

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КОСТНОГО АЛЛОТРАНСПЛАНТАТА ДЛЯ DLP-3D-ПЕЧАТИ

А. Р. Билялов ✉, С. С. Чугунов, И. Ш. Ахатов, А. А. Тихонов, О. Р. Шангина, В. Н. Павлов, К. В. Данилко, М. Ф. Галаутдинов, В. Н. Акбашев

Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия

Использование аллогенного костного материала как керамического наполнителя для DLP-печати позволяет получать индивидуализированные имплантаты сложной формы, совмещающие биомиметичную природу матрицы с преимуществами аддитивных технологий. Целью работы было оценить возможность использования прокаленного порошка кортикального костного аллотрансплантата в составе фотополимеризуемой суспензии для DLP-печати и получения после спекания биокерамики с характеристиками, сопоставимыми с синтетическим гидроксиапатитом. Костный аллотрансплантат подвергали многоэтапной специализированной обработке с полным удалением клеток при сохранении структуры межклеточного матрикса и коллагеновых волокон. Прокаленный медицинский аллотрансплантат измельчали, вводили в фотополимеризуемую матрицу и использовали для DLP-печати образцов, которые затем спекали и анализировали методами рентгеновской дифракции и энергодисперсионной спектроскопии до и после аддитивного производства. Относительная плотность спеченного материала составила 81,5%, прочность на сжатие — 75,8 МПа, прочность на растяжение — 12 МПа, модуль Юнга — 3,08 ГПа и твердость по Виккерсу — 0,55 ГПа, что находится в диапазоне значений для пористого гидроксиапатита. Фазовый и элементный состав образцов после DLP-печати и спекания не претерпевал существенных изменений по сравнению с исходным прокаленным материалом. Прокаленный порошок костного аллотрансплантата пригоден для приготовления фотополимеризуемых суспензий и последующей DLP-печати керамических образцов без ухудшения фазовой и химической стабильности материала. Полученные механические свойства позволяют рассматривать данный аллогенный костный материал в качестве перспективного кандидата для изготовления индивидуализированных имплантатов сложной геометрии.

Ключевые слова: гидроксиапатит, 3D-печать, биокерамика, аллогraft, аллоплант, биомедицинское применение, обжиг, керамика

Финансирование: работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-15-20042.

Вклад авторов: А. Р. Билялов, С. С. Чугунов — планирование исследования, анализ литературы, интерпретация данных, подготовка рукописи; И. Ш. Ахатов — планирование исследования, интерпретация данных, подготовка рукописи; А. А. Тихонов — планирование исследования, анализ литературы, сбор, анализ, интерпретация данных; О. Р. Шангина — планирование исследования, анализ, интерпретация данных; В. Н. Павлов — планирование исследования; К. В. Данилко — планирование исследования, сбор, анализ, интерпретация данных; М. Ф. Галаутдинов — сбор данных; В. Н. Акбашев — анализ литературы.

✉ **Для корреспонденции:** Азат Ринатович Билялов
ул. Ленина, д. 3, г. Уфа, 450008, Россия; azat.bilyalov@gmail.com

Статья получена: 03.11.2025 **Статья принята к печати:** 29.11.2025 **Опубликована онлайн:** 18.12.2025

DOI: 10.24075/vrgmu.2025.068

Авторские права: © 2025 принадлежат авторам. **Лицензиат:** РНИМУ им. Н. И. Пирогова. Статья размещена в открытом доступе и распространяется на условиях лицензии Creative Commons Attribution (CC BY) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

DEVELOPMENT AND ASSESSMENT OF THE BONE ALLOGRAFT-BASED MATERIAL FOR DLP 3D PRINTING

Bilyalov AR ✉, Chugunov SS, Akhatov ISh, Tikhonov AA, Shangina OR, Pavlov VN, Danilko KV, Galautdinov MF, Akbashev VN

Bashkir State Medical University, Ufa, Russia

The use of allogenic bone material as a ceramic filler for DLP printing makes it possible to obtain personalized complex-shaped implants combining the matrix biomimetic nature with the additive technology benefits. The study aimed to assess the possibility of using the calcined cortical bone allograft powder as part of photopolymerizable suspension for DLP printing and producing bioceramics with the characteristics comparable to that of synthetic hydroxyapatite by sintering. The bone allograft was subjected to multi-stage specialized treatment involving complete removal of cells with preservation of the intercellular matrix and collagen fiber structure. The calcined medical allograft was crushed, introduced into a photopolymerizable matrix, and used for DLP printing of the samples that were further sintered and analyzed by X-ray diffraction and energy-dispersive spectroscopy methods before and after additive production. The sintered material specific gravity was 81.5%, compressive strength — 75.8 MPa, tensile strength — 12 MPa, Young's modulus — 3.08 GPa, and Vickers hardness — 0.55 GPa, which was within the range of values for porous hydroxyapatite. After DLP printing and sintering the sample phase and elemental composition did not change considerably compared to the source calcined material. The calcined bone allograft powder is suitable for preparing photopolymerizable suspensions and subsequent DLP printing of ceramic samples without deteriorating the material phase and chemical stability. The resulting mechanical properties make it possible to consider this allogenic bone material as a promising candidate for production of personalized implants with sophisticated geometry.

Keywords: hydroxyapatite, 3D printing, bioceramics, allograft, alloplant, biomedical application, firing, ceramics

Funding: the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-15-20042.

Author contribution: Bilyalov AR, Chugunov SS — study planning, literature review, data interpretation, manuscript writing; Akhatov ISh — study planning, data interpretation, manuscript writing; Tikhonov AA — study planning, literature review, data acquisition, analysis, and interpretation; Shangina OR — study planning, data analysis and interpretation; Pavlov VN — study planning; Danilko KV — study planning, data acquisition, analysis, and interpretation; Galautdinov MF — data acquisition; Akbashev VN — literature review.

✉ **Correspondence should be addressed:** Azat R. Bilyalov
Lenina, 3, Ufa, 450008, Russia; azat.bilyalov@gmail.com

Received: 03.11.2025 **Accepted:** 29.11.2025 **Published online:** 18.12.2025

DOI: 10.24075/brsmu.2025.068

Copyright: © 2025 by the authors. **Licensee:** Pirogov University. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

К 2023 г. ежегодное количество травматолого-ортопедических хирургических операций в России превысило 1,2 млн. Наиболее востребованные методы лечения включают использование ортопедического костного цемента и пластических материалов для лечения травм костей. В сфере ортобиологических процедур наибольшая доля в 2022 г. приходилась на костные трансплантаты и заменители [1].

Аутотрансплантаты широко распространены как эффективные имплантаты для замещения костных дефектов [2], особенно в ортопедических и стоматологических операциях. Полученные от пациента, обычно из подвздошного гребня, аутотрансплантаты обладают высокой биосовместимостью, низким риском отторжения и значительным остеогенным потенциалом [3]. При оценке преимуществ и недостатков аутотрансплантатов аллотрансплантаты оказываются многообещающей альтернативой [4]. Полученные от доноров, часто кадаверных, аллотрансплантаты устраняют необходимость в дополнительной хирургической агрессии, что снижает риск осложнений. Использование аллотрансплантатов кроме того может сократить как хирургическое, так и анестезиологическое время, поскольку необходимость в дополнительном хирургическом вмешательстве устраняется. Кроме того, размер и форму аллотрансплантатов можно изменить под область имплантации задолго до операции на этапе предоперационного планирования.

Однако аллотрансплантаты не лишены недостатков. На практике проблемой при использовании аллотрансплантатов является сложность объемного формирования костных блоков для соответствия размерам костного дефекта [5].

Важность применения технологии DLP-печати керамики в медицине обусловлена возможностью создания сложных по форме и функциональных биосовместимых изделий для имплантатов и реконструктивной хирургии. DLP предлагает высокое разрешение и точность обработки, что критично для изделий из биоинертных или биоактивных керамических материалов. Это позволяет создавать пористые структуры, имитирующие костную ткань, способствующие остеоинтеграции и восстанавливающие биологическую функцию [6].

Традиционные методы производства керамики затруднены из-за сложности обработки и формования, тогда как DLP-печать позволяет добиться сложных геометрических форм без значительных затрат времени и материалов. Современные исследования также отмечают важность оптимизации реологических свойств фотополимерных суспензий для успешной печати и достижения требуемых механических характеристик изделий [7].

Используемые в DLP керамические материалы, такие как гидроксипатит, оксид алюминия и оксид циркония, обладают отличной биосовместимостью и биоинертностью, что снижает риски отторжения и воспалительных реакций у пациентов. Технология позволяет контролировать микроструктуру поверхности, что улучшает сцепление имплантата с тканями [6].

DLP-печать хорошо сочетается с другими методами аддитивного производства и постобработки, что расширяет возможности по созданию multifunctional и композитных материалов для медицины [8].

В данной работе исследуется применимость метода аддитивного производства на основе цифровой обработки света (DLP) к гидроксипатитовому материалу, полученному из кортикальных костей кадаверного костного аллотрансплантата. Насколько нам известно, до

настоящего времени в литературе не было представлено ни одного исследования, специально посвященного аддитивному производству керамических изделий с использованием костных аллогraftов человека.

Материал, используемый в данном исследовании, представляет собой коммерчески доступный медицинский костный аллотрансплантат в форме блоков (аллотрансплантаты для хирургии «Аллоплант»® по ТУ 9398-001-04537642-2011; регистрационное удостоверение на медицинское изделие ФСР 2011/12012; производитель — ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России, Россия). Этот коммерческий материал широко используют в медицинской практике, и ежегодно в медицинских клиниках проводится более 2000 ортопедических операций.

Исследование инициировано в ответ на запросы практикующих хирургов о разработке передовых технологий формирования аллотрансплантатов. Основная цель применения данного аллотрансплантатного материала в технологии 3D-печати заключается в достижении высокой точности геометрических параметров с отклонениями в пределах сотен микрон, что позволяет адаптировать изделия к неправильной форме костных дефектов при сохранении высоких биомедицинских свойств.

Цель исследования — оценить применимость технологии аддитивного производства на основе цифровой обработки света (DLP) для формирования высокоточных по геометрии имплантатов сложной формы из материала на основе костного аллогraftа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Обработка аллотрансплантационного материала и приготовление фотополимеризующейся суспензии

Кадаверный костный материал проходит ряд процедур химической обработки и радиационной стерилизации для устранения иммуногенных компонентов и индукции лизиса мембранных тканей, при этом сохраняются коллаген и некоторые элементы аморфного костного матрикса [9]. Схема проведения исследования представлена на рис. 1.

Костные блоки размером 0,5–6 см подвергали прокаливанию в лабораторной печи Kittec CLL15 (Kittec, Германия) при температуре 900 °C в течение 5 ч для устранения органического содержимого. Примерно 15% прокаленных блоков имели желтоватые и сероватые отложения на поверхности. Как чистые прокаленные блоки, так и блоки с отложениями анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6390LV (JEOL, Япония), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EX-230 BU).

После прокалывания материал аллотрансплантата подвергали двухэтапной процедуре измельчения с использованием циркониевых измельчительных стаканов и циркониевых шаров в шаровой мельнице Retsch PM400 (Retsch, Германия). Целью первого этапа было измельчить блоки аллотрансплантата в порошок миллиметрового размера. Второй этап был направлен на измельчение до размера частиц 1–5 мкм. Такое измельчение включало мокрое измельчение в изопропанол (ИПА). Затем измельченный материал сушили в сушильной печи Binder ED56 (Binder GmbH, Германия) при 115 °C в течение 2 ч для удаления остатков ИПА.

После первого этапа измельчения была получена фракция порошка с использованием лабораторных сит с размером ячеек 400 мкм и 315 мкм. «Образец А» состоял из фракции

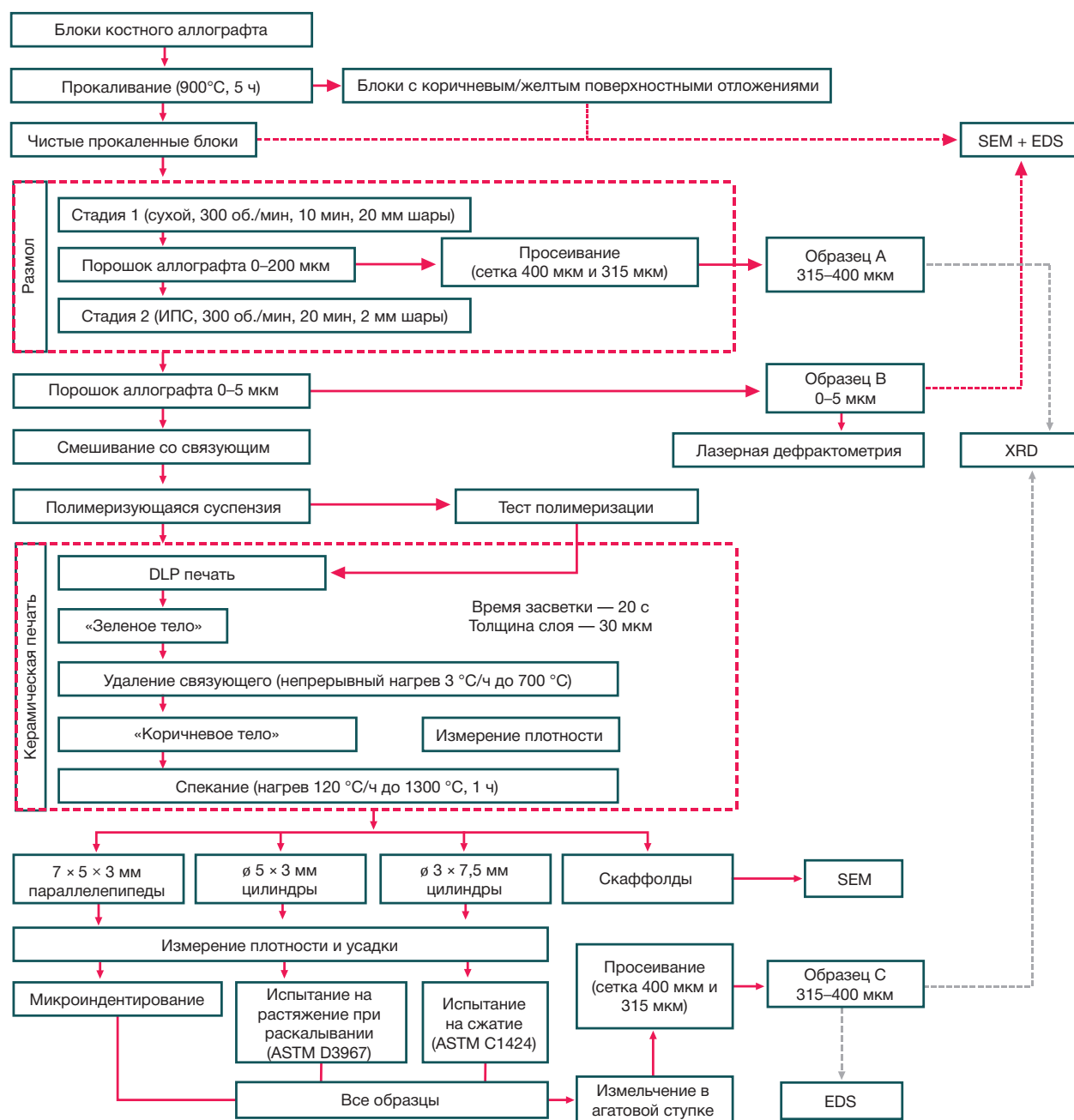


Рис. 1. Схема проведения исследования

порошка в диапазоне от 315 до 400 мкм. После второго этапа измельчения из полученного порошка был собран «образец В».

Порошок аллотрансплантата микронного размера смешивали с диспергатором Dysperbyk-180 (BYK GmbH, Германия) в массовой концентрации 2% в шаровой мельнице Retsch PM400 с использованием 8-миллиметровых циркониевых шаров со скоростью 200 об./мин в течение 1 ч. Для создания фотополимеризующейся суспензии органическое связующее вещество CB2-DLP-GM/2 (ООО «ВундерТех», Россия) смешивали с красителем E104 в массовой концентрации 0,24% и затем добавляли к диспергированному порошку аллотрансплантата для достижения загрузки порошка в массовой концентрации 68,9%, что соответствовало объемной концентрации 42,6%. Включение красителя было предназначено для минимизации рассеяния света керамическими частицами в процессе 3D-печати. Наконец, суспензию

гомогенизировали в шаровой мельнице Retsch PM400 с использованием циркониевых шаров диаметром 20 мм при скорости 200 об./мин в течение 5 ч.

Испытания фотополимеризующейся суспензии и операций 3D-печати

Все исследования с применением фотополимеризующейся суспензии проводили с использованием 3D-принтера Creality Mage Pro 8K DLP (Creality, Китай).

Первоначально оценивали эффективность полимеризации суспензии. Квадратные объекты размером 1 × 1 см полимеризовались при различной энергии света 0,12, 0,2, 0,24, 0,8 и 16 Дж/см², что соответствовало времени экспозиции 15, 25, 30, 100 и 2000 с соответственно. В каждом случае слой суспензии толщиной 2 мм помещали в ванну принтера, и эксперимент повторялся четыре раза. После полимеризации толщину полимеризованного

слоя измеряли с помощью толщиномера Interapid (Schut, Швейцария) с точностью 0,001 мм. Эта оценка дала два важных результата: а) подтверждение пригодности суспензии на основе аллотрансплантата для печати на основе DLP; б) установление связи между энергией света и глубиной полимеризации.

На основании этой зависимости были определены оптимальные параметры 3D-печати, а именно время экспозиции 20 с и толщина слоя 30 мкм. Процесс 3D-печати проводили в две серии. Первая серия — изготовление цилиндров с размерами 3 × 7,5 мм для проведения механических испытаний на сжатие (ASTM C1424) [10] и рентгеновскую дифракцию (ISO 10993-14) [11], и параллелепипеды размером 7 × 5 × 3 мм для измерения плотности, усадки при спекании, пористости, твердости по Виккерсу (ISO 10993-14).

Вторая серия — оценка возможности печати сложной керамической структуры в виде сетки или скаффолда. После 3D-печати все объекты были подвергнуты термическому удалению связующего в печи Kirtes CLL15, путем нагревания до 700 °C со скоростью 3 °C в час в воздушной атмосфере. Измерения размеров объектов проводили с помощью цифрового штангенциркуля Torex 31C628 (Group Torex, Польша) с точностью 0,02 мм, в то время как измерения массы были проведены с помощью лабораторных весов AND HR250-AZG (AD Company, Япония) с точностью 0,001 г. Эти измерения позволили достаточно точно оценить плотность и пористость образцов на этапе неспеченного изделия (сырца).

Образцы после удаления связующего (дебаундинга) показали пористость 58% и были охарактеризованы как рыхло-консолидированные и механически слабые. Они спекались в печи Kirtes CLL15 в воздушной атмосфере при температуре 1300 °C при скорости нагрева 120 °C в час с последующей выдержкой 1 ч.

После завершения испытаний физико-механических характеристик спеченного аллотрансплантатного материала предварительно раздробленные образцы, цилиндры и параллелепипеды, измельчали в агатовой ступке и просеивали для получения порошкообразной фракции 315–400 мкм. Из полученного порошка отбирали «образец С».

Лабораторная оценка свойств материалов

Оценка неспеченного аллотрансплантатного материала

Энергодисперсионную спектроскопию использовали для оценки химического состава прокаленных аллотрансплантатных блоков, в частности, на чистых участках, а также на сероватых и желтоватых поверхностных отложениях. Этот метод также применяли к «Образцу В» для оценки химического состава целевого порошкообразного материала, предназначенного для операций 3D-печати. Ожидалось, что состав «Образца В» будет отражать эффекты процессов прокалики и измельчения, включая потенциальную механическую активацию или деградацию химических соединений. Порошкообразный образец был равномерно распределен по площади 1 × 1 см держателя образца в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) и исследован в восьми различных местах с использованием напряжения 20 кВ и времени экспозиции 120 с.

Распределение размеров частиц «Образца В» оценивали с помощью лазерного дифрактометра Fritsch Analysette 22 NanoTec (Fritsch GmbH, Идар-Оберштайн, Германия), чтобы убедиться, что большинство частиц

порошка имеют размер менее 10 мкм, в соответствии с требованиями процесса цифровой обработки света (DLP).

Оценка физико-механических свойств аддитивно изготовленного спеченного аллотрансплантатного материала

Плотность и пористость зеленых, отоженных и спеченных объектов рассчитывали на основе их измеренных размеров и массы. Измерения проводили для каждого объекта индивидуально. Размеры измеряли с помощью цифрового штангенциркуля Torex 31C628, а массу определяли с помощью весов AND HR250-AZG. Расчеты относительной плотности основывались на теоретической плотности гидроксиапатита, которая составляет 3,16 г/см³.

Коэффициенты усадки в результате термического спекания были рассчитаны путем анализа изменений размеров между зеленым и спеченным состояниями объектов. Важно отметить, что из-за анизотропной природы 3D-печати коэффициенты усадки различались в направлениях X, Y и Z.

Твердость объектов в форме параллелепипеда оценивали с помощью аналитической установки Nanovea PB1000 (Nanovea, США), оснащенной микроиндентором Виккерса. Испытания на сжатие и растяжение при раскалывании проводили с использованием двухколонной испытательной системы Instron 5969 (Instron, США). Испытания на сжатие соответствовали стандартам ASTM C1424, при этом испытываемые образцы представляли собой цилиндры размером 3 × 7,5 мм. Эти образцы были изготовлены в соответствии с главой X2 стандарта испытаний ASTM C1424 [10], но были пропорционально уменьшены в размере на 40%. Эволюция двумерного поля деформации во время нагрузки была записана с помощью системы измерения корреляции цифровых изображений (DIC) Vic-3D (Correlated Solutions Inc., США).

Параметры растяжения спеченного аллотрансплантатного материала были получены из испытаний на растяжение при раскалывании, проведенных в соответствии с ASTM D3967.

Изготовленный аддитивным способом и спеченный скаффолд был исследован на предмет потенциальных структурных артефактов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Helios G4 PFIB ThermoFisher Scientific (ThermoFisher Scientific, США).

Оценка эволюции фазы аллотрансплантата при аддитивных производственных процессах

Исследование фазовой эволюции материала на различных этапах производственного процесса было проведено для образцов А, В и С с использованием камеры Guinier, сопряженной с рентгеновским дифрактометром Huber G670 (Huber Diffractionstechnik GmbH Co. KG, Германия). Порошкообразные образцы наносили на пленку Mylar с помощью ацетона перед переносом для тестирования. Измерения проводили с помощью изогнутого монохроматора Ge (111) и детектора с пластиной изображения с использованием CoK α 1 ($\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$). Оцененный диапазон 2θ составлял от 4° до 100° с угловым шагом 0,01°.

Анализ результатов рентгеновской дифракции (XRD) был выполнен с использованием базы данных ICDD PDF-2 (The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File-2). Результаты XRD для образцов А, В и С были

сравнены для оценки влияния измельчения материала и термической обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценка неспеченного аллотрансплантатного материала

Прокаливание объемных образцов аллотрансплантата удаляет остаточное органическое содержимое и этанол из материала аллотрансплантата, в результате чего получается сухая, хрупкая керамическая матрица. Потеря массы при прокаливании составила 41,9%.

В нашем анализе обработанных объемных образцов аллотрансплантатов примерно 15% костных блоков показали видимые поверхностные отложения. Эти отложения включали желтоватые вещества, богатые цинком, и сероватые материалы, содержащие значительное количество углерода. Некоторые желтоватые отложения также показали следы сероватого материала. Остальные образцы выглядели чистыми и белыми, без видимых признаков отложений.

Анализ химического состава отложений с использованием EDS выявил высокие концентрации цинка, вероятно, в форме желто-коричневых кристаллов гопеита, в желтоватых отложениях (рис. 2). Анализ выявил атомы кальция, фосфора, кислорода, натрия и цинка, которые в совокупности составляли до 82% исследованной площади. Остальные 18% включали аналогичные химические компоненты вместе с дополнительными атомами углерода, возможно, указывающими на ограниченное количество сажи, образующейся при разложении органического вещества.

Значительное количество углерода, вероятно, в виде сажи, было обнаружено в сероватых отложениях. Результаты EDS показали, что в этих сероватых областях отсутствовали обнаруживаемые атомы кальция, а 84% анализируемой области также не содержали фосфора.

Анализ EDS визуально «чистых» кальцинированных образцов аллотрансплантатов выявил наличие атомов кальция, фосфора и кислорода во всех исследованных областях. До 93% этих областей все еще были покрыты тонким слоем углеродных отложений, в то время как 27% содержали атомы натрия (рис. 3). В данных EDS с поверхностей кальцинированных образцов точно определить соотношение Ca/P невозможно, поскольку при термическом разложении органическое вещество, вероятно, диффундировало через пористую структуру неорганического матрикса, вызывая неоднородное распределение элементов на поверхности.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала, что прокаленный аллотрансплантат состоит из плотно упакованных зерен кальций-фосфатной керамики размером 130 нм–2,2 мкм. Зерна имеют округлую морфологию, характерную для спеченной керамики.

После прокаливании органическое содержимое аллотрансплантата разложилось, что повысило хрупкость и упростило измельчение. На первом этапе прокаленную кость измельчили до порошка с частицами менее 1,2 мм, прошедшими через сито 1200 мкм. На втором этапе получен порошок с частицами 0–5 мкм. По данным лазерной дифрактометрии, размер частиц составляет 300 нм–5 мкм, среднее значение — 2,57 мкм. Вторичный пик распределения (5–25 мкм) обусловлен агломератами мелких частиц, что подтверждается СЭМ. Такие агломераты не мешают

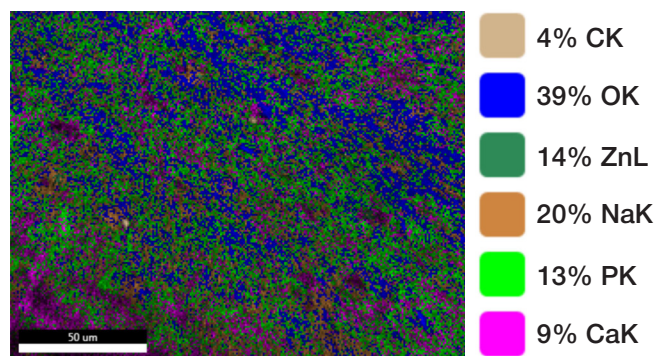


Рис. 2. Результаты анализа EDS окрашенных отложений на поверхности прокаленных аллотрансплантатов: распределение химических элементов по желтоватой области отложения, несколько цветов некоторых соединений соответствуют одному и тому же набору химических компонентов, появляющихся в результатах EDS в разном порядке, например, Ca/P/O/Na/Zn или Ca/P/O/Zn/Na

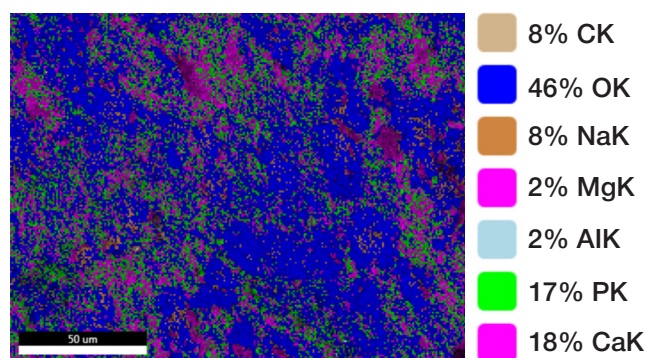


Рис. 3. Результаты EDS-анализа поверхности прокаленного аллотрансплантата, не имеющего идентифицируемых отложений, — распределение химических элементов по площади аллотрансплантата. Несколько цветов некоторых соединений соответствуют одному и тому же набору химических компонентов, появляющихся в результатах EDS в разном порядке, например, Ca/P/O/C или Ca/C/P/O

DLP-процессам, так как разрушаются при приготовлении суспензии.

Оценка физико-механических свойств аддитивно изготовленного спеченного аллотрансплантатного материала

На основе полимеризационных испытаний фотополимеризующейся суспензии установлена зависимость между световой энергией и глубиной полимеризации. По методологии Якобса [12], критическая энергия, необходимая для эффективной полимеризации, составляет $E_c = 3,51 \text{ мДж/см}^2$, что соответствует возможностям используемого 3D-принтера. Минимальное время экспозиции, обеспечивающее полимеризацию, определено в 15 с (толщина слоя 122 мкм), однако такие образцы были мягкими и нестабильными. При экспозиции 20 с получены твердые и прочные «зеленые тела» без дефектов. Объекты простой формы и скаффолды успешно напечатаны методом DLP, очищены от связующего и спечены.

Скаффолд исследовали с помощью СЭМ (рис. 4). Слоистая структура отчетливо видна. Во время термообработки в зонах контакта выступающих структур образовались микротрещины с отверстиями около 10–15 мкм, что указывает на необходимость оптимизации спекания. Внутренние поверхности трещин содержат плотно упакованные зерна размером 5–10 мкм, тогда как исходный порошок имел зерна 0,3–5 мкм, что свидетельствует о перестройке и росте зерен при спекании.

Отсутствие нанопористых пустот в углах сопряженных зерен, характерных для высокотемпературного спекания, является примечательным. В материале отмечены межзеренные микротрещины, которые при отсутствии нанопор могут формировать пористую систему. При относительной плотности 82% ожидаемая пористость 19% согласуется с наблюдениями. Пористость обусловлена межзеренными микротрещинами и крупными пустотами между зерненными скоплениями, что типично для материалов с низкой плотностью.

Уплотнение аллотрансплантата в процессе спекания привело к уменьшению линейных размеров и геометрических особенностей. В среднем линейная усадка аллотрансплантата составила 24%. Такая анизотропная усадка характерна для 3D-печати и может быть связана с неравномерным нанесением исходного сырья как внутри, так и снаружи плоскости формирования слоя.

Результаты EDS, полученные для «образца С», дают представление о соотношении кальция и фосфора (Ca/P), поскольку они охватывают данные как с поверхности, так и с объема материала. Анализ EDS показывает, что основными компонентами спеченного аллотрансплантатного материала являются кальций (Ca), фосфор (P) и кислород (O), а также следовые количества натрия (Na), магния (Mg), стронция (Sr), алюминия (Al) и калия (K).

Соотношение Ca/P варьировалось среди восьми протестированных образцов, в диапазоне от 1,6 до 1,7.

Результаты испытаний на сжатие и растяжение при раскалывании представлены на рис. 5. Прочность на сжатие спеченного аллотрансплантатного материала варьировалась от 50 до 100 МПа, со средним значением 76 МПа. Прочность на растяжение, полученная из испытания на растяжение при раскалывании, варьировалась от 4 до 23 МПа, со средним значением 12 МПа. Кроме того, модуль Юнга оказался между 2,9 и 3,3 ГПа.

Твердость по Виккерсу спеченного аллотрансплантата варьировалась от 0,3 до 0,8 ГПа.

Такое высокое значение локальной твердости может быть связано с включением ZrO_2 , полученным в результате процесса измельчения. За исключением этого выброса, средняя твердость по Виккерсу составила приблизительно 0,6 ГПа.

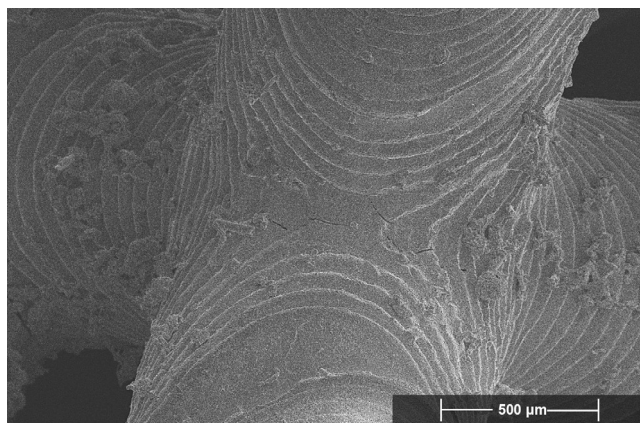


Рис. 4. Напечатанный на 3D-принтере и спеченный скаффолд, изготовленный из аллотрансплантата и имеющий сложную форму. Видны выпуклые и вогнутые участки объекта, слоистая структура; микротрещины в слоистой структуре объекта возникли во время термической обработки

Оценка эволюции фазы аллотрансплантата вследствие помола и аддитивных производственных процессов

Результаты анализа рентгеновской дифракции (XRD) для «образца А», «образца В» и «образца С» близко совпадают с контрольными пиками для карточки «[9-432] Hydroxyapatite» базы ICDD PDF-2. Все протестированные образцы прошли прокалку при 900 °С перед анализом XRD, что отражает эффекты этой обработки. Небольшое количество аморфной фазы было обнаружено в «образце А» и «образце В», на что указывают более широкие пики и небольшие отклонения от базовой линии. Напротив, «образец С» показал более узкие и острые пики, что предполагает снижение содержания аморфной фазы. Кроме того, в «образце С» были идентифицированы новые пики, соответствующие CaO ($2\theta \approx 43^\circ$) и ZrO_2 ($2\theta \approx 34^\circ$). Наличие включений CaO можно объяснить механической активацией и потенциальной деградацией гидроксиапатита и аморфных соединений фосфата кальция. Пики ZrO_2 связаны с включениями диоксида циркония, которые загрязнили материал аллотрансплантата на втором этапе помола.

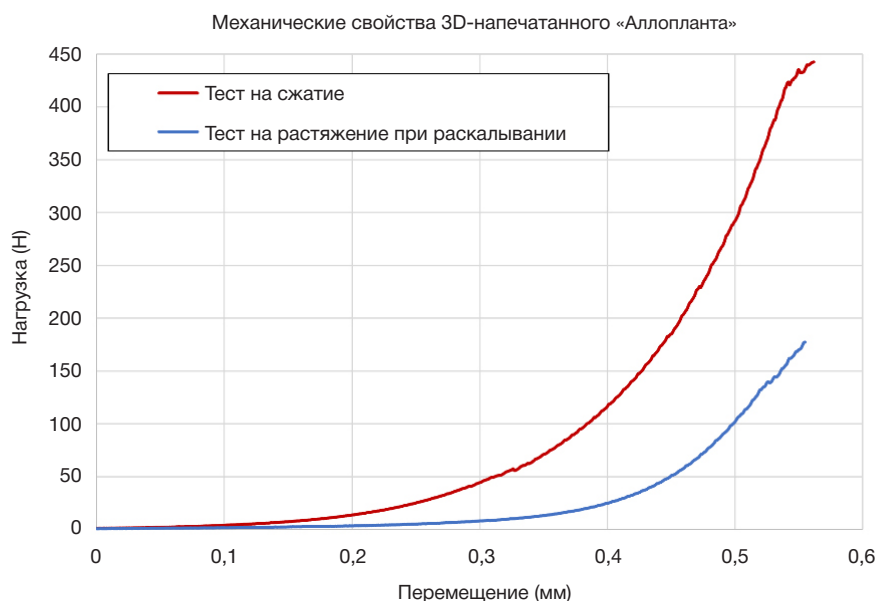


Рис. 5. Механическое поведение материала аллотрансплантата, напечатанного на 3D-принтере и спеченного при 1300 °С, при механическом испытании на сжатие (шесть образцов) и испытании на растяжение при раскалывании (шесть образцов)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Материал аллотрансплантата, полученный из кадаверных кортикальных костей человека, продемонстрировал потенциал для успешного применения в аддитивной процедуре на основе цифровой обработки света (DLP). В научной литературе мы не нашли исследований, посвященных применению костного аллогraftа для 3D-печати. Нами было показано, что материал на основе костного аллотрансплантата может эффективно использоваться с использованием методов аддитивного производства, демонстрируя поведение, аналогичное поведению синтетического гидроксиапатита в процессе 3D-печати.

Оптимизированные для синтетической кальций-фосфатной керамики протоколы печати и термообработки не обеспечили нужных свойств аллотрансплантата из кости. Признаком этого стали трещины в спеченных образцах, вызванные низкой плотностью коричневых тел и неоптимальным спеканием. Повысить плотность можно увеличением загрузки порошка в фотополимеризующейся суспензии. Оптимизация спекания потребует серии параметрических исследований и лабораторного анализа свойств материалов.

Несмотря на то что процесс изготовления образцов из аллотрансплантата, изготовленных аддитивным способом, не был оптимизирован, он позволил получить относительно высокую плотность спекания в микромасштабе, что указывает на потенциал для дальнейших улучшений. Примечательно, что не было пустот в углах сопряженных зерен, а естественные химические включения в структуре материала, такие как натрий (Na), магний (Mg), стронций (Sr), алюминий (Al) и калий (K), были сохранены в количествах, типичных для человеческих костей. Эти факторы свидетельствуют о превосходящих свойствах аллотрансплантата по сравнению с синтетическими альтернативами.

Операции помола способствовали эффективной гомогенизации химического состава аллотрансплантата. Однако из-за низкого коэффициента заполнения порошком в исходном сырье начальная плотность «коричневого тела» была недостаточной, что приводило к ненужным напряжениям и недостаточному уплотнению при термическом спекании. В результате образовывались межзерновые микротрещины и большие межзерновые пустоты, что способствовало пористости спеченного материала в 15,8%. Кристаллы кальций-фосфата в неповрежденной кости представляют собой пластинчатые частицы размером $40 \times 3 \times 7,5$ нм, переплетенные с коллагеновыми волокнами [12]. Отсутствие таких нанопластин в прокаленном образце указывает

на их спекание и превращение в округлые зерна при прокаливании.

Никаких существенных изменений в фазах материала или химического состава не наблюдалось на протяжении всего процесса производства. Коммерческий костный аллотрансплантат человека содержит приблизительно 60–70% минералов и 30–40% органических компонентов по массе [13–15]. Подробный анализ подтвердил кальций-дефицитную природу костного минерала со средним соотношением кальция к фосфору (Ca/P) 1,65. Керамика на основе фосфата кальция резорбируется быстрее при снижении соотношения Ca/P, поэтому ожидается, что биорезорбция для материалов аллотрансплантата будет протекать быстрее, чем для синтетического гидроксиапатита. Это соотношение соответствует ожиданиям для фазы гидроксиапатита с дефицитом кальция, подтвержденным результатами рентгеновской дифракции (XRD) [16]. В одних исследованиях показано, что соотношение Ca/P в человеческой кости в среднем составляет около 1,67 [17], по результатам других работ [18], костный минерал обычно имеет соотношение Ca/P ниже 1,67 из-за дефицита кальция.

Механические свойства спеченного материала имеют решающее значение для определения его общей прочности и твердости, особенно с учетом неоптимизированной микроструктуры материала. Следовательно, улучшения свойств материала могут быть достигнуты путем оптимизации технологий обработки и производства.

ВЫВОДЫ

Материал аллотрансплантата, используемый в этом исследовании, был получен из кадаверной кортикальной костной ткани человека. Этот материал подвергся обжигу и впоследствии был измельчен в порошок микронного размера для создания фотополимеризуемой суспензии и для последующего его использования в процессе аддитивного производства на основе DLP. Результаты подтвердили высокую совместимость материала аллотрансплантата с технологиями аддитивного производства. Полимеризационные испытания и операции 3D-печати продемонстрировали стабильность материала на основе костного аллотрансплантата на каждом этапе процесса аддитивного производства. Необходимы дальнейшие исследования для уточнения характеристик аддитивно изготовленных аллотрансплантатных имплантов и сравнения их с синтетическими аналогами. Это включает оптимизацию этапов подготовки процесса аддитивного производства и оценку их потенциала для регулирования процессов остеоиндукции, остеокондукции и механической стабильности как в условиях *in vitro*, так и *in vivo*.

Литература

1. GlobalData Plc, United States (US) Orthopedic Procedures Count By Segments And Forecast To 2030, GlobalData Plc, John Carpenter House, John Carpenter Street, London, EC4Y 0AN, UK, 2023. Available from: <https://www.globaldata.com/store/report/usa-orthopedic-procedures-analysis/#:~:text=US%20Orthopedic%20Market%20Report%20Overview,US%20was%2018%2C577%2C953%20in%202022>.
2. Rogers GF, Greene AK, Autogenous bone graft: basic science and clinical implications, J Craniofac Surg. 2012; 23: 323–7. Available from: <https://doi.org/10.1097/SCS.0b013e318241dcba>
3. Dutta SR, Passi D, Singh P, Bhuibhar A, Ceramic and non-ceramic hydroxyapatite as a bone graft material: a brief review. Ir J Med Sci. 1971; 184 (2015): 101–06. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11845-014-1199-8>.
4. Yang C, Zhuo W, Li Q, Huang C, Yan H, Jin D, Preliminary outcomes of allograft and hydroxyapatite as substitutes for autograft in anterior cervical discectomy and fusion with self-locking standalone cages. J Orthop Surg. 2021; 16: 123. Available from: <https://doi.org/10.1186/s13018-021-02257-0>.
5. Rasch A, Naujokat H, Wang F, Seekamp A, Fuchs S, Klüter T, Evaluation of bone allograft processing methods: Impact on decellularization efficacy, biocompatibility and mesenchymal stem cell functionality. PLOS ONE. 2019; 14: e0218404. Available from: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0218404>.

6. Buj-Corral I, Tejo-Otero A. 3D Printing of Bioinert Oxide Ceramics for Medical Applications. *J Funct Biomater*. 2022; 13 (3): 155. DOI: 10.3390/jfb13030155. PMID: 36135590; PMCID: PMC9505679. Available from: <https://doi.org/10.3390/jfb13030155>.
7. Thakur N, Carretta M, Komissarenko D, Blugan G. Advancements in DLP 3D printing: High strength alumina toughened zirconia ceramics for biomedical applications. *Open Ceramics*. 2024; 18: 100601. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100601>.
8. Sadaf Bashir Khan, Syed Irfan, Zhengjun Zhang, Weifeng Yuan. *ACS Applied Bio Materials*. 2025; 8 (8): 6470–525. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsabm.4c01923>.
9. Muldashev ER, Muslimov SA, Vyalkov VA, Galimova VU, Nigmatullin RT, Salikhov AY, et al. Biomaterial alloplant dlja regenerativnoj hirurgii, RU2189257C1. 2002.
10. American Society for Testing and Materials, ASTM C1424 -Standard Test Method for Monolithic Compressive Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. 2004.
11. International Organization for Standardization, ISO 10993-14:2001(E): Biological evaluation of medical devices — Part 14: Identification and quantification of degradation products from ceramics. 2001.
12. Jacobs PF. *Fundamentals of Stereolithography*. 1992.
13. Dey P. Bone Mineralisation. In: Churchill DG, Dutour Sikirić M, Čolović B, Füredi H. Milhofer, editors. *Contemp Top Phosphorus Biol Mater*. IntechOpen. 2020. Available from: <https://doi.org/10.5772/intechopen.92065>.
14. Pietrzak WS, Woodell-May J, The Composition of Human Cortical Allograft Bone Derived from FDA/AATB-Screened Donors. *J Craniofac Surg*. 2005; 16: 579–85. Available from: <https://doi.org/10.1097/01.SCS.0000159086.44801.C7>.
15. Wang W, Yeung KWK, Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: A review. *Bioact Mater*. 2017; 2: 224–47. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.05.007>.
16. Kuhn LT, Grynpas MD, Rey CC, Wu Y, Ackerman JL, Glimcher MJ. A Comparison of the Physical and Chemical Differences Between Cancellous and Cortical Bovine Bone Mineral at Two Ages. *Calcif Tissue Int*. 2008; 83: 146–54. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00223-008-9164-z>.
17. Ishikawa K, Ducheyne P, Radin S, Determination of the Ca/P ratio in calcium-deficient hydroxyapatite using X-ray diffraction analysis. *J Mater Sci Mater Med*. 1993; 4: 165–8. Available from: <https://doi.org/10.1007/BF00120386>.
18. Gotoh Y, Hiraiwa K, Nagayama M. In vitro mineralization of osteoblastic cells derived from human bone. *Bone Miner*. 1990; 8: 239–50. Available from: [https://doi.org/10.1016/0169-6009\(90\)90109-s](https://doi.org/10.1016/0169-6009(90)90109-s).

References

1. GlobalData Plc, United States (US) Orthopedic Procedures Count By Segments And Forecast To 2030, GlobalData Plc, John Carpenter House, John Carpenter Street, London, EC4Y 0AN, UK, 2023. Available from: <https://www.globaldata.com/store/report/usa-orthopedic-procedures-analysis/#:~:text=US%20Orthopedic%20Market%20Report%20Overview,US%20was%2018%2C577%2C953%20in%202022>.
2. Rogers GF, Greene AK, Autogenous bone graft: basic science and clinical implications, *J Craniofac Surg*. 2012; 23: 323–7. Available from: <https://doi.org/10.1097/SCS.0b013e318241dcba>.
3. Dutta SR, Passi D, Singh P, Bhuihar A, Ceramic and non-ceramic hydroxyapatite as a bone graft material: a brief review. *Ir J Med Sci*. 1971; 184 (2015): 101–06. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11845-014-1199-8>.
4. Yang C, Zhuo W, Li Q, Huang C, Yan H, Jin D, Preliminary outcomes of allograft and hydroxyapatite as substitutes for autograft in anterior cervical discectomy and fusion with self-locking standalone cages. *J Orthop Surg*. 2021; 16: 123. Available from: <https://doi.org/10.1186/s13018-021-02257-0>.
5. Rasch A, Naujokat H, Wang F, Seekamp A, Fuchs S, Klüter T, Evaluation of bone allograft processing methods: Impact on decellularization efficacy, biocompatibility and mesenchymal stem cell functionality. *PLOS ONE*. 2019; 14: e0218404. Available from: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0218404>.
6. Buj-Corral I, Tejo-Otero A. 3D Printing of Bioinert Oxide Ceramics for Medical Applications. *J Funct Biomater*. 2022; 13 (3): 155. DOI: 10.3390/jfb13030155. PMID: 36135590; PMCID: PMC9505679. Available from: <https://doi.org/10.3390/jfb13030155>.
7. Thakur N, Carretta M, Komissarenko D, Blugan G. Advancements in DLP 3D printing: High strength alumina toughened zirconia ceramics for biomedical applications. *Open Ceramics*. 2024; 18: 100601. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100601>.
8. Sadaf Bashir Khan, Syed Irfan, Zhengjun Zhang, Weifeng Yuan. *ACS Applied Bio Materials*. 2025; 8 (8): 6470–525. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsabm.4c01923>.
9. Muldashev ER, Muslimov SA, Vyalkov VA, Galimova VU, Nigmatullin RT, Salikhov AY, et al. Biomaterial alloplant dlja regenerativnoj hirurgii, RU2189257C1. 2002.
10. American Society for Testing and Materials, ASTM C1424 -Standard Test Method for Monolithic Compressive Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. 2004.
11. International Organization for Standardization, ISO 10993-14:2001(E): Biological evaluation of medical devices — Part 14: Identification and quantification of degradation products from ceramics. 2001.
12. Jacobs PF. *Fundamentals of Stereolithography*. 1992.
13. Dey P. Bone Mineralisation. In: Churchill DG, Dutour Sikirić M, Čolović B, Füredi H. Milhofer, editors. *Contemp Top Phosphorus Biol Mater*. IntechOpen. 2020. Available from: <https://doi.org/10.5772/intechopen.92065>.
14. Pietrzak WS, Woodell-May J, The Composition of Human Cortical Allograft Bone Derived from FDA/AATB-Screened Donors. *J Craniofac Surg*. 2005; 16: 579–85. Available from: <https://doi.org/10.1097/01.SCS.0000159086.44801.C7>.
15. Wang W, Yeung KWK, Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: A review. *Bioact Mater*. 2017; 2: 224–47. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.05.007>.
16. Kuhn LT, Grynpas MD, Rey CC, Wu Y, Ackerman JL, Glimcher MJ. A Comparison of the Physical and Chemical Differences Between Cancellous and Cortical Bovine Bone Mineral at Two Ages. *Calcif Tissue Int*. 2008; 83: 146–54. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00223-008-9164-z>.
17. Ishikawa K, Ducheyne P, Radin S, Determination of the Ca/P ratio in calcium-deficient hydroxyapatite using X-ray diffraction analysis. *J Mater Sci Mater Med*. 1993; 4: 165–8. Available from: <https://doi.org/10.1007/BF00120386>.
18. Gotoh Y, Hiraiwa K, Nagayama M. In vitro mineralization of osteoblastic cells derived from human bone. *Bone Miner*. 1990; 8: 239–50. Available from: [https://doi.org/10.1016/0169-6009\(90\)90109-s](https://doi.org/10.1016/0169-6009(90)90109-s).