



**Московский государственный университет**

**имени М.В.Ломоносова**

**Химический факультет /Кафедра неорганической химии**

**Факультет наук о материалах/Кафедра междисциплинарного материаловедения**

# **3D-ПЕЧАТЬ БИОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**В.И. Путляев**

**П.В.Евдокимов, А.В. Гаршев, Т.В. Сафронова,  
Е.С. Климашина, Я.Ю. Филиппов**

# Содержание

**1.Аддитивные технологии/3D-печать: материалы и методы**

**2.Общие сведения о биокерамике: определение, требования, архитектура**

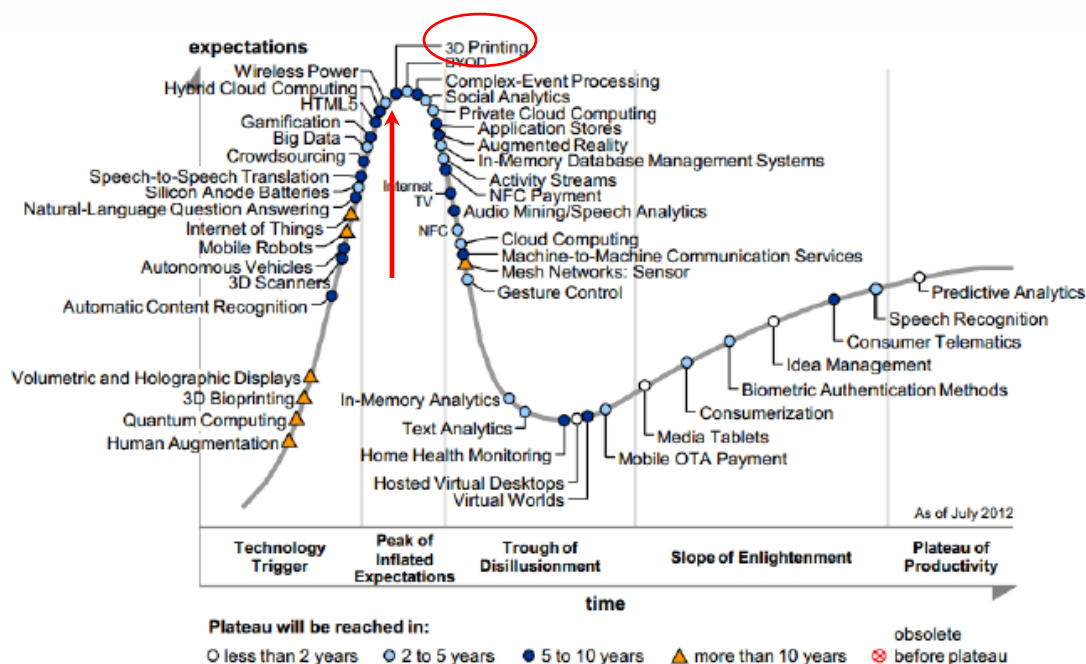
**3.Выбор архитектуры: компромисс между проницаемостью и прочностью**

**4.Изготовление биокерамики стереолитографической печатью: «узкие» места технологии**

V.M. Ievlev, V.I. Putlyaev, T.V. Safronova, and P.V. Evdokimov. Additive technologies for making highly permeable inorganic materials with tailored morphological architectonics for medicine. *Inorganic Materials*, 51(13):1295–1313, 2015

# Аддитивное производство (аддитивные технологии - АТ)

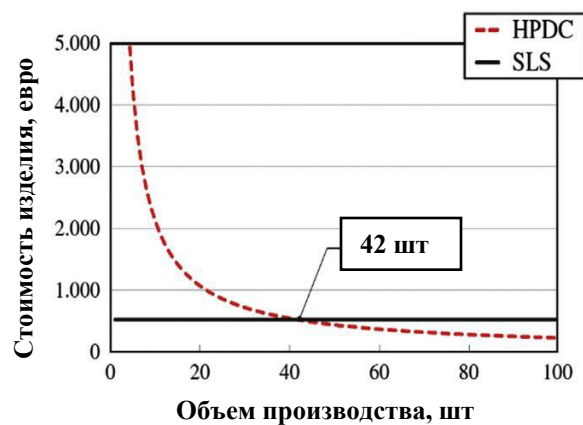
представляет собой класс перспективных технологий персонализированного производства деталей сложной формы по трехмерной компьютерной модели путем последовательного нанесения материала (как правило, послойного) — в противоположность так называемому вычитающему (субтрактивному) производству (например, традиционной механической обработке). Наиболее известный пример АТ – **3D-печать**



Цикл развития новых технологий  
[Gartner Inc. (August 2012) Hype Cycle for Emerging Technologies]

# Аддитивные технологии (АТ) против традиционного производства

Благоприятствуют АТ	Благоприятствуют традиционному производству
Малые объемы производства	Большие объемы производства
Высокая стоимость материалов	Низкая стоимость материалов
Высокая стоимость станочной обработки	Легкость обработки деталей
Сложная форма изделия	Централизованное производство



Анализ рентабельности производства узла самолетного шасси при использовании литья под давлением (HPDC) и 3D-селективного лазерного спекания (SLS) [E. Atzeni and A. Salmi, *Int. J. Adv. Manuf. Tech.*, 62 [9], 1147-1155 (2012)]

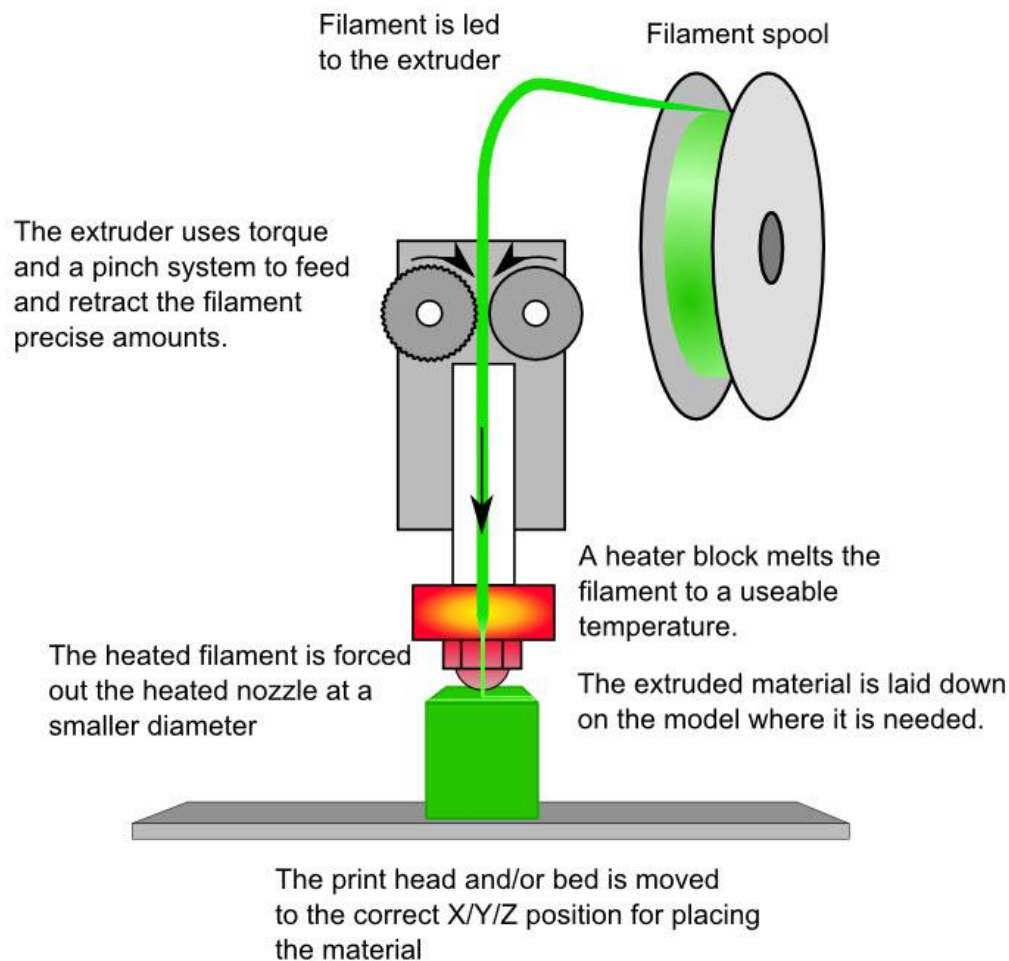
# Материалы для 3D-печати/Методы печати

- 1. Полимеры (пластмассы)/термоэкструзионная печать (FDM)**
- 2. Металлы/селективное лазерное спекание (плавление) (SLS – selective laser sintering, SLM - ... melting)**
- 3. Керамика/непрямые методы: порошковая 3D-печать (3DP), экструзия (робокастинг), стереолитография**

A. Zocca, P. Colombo, C. M. Gomes, J. Günster. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 [7] 1983–2001 (2015)

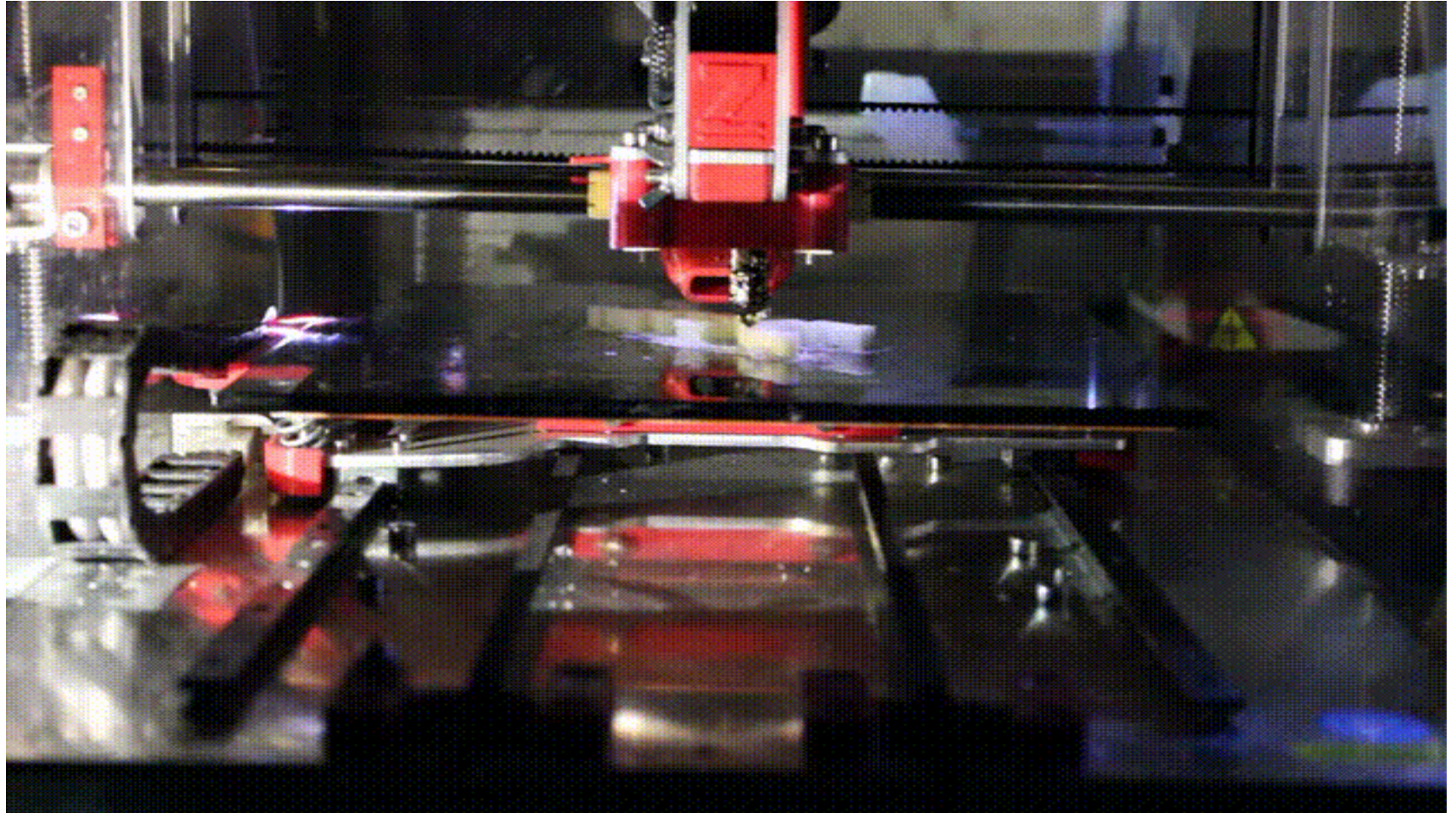
# Термоэкструзионная 3D-печать

## Fused Deposition Modeling (FDM™, FFF, ...)

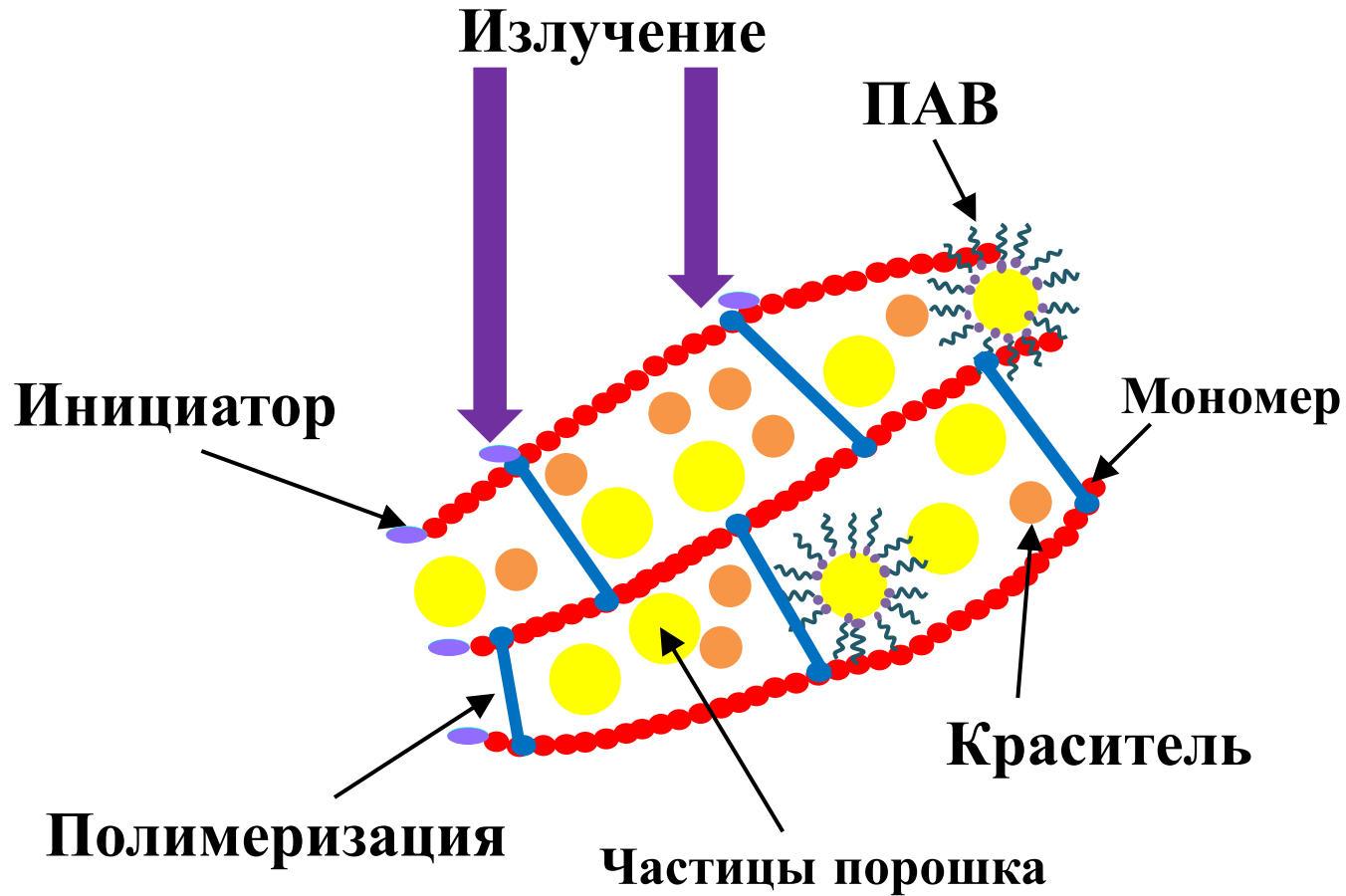


Scott Crump, Apparatus and method for creating three-dimensional objects // *US 5121329 A, 1989*

# Термоэкструзионная 3D-печать принтер ZMorph



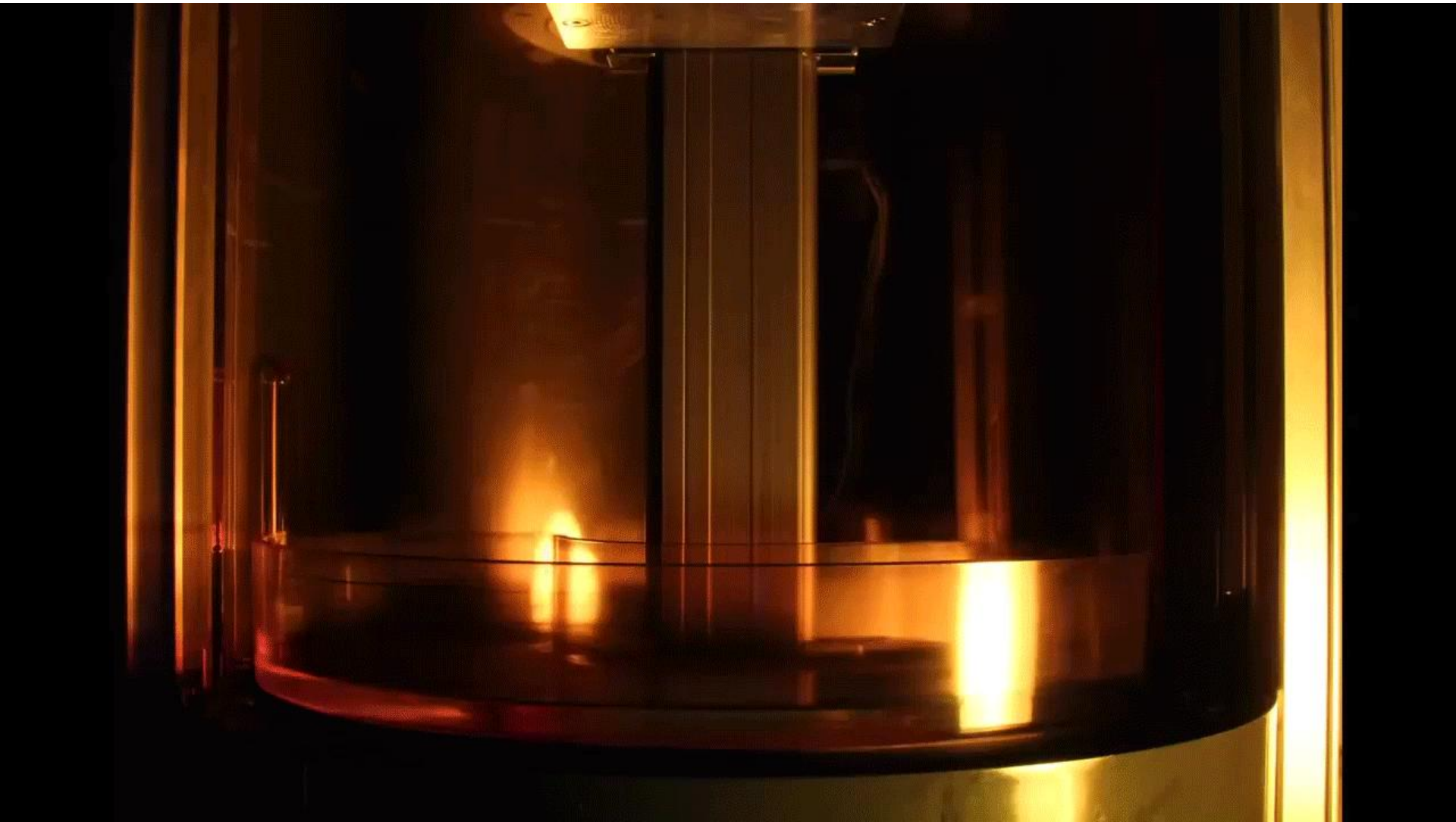
# Стереолитография





# Стереолитография

принтер EMBER (Autodesk)



# Термоэкструзионная печать (FDM) vs стереолитографии (DLP)



**FDM**

**DLP**

# Биоматериалы для костной пластики

**Биоматериал** – неживой материал, используемый в медицинских устройствах для взаимодействия с биологическими системами

European Society for Biomaterials Consensus Conference (1986)

**Костная пластика** (греч. plastike ваяние, формирование; синоним **остеопластика**) трансплантация **костной** ткани с целью замещения дефектов кости, фиксации фрагментов костей и биологической стимуляции регенерации **костной** ткани.

**Биокерамика** – керамика, используемая в качестве **остеопластического (био)материала**

# Подходы к замене тканей и органов

- Материал замещает ткань(орган)
- Материал восстанавливает ткань(орган) –  
регенерационный подход

# Отклик окружающей ткани на имплантат

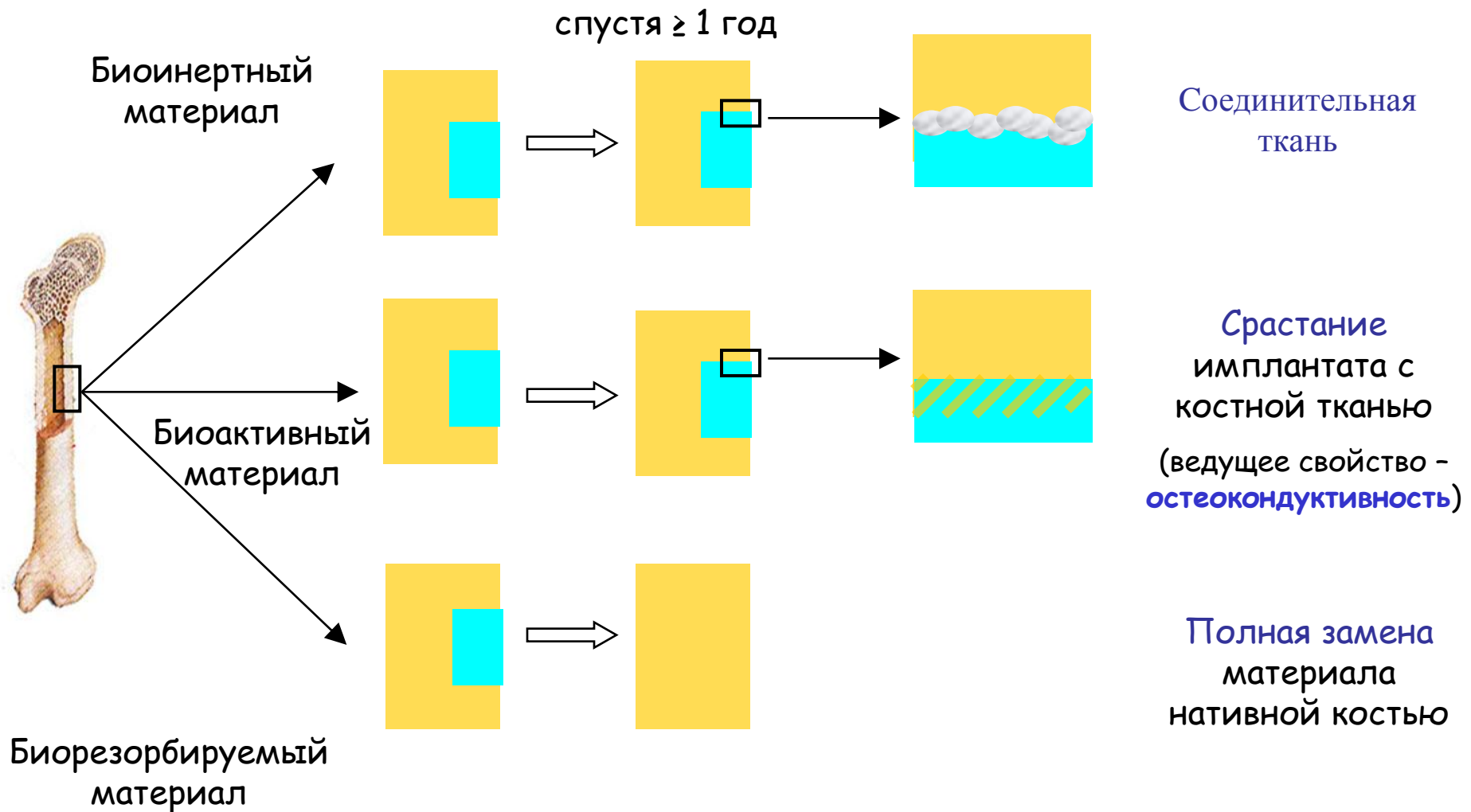
**Токсичные материалы** – гибель окружающих тканей  
(металлы)

**Биоинертные материалы** – формирование фибриллярной  
ткани ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ )

**Биоактивные материалы** – срастание с костью  
( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  - гидроксиапатит)

**Биорезорбируемые** – растворяются и замещаются растущей  
костной тканью ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  - трикальцийфосфат, биостекло)

# Типы остеоинтеграции имплантата (биосовместимые материалы)



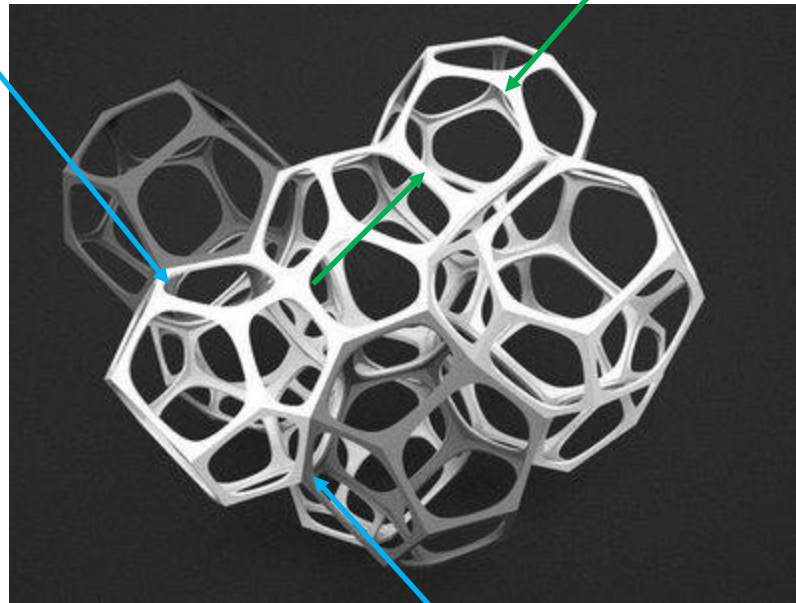
# Требования к биокерамике

1. Биоактивность/биорезорбируемость – **состав** (фосфаты кальция)
2. Остеокондуктивность – **пористость** (не менее 60%)
3. Достаточная **прочность** (не менее 1 МПа, для дополнительной обработки и манипуляций при операции)

## Остеокондуктивные свойства (связные макропоры)

Размер пор > 100 мкм

Размер «окна» между порами > 50 мкм



Топология структуры (тип многогранников и их соединения) определяет: а) **механические свойства**,  
б) **проницаемость**



# Проницаемость: закон Дарси

$$Q = -k \frac{\Delta P}{\eta} \frac{A}{L}$$

Разность давлений, Н/мм<sup>2</sup> →  $\Delta P$

Площадь поперечного сечения, мм<sup>2</sup> →  $A$

Расход жидкости, мм<sup>3</sup>/с →  $Q$

Проницаемость структуры, мм<sup>2</sup> →  $k$

вязкость воды, 0.001 Н·с/мм<sup>2</sup> (комн. темп.) →  $\eta$

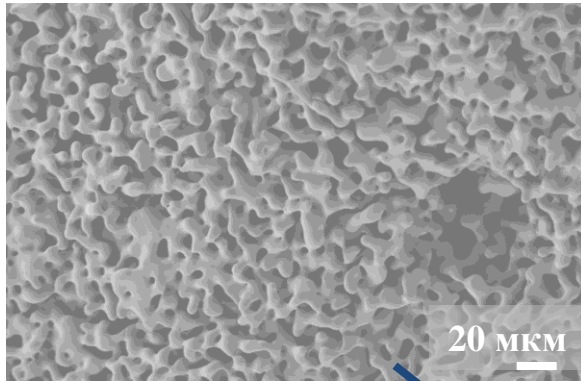
Высота структуры, мм →  $L$

1 дарси =  $10^{-6}$  мм<sup>2</sup>

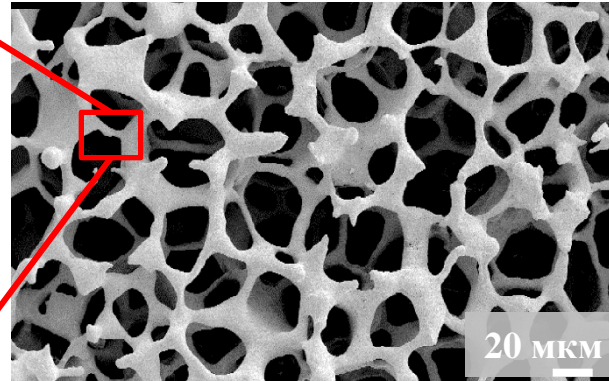
трубчатая кость – 0.01 дарси; губчатая кость – 1000 дарси

# Остеокондуктивность

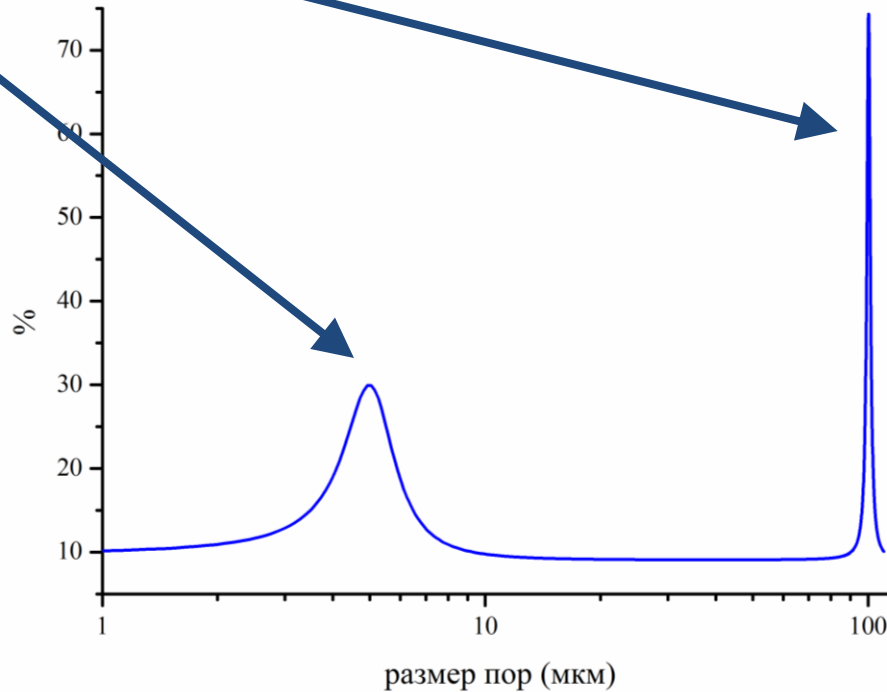
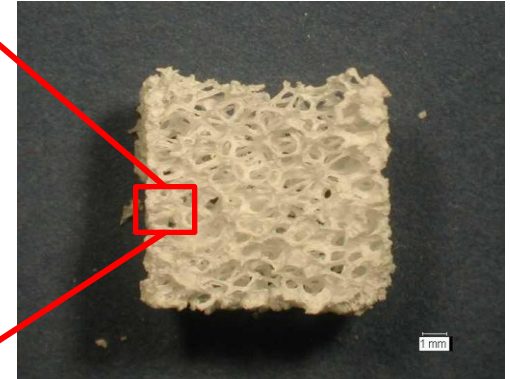
## II мода



## I мода



## Макропористая керамика

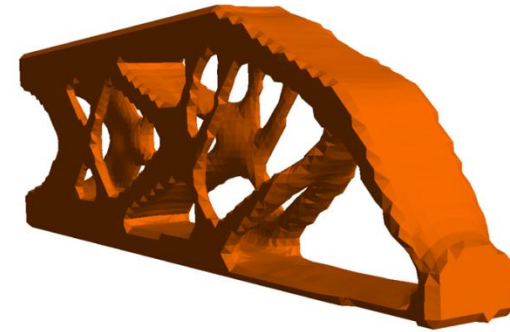
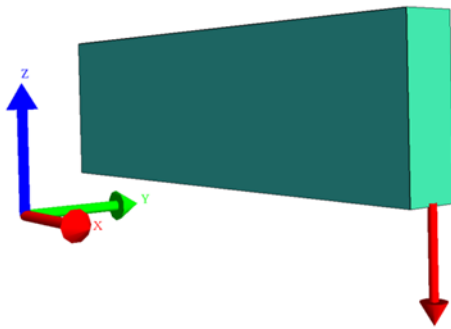


**Бимодальная пористость:**

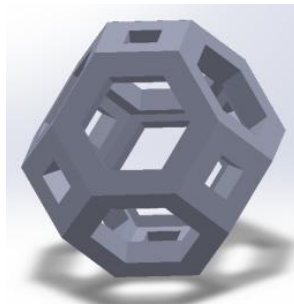
**I мода - размер пор  $> 100\mu\text{m}$  – для лучшей остеокондуктивности (проницаемости)**

**II мода – размер пор  $\sim 1\div 10\mu\text{m}$  – для повышения шероховатости поверхности**

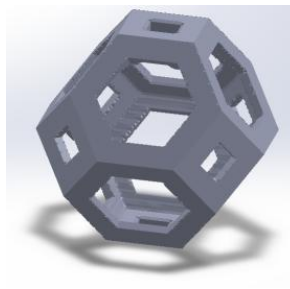
# Создание архитектуры порового пространства: топологическая оптимизация



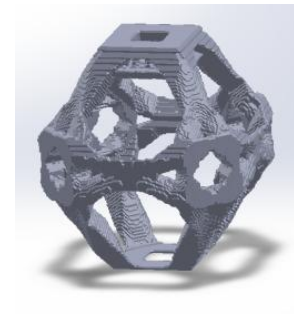
Исходная модель  
(70% пористости)



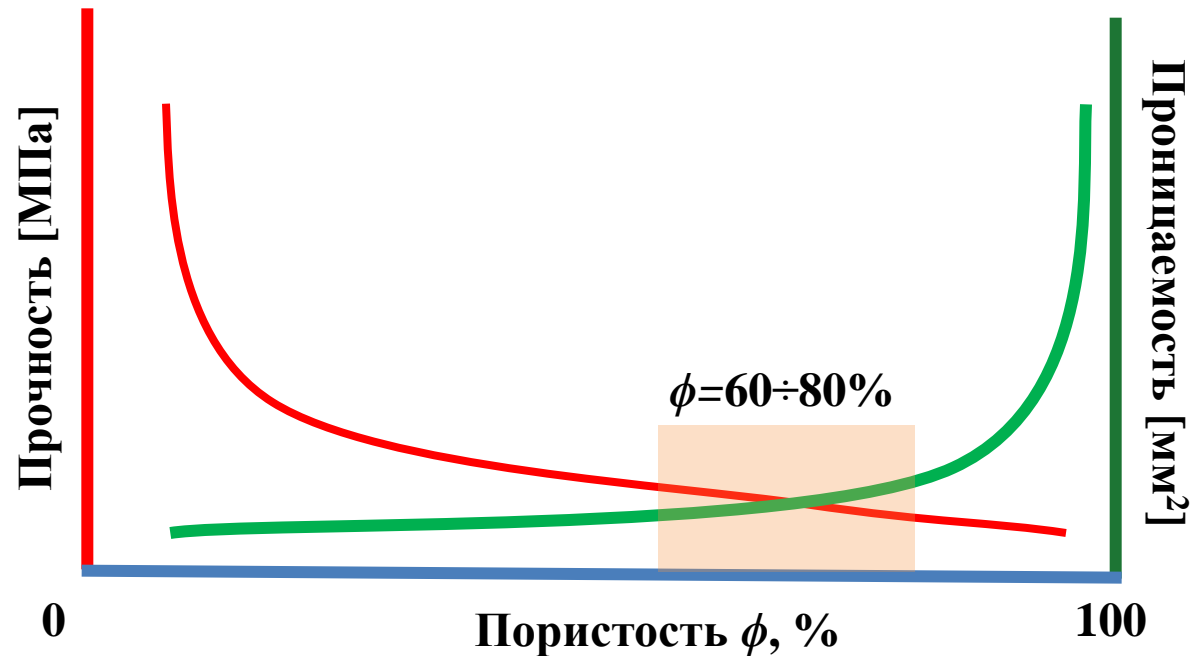
Дополнительные 20%  
пористости  
(общая пористость 90%)  
зафиксированы все  
границы



Дополнительные 20%  
пористости  
(общая пористость 90%)  
зафиксированы  
квадратные грани



# Область компромисса для проведения топологической $P^*E$ -оптимизации



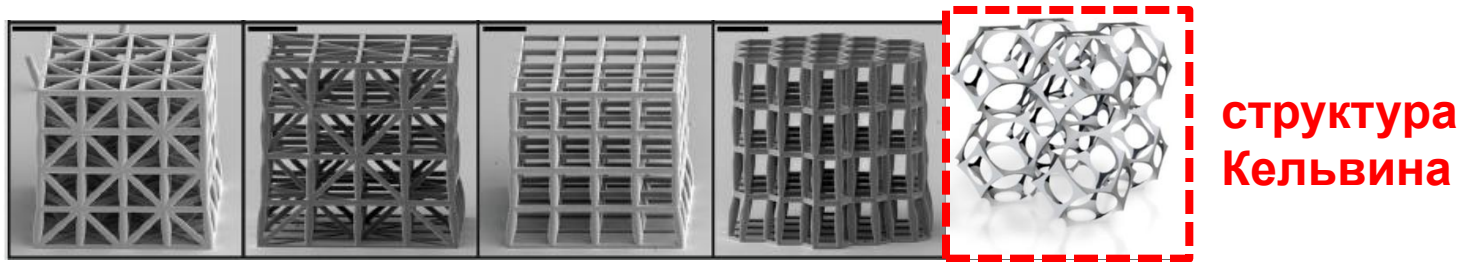
$E$  – упругая задача

$P$  – задача на проницаемость (протекание)

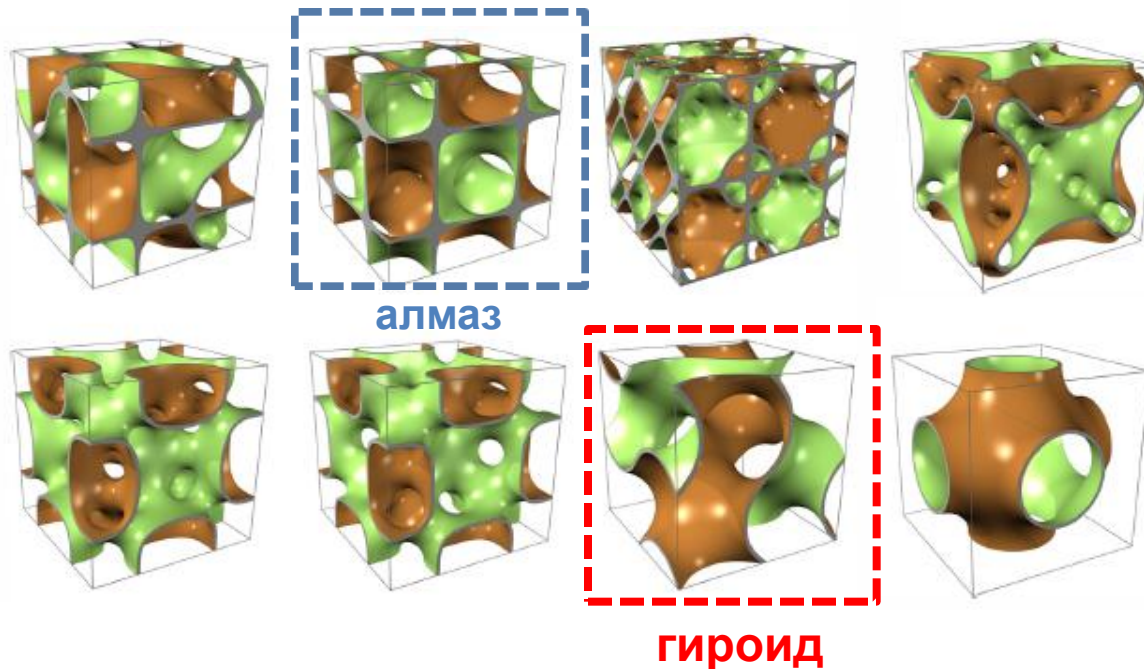
$$E, P: \min_x f(x) | \phi = const$$

# Различная архитектура каркаса

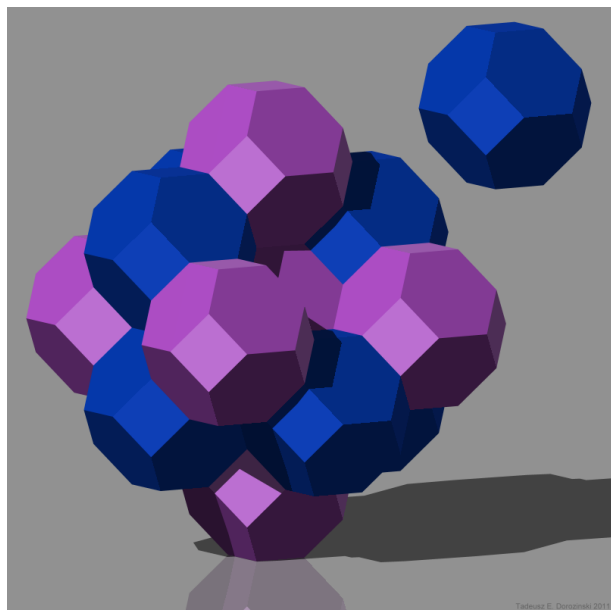
## Решетчатые конструкции



## Трёхмерные периодические минимальные поверхности



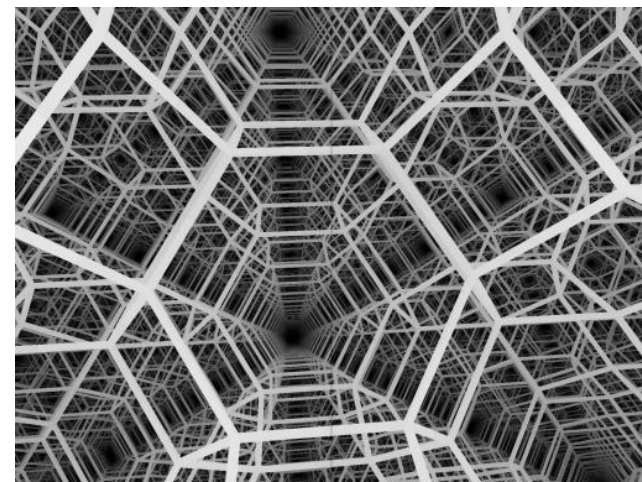
# Структура Кельвина



Плотная упаковка  
усеченных октаэдров



Ретикулированный вид  
структуры

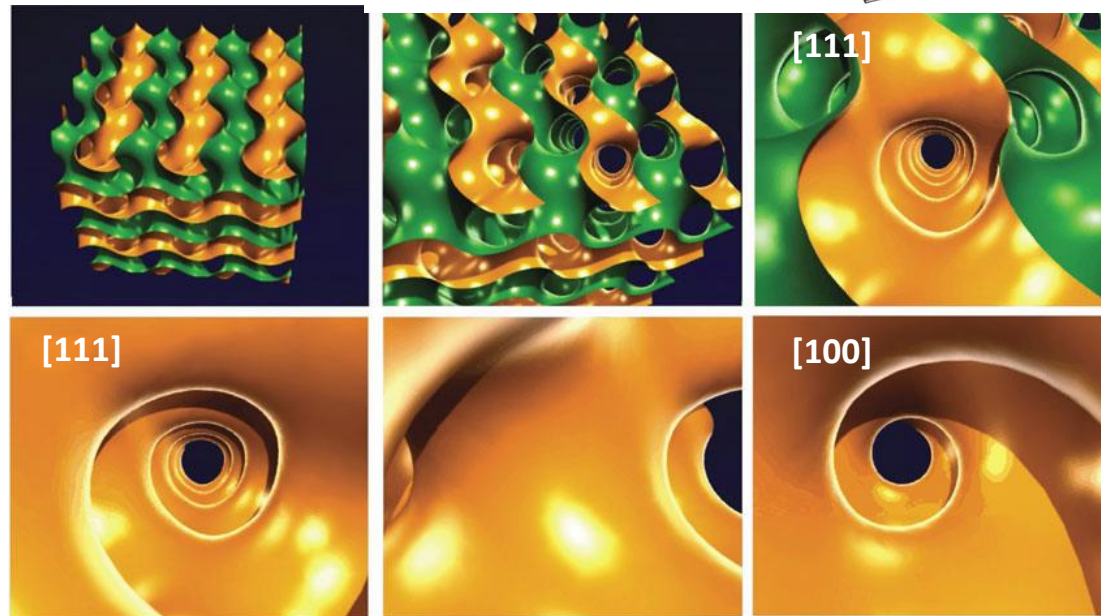
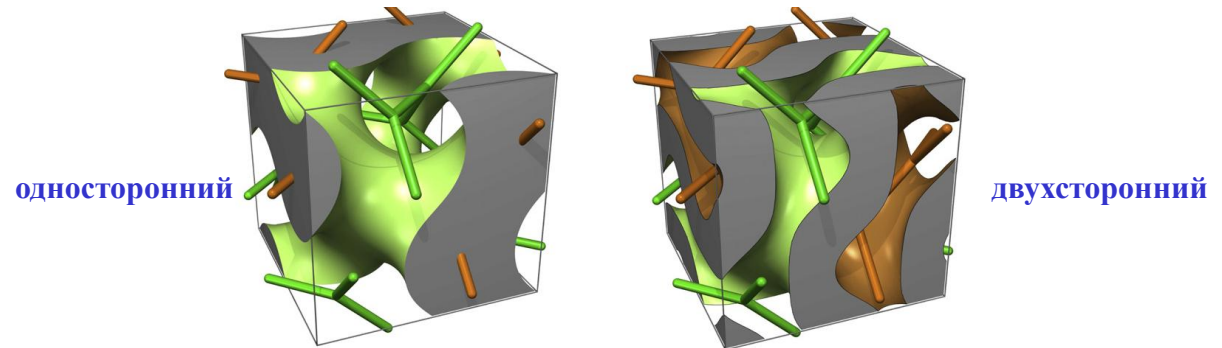


Вид в диагональном  
[111] направлении

## Особенности структуры Кельвина: сквозные каналы пор

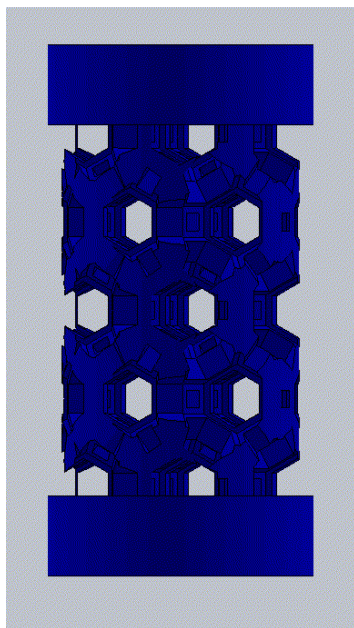
Lord Kelvin (Sir William Thomson) LXIII. On the division of space with minimum partitional area // *Philosophical Magazine Series 5, 1887, Vol. 24, No. 151, 503-514*

# Гироид $\sin x \cdot \cos y + \sin y \cdot \cos z + \sin z \cdot \cos x = t$

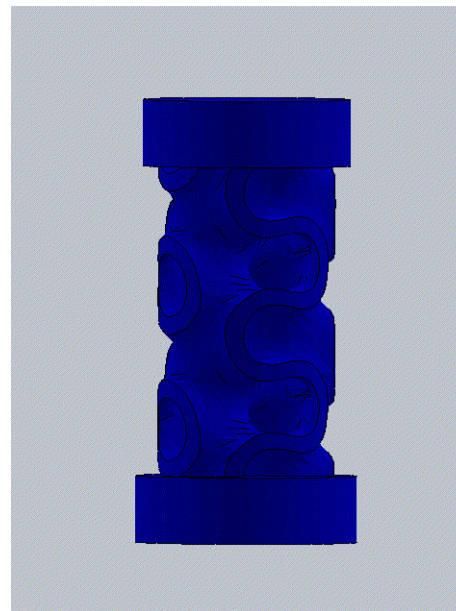


**Особенности структуры гироида: спиралевидное поровое пространство**

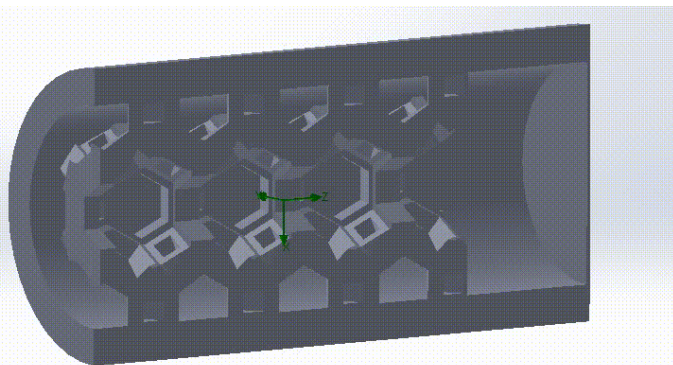
# Моделирование нагружения и протекания жидкости через модели имплантатов (Solid Works)



Кельвин

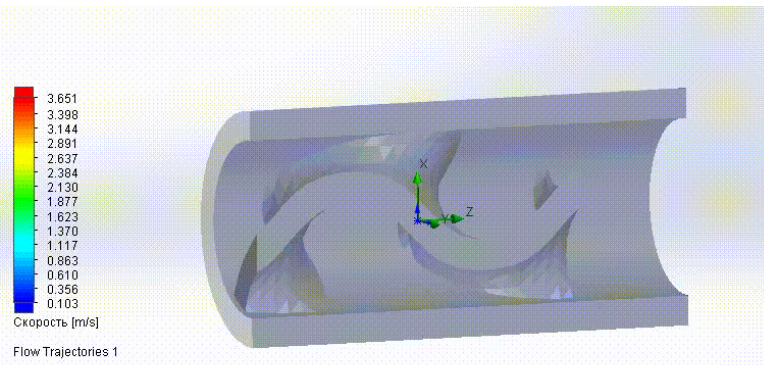


Гироид



2.601  
2.429  
2.256  
2.084  
1.911  
1.739  
1.566  
1.394  
1.221  
1.049  
0.876  
0.704  
0.531  
0.359  
0.186

Скорость [m/s]



3.651  
3.398  
3.144  
2.891  
2.637  
2.384  
2.130  
1.877  
1.623  
1.370  
1.117  
0.863  
0.610  
0.356  
0.103

Скорость [m/s]

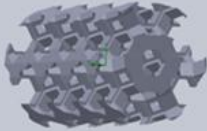
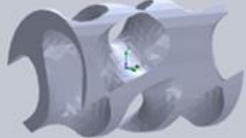
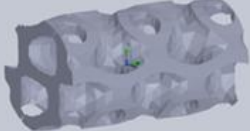
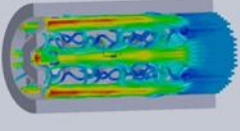
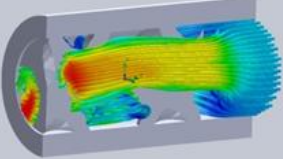
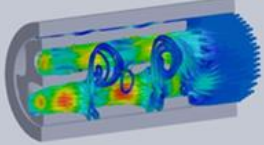
Flow Trajectories 1





# Гидродинамическое моделирование проницаемости и МКЭ-моделирование жесткости имплантатов

(данные для конструкций с долей пор  $\phi=70\%$  и размером пор 750 мкм)

	Кельвин	Гиرويد	Алмаз
Вид цилиндрической модели имплантата (диаметр 3 мм, высота 5 мм)			
Карта линий потока при моделировании протекания воды сквозь имплантат			
Проницаемость $K$ , дарси	694	877	651
Относительная жесткость $E/E_0$	0.048	0.089	0.09

$$Q = -k \frac{\Delta P A}{\eta L}$$

Разность давлений, Н/мм<sup>2</sup> →  $\Delta P$   
 Площадь поперечного сечения, мм<sup>2</sup> →  $A$   
 Скорость потока, мм<sup>3</sup>/с →  $Q$   
 Проницаемость структуры, мм<sup>2</sup> →  $k$   
 вязкость воды, 0.001 Н·с/мм<sup>2</sup> (комн. темп.) →  $\eta$   
 Высота структуры, мм →  $L$

1 дарси =  $10^{-6}$  мм<sup>2</sup>

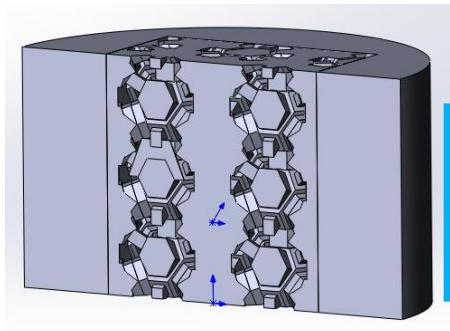
трубчатая кость – 0.01 дарси; губчатая кость – 1000 дарси

# Как сформовать макропористую керамику с упорядоченной архитектурой

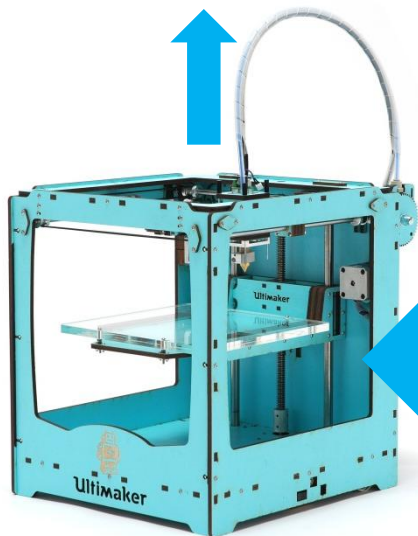
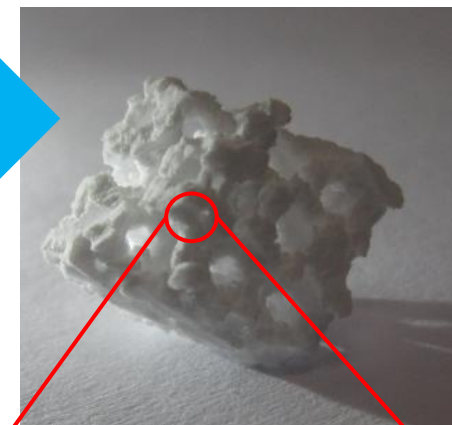
- 1. Литые суспензии фосфатов кальция в пластиковую форму, изготовленную термоэкструзионной или другой 3D-печатью (SLS/SLM, стереолитография)**
- 2. Прямая стереолитография керамической суспензии в светоотверждаемом полимере (SLA, DLP)**

# Термоэкструзионная 3D-печать для получения макропористой керамики на основе « $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ »

Разрешающая способность: 400 мкм



- 1) Наполнение суспензией « $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ »
- 2) Термическая обработка

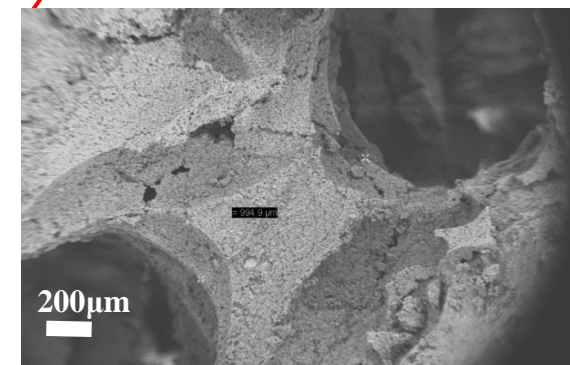


3D-печать  
модели



3D-печать формы

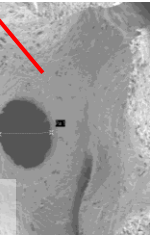
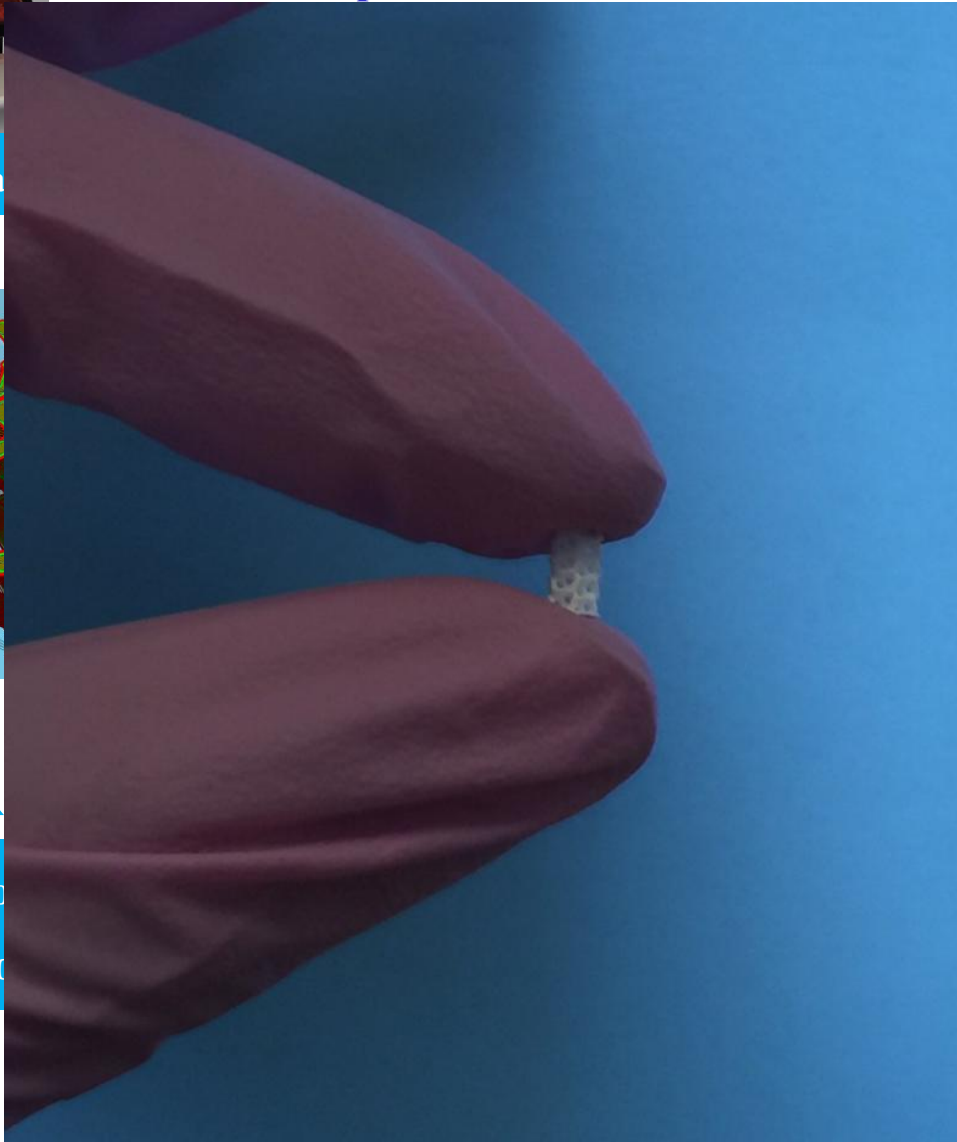
для получения остеокондуктивной керамики  
с любыми топологическими свойствами



# Получение керамических имплантатов на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ с помощью стереолитографии

Разрешение: 50 мкм

3D-печать



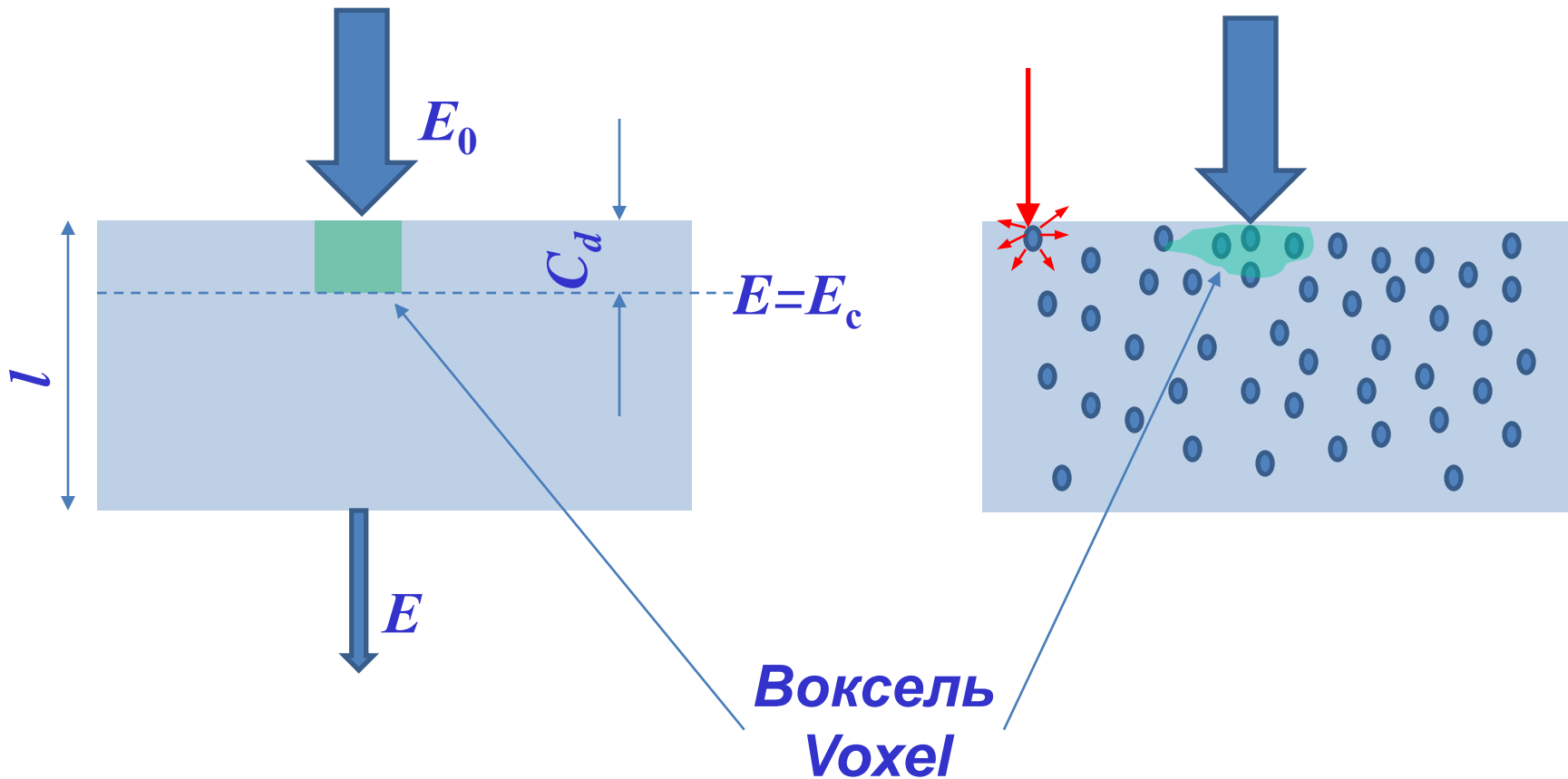
- 1) По
- 2) По

Создание 3D-модели

# От чего зависит разрешение и качество стереолитографической керамики

- 1) От **состава исходной суспензии** фосфат/полимер – доли фосфатного порошка в суспензии, содержание фотоинициатора, содержание красителя, концентрацию растворителя, тип и концентрацию поверхностно-активного вещества,
- 2) **параметров процесса печати** – дозы облучения и толщину полимеризуемого слоя,
- 3) температурно-временных **параметров режима обжига** напечатанных моделей.

# Фотополимеризация

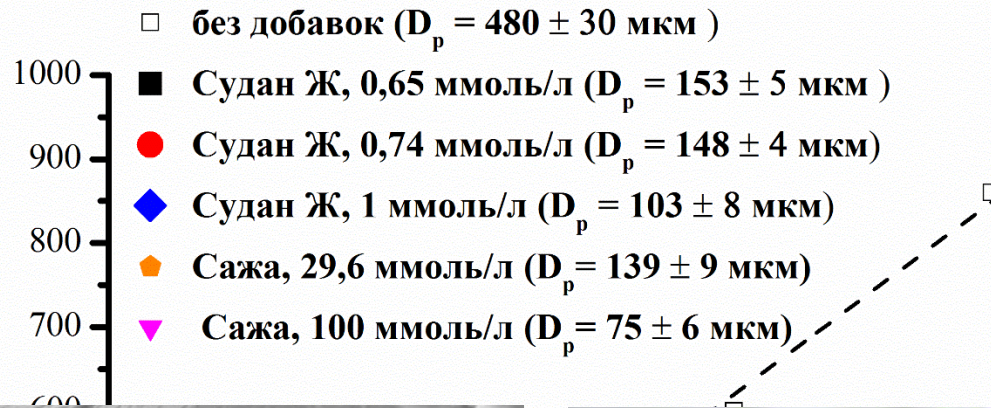


Закон Ламберта-Бэра  $E(l) = E_0 e^{-\alpha l}$

глубина полимеризации  $\rightarrow C_d = D_p \ln \frac{E}{E_c}$   
фоточувствительность суспензии

# «Настройка» суспензии для стереолитографии

## Концентрация красителя



Без использования красителя



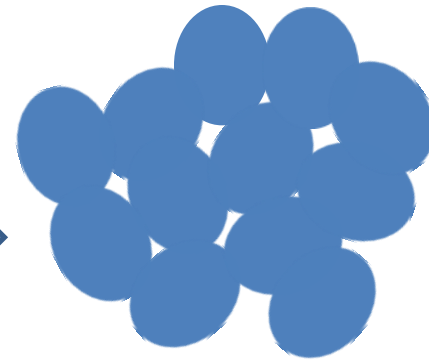
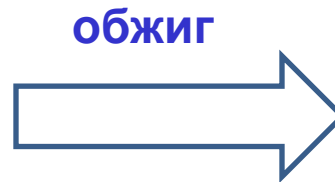
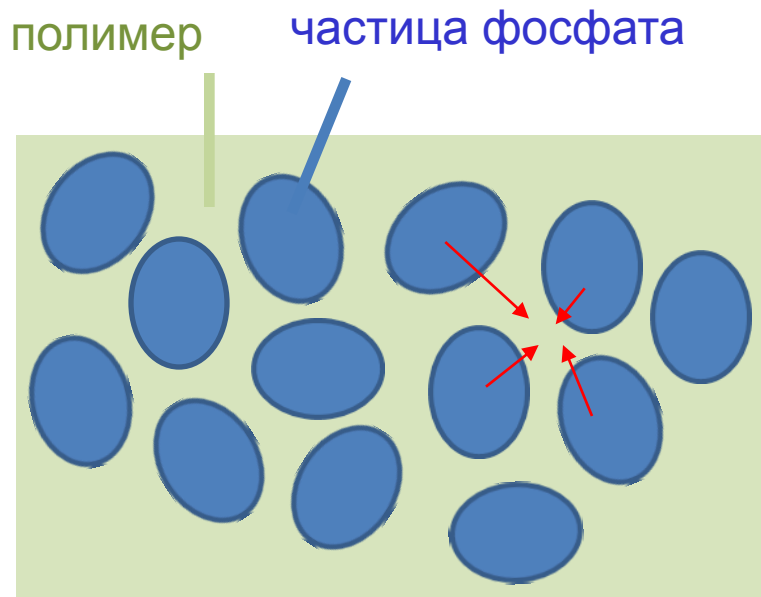
С использованием красителя



**Оптимальная концентрация Судан Ж составляет 0,74 ммоль/л**

Сажа может быть использована в качестве добавки для улучшения разрешения стереолитографии, так и в качестве компонента уменьшающего трение

# Обжиг напечатанной модели



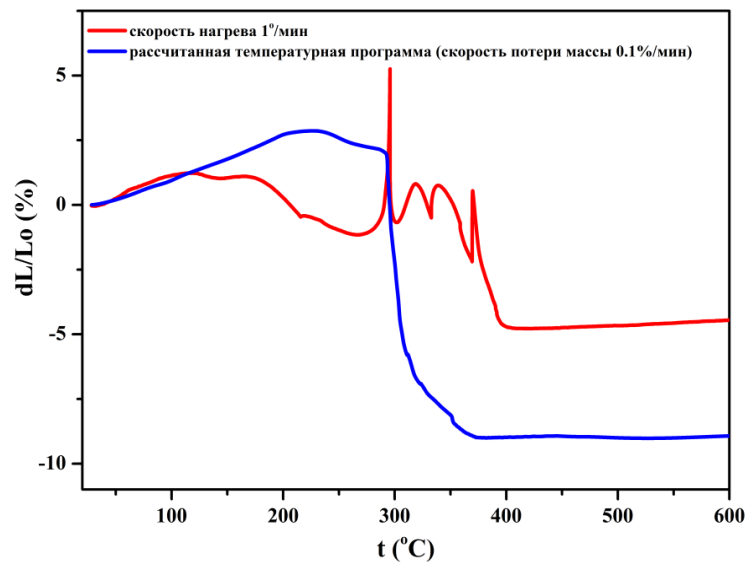
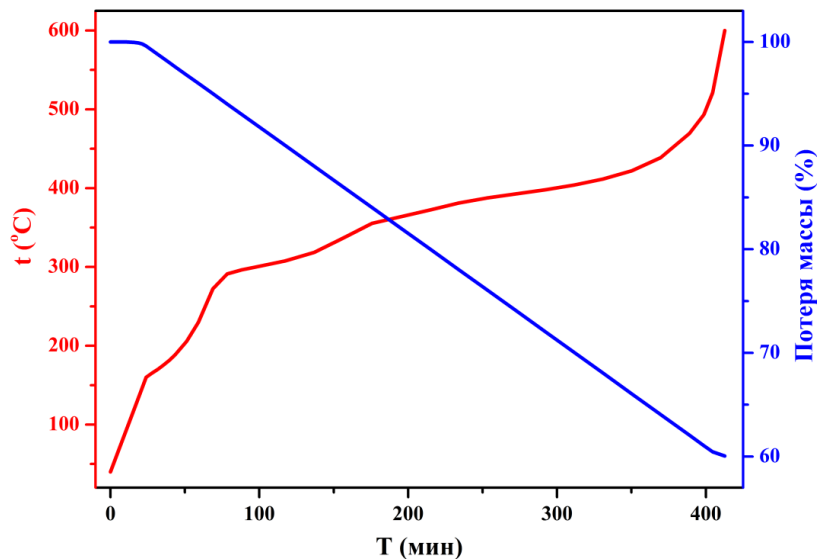
композит полимер/фосфат  
после 3D-печати

керамика

Степень наполнения < 50 об .%



# Режим термообработки отпечатанного композита полимер/ $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$



**Температурная программа** для удаления органических компонентов из композита «полимер/порошок», полученного с помощью метода стереолитографии, с постоянной скоростью 0,1 мас.%/мин

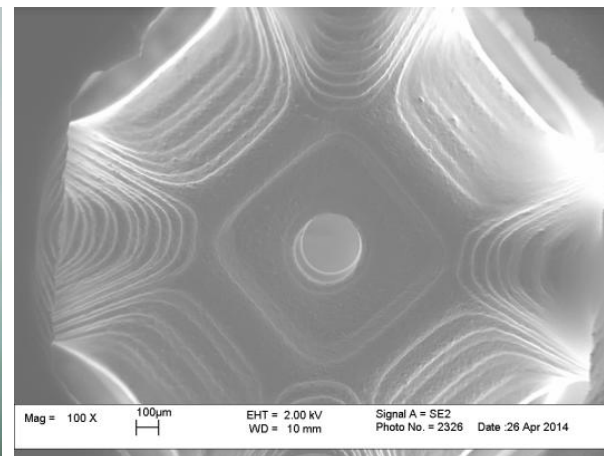
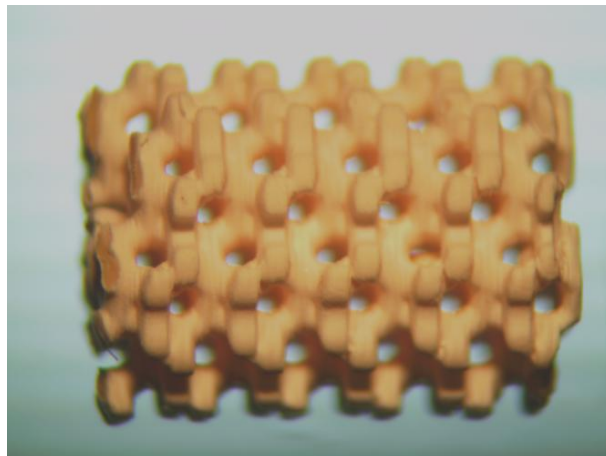
Дилатометрия для композитов «полимер/фосфатный порошок» при разной скорости нагрева: **Линейный нагрев со скоростью 1°/мин.** Разработанная температурная программа

Формально-кинетическое моделирование в виде 6-ти последовательных реакций  $\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha)^n$ ,  $\ln k = \ln A - E/RT$

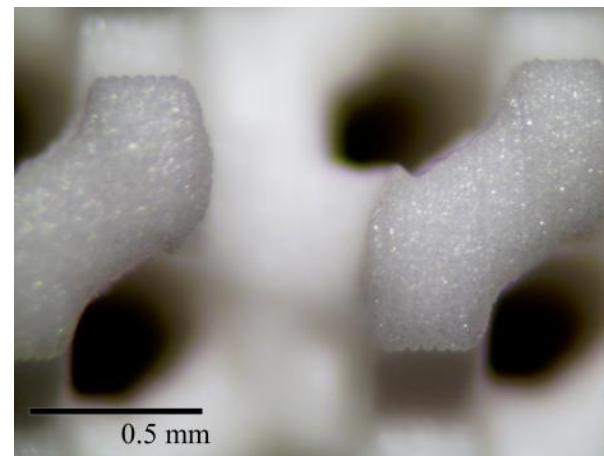
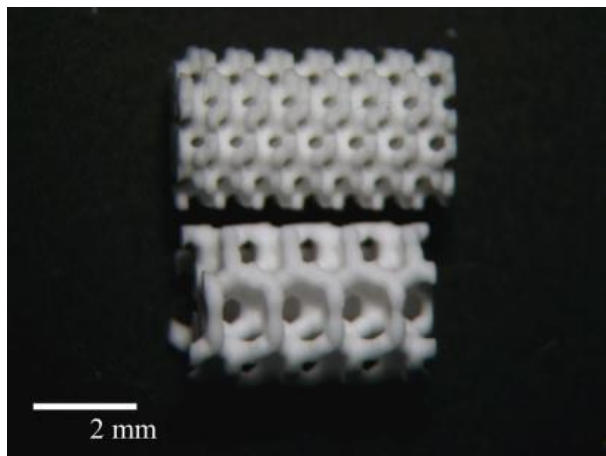
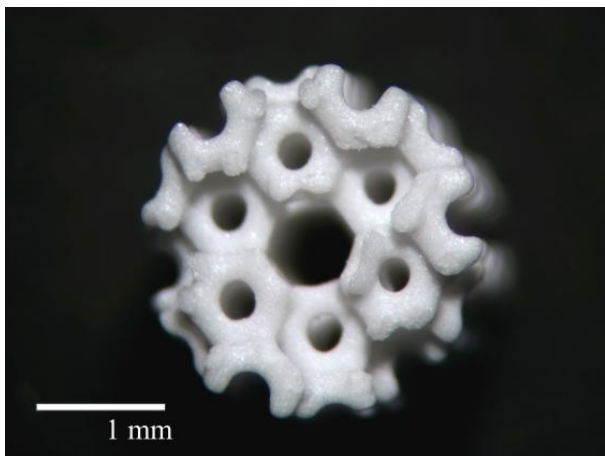
В. И. Пуляев, П. В. Евдокимов, Т. В. Сафронова, Е. С. Климашина, Н. К. Орлов / *Неорганические материалы* (2017), 53, №5, с.534-541

# Имплантаты с архитектурой Кельвина (Ø=3 мм)

## После 3D-печати

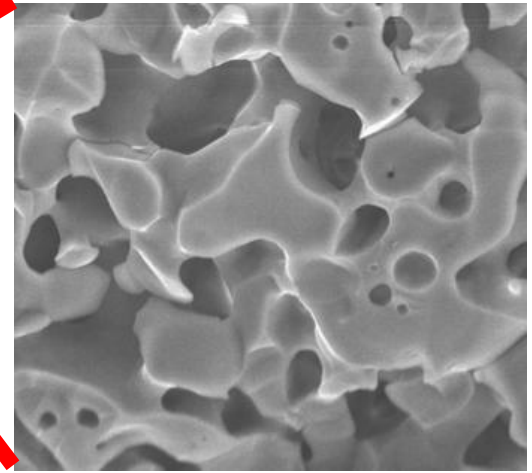
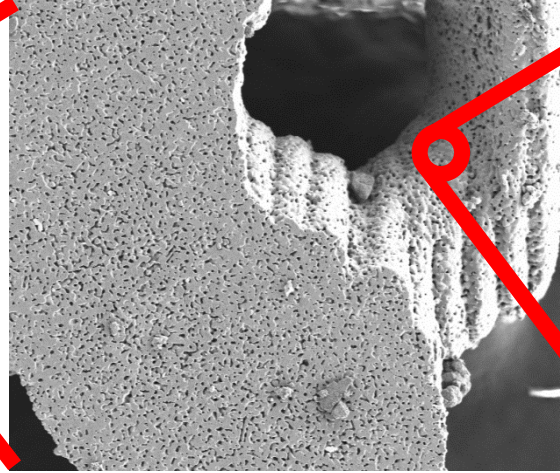
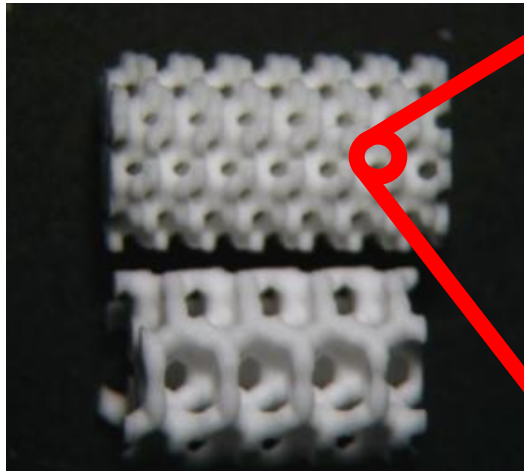


## После термообработки



усадка  $\approx 10\%$

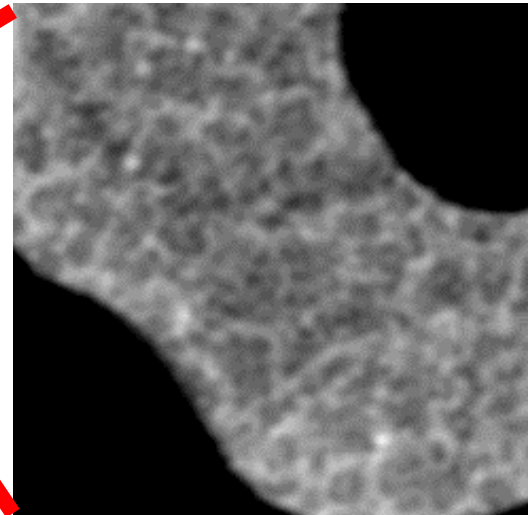
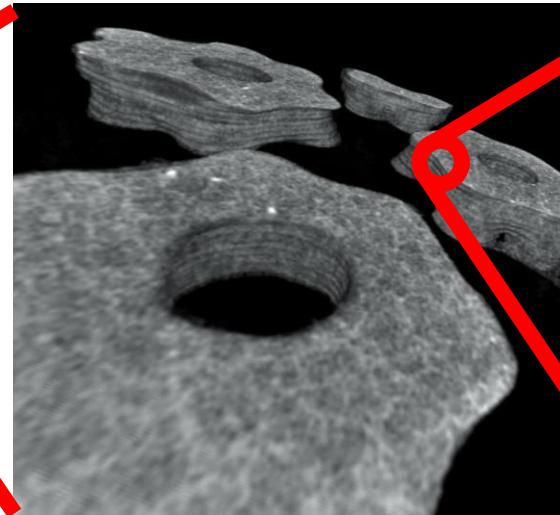
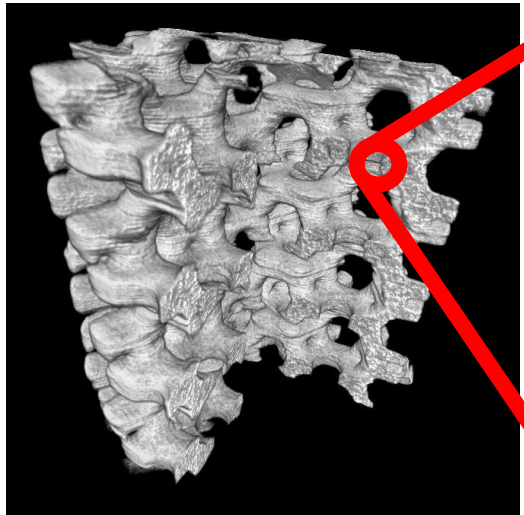
# Пористость керамических материалов на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ с архитектурой Кельвина



$$\Sigma \Phi = 82\%$$

$$\Phi_{I \text{ мода}} = 72\%$$

$$\Phi_{II \text{ мода}} = 10\%$$



# Спасибо за внимание!

Благодарности: Д.С. Ларионову, Н.К. Орлову, А.А. Тихонову, С.А. Курбатовой, П.А. Милькину, М.А. Кузиной и др.

Работы по созданию технологии остеокондуктивной биокерамики поддержаны грантами РФ (№ 14-19-00752) и РФФИ. Результаты, использованные в работе, получены на оборудовании, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета.