроструктура после 3D-печати и дальнейшей термообработки. Верхний ряд: данные микроскопии, нижний ряд: данные рентгеновской томографии (совместно со Scanco Medical AG). Указаны общая пористость и доля пор различных мод