УДК 620.22-617.3: 661.635.41; 666.3-127; 54.057 *Оригинальная статья*

Исследование возможности получения пористой биокерамики на основе фосфатов кальция методом выгорающих добавок

С.А. Бибанаева[1], В.М. Скачков[1], Е.А. Богданова[2]
[1]ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620078, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[2]АО «Гиредмет»
111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2
skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.550

Аннотация: В статье обсуждается возможность получения пористой биокерамики на основе фосфатов кальция с применением метода выгорающих добавок. В качестве биоактивной матрицы для получения пористой керамики использовали наноструктурированный осажденный гидроксиапатит (механоактивированный гидроксиапатит, упрочненный диоксидом титана гидроксиапатит, фторзамещенный гидроксиапатит) и трикальцийфосфат. В качестве порообразователей использовали натуральные и коммерчески доступные крахмал и желатин. Материалы с трехмерной пористой структурой получали путем механохимичекого синтеза биоактивной матрицы с расчетным количеством порообразующего агента и последующей высокотемпературной обработкой. Синтезированные образцы аттестованы с использованием современных физико-химических методов анализа. Показано влияние качественного и количественного состава материала на протекание процессов спекания, структуру и прочностные характеристики исследуемых образцов. Экспериментально установлено, что наиболее перспективным порообразователем в случае исследуемых систем является желатин. Показано, что для достижения баланса между пористостью и прочностью материала его содержание в составе образца не должно превышать 10 масс.%. Несмотря на различия в микротвердости, предел прочности полученной методом выгорающих добавок пористой керамики на основе гидроксиапатита отвечает требованиям, предъявляемым к прочностным характеристикам материалов для имплантатов, что открывает возможности для дальнейших исследований с целью внедрения их в медицинскую практику.

Ключевые слова: фосфаты кальция, гидроксиапатит, биоматериалы, пористая керамика, синтез, порообразователи, крахмал, желатин, метод выгорающих добавок.

Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН».
Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН».
Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории материалов и технологий четвертого энергетического перехода, АО «Гиредмет».

Original paper

Study of the possibility of obtaining porous bioceramics based on calcium phosphates by the method of burnout additives

S.A. Bibanaeva[1], V.M. Skachkov[1], E.A. Bogdanova[2]
[1]Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia
[2]JSC «Giredmet», Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.550

Abstract: The article discusses possibility of producing porous calcium phosphate-based bioceramics using a burnout additive method. Nanostructured precipitated hydroxyapatite (mechanically activated hydroxyapatite, titanium dioxide-reinforced hydroxyapatite, and fluorinated hydroxyapatite) and tricalcium phosphate were used as a bioactive matrix for producing porous ceramics. Natural and commercially available starch and gelatin were used as some pore-forming agents. Materials with a three-dimensional porous structure were obtained by mechanochemical synthesis of the bioactive matrix with a calculated amount of a pore-forming agent, followed by high-temperature processing.

© С.А. Бибанаева, В.М. Скачков, Е.А. Богданова, 2026

The synthesized samples were certified using modern physicochemical analytical methods. The influence of the qualitative and quantitative composition of the material on the sintering processes, structure, and strength characteristics of the studied samples is demonstrated. Experiments have shown that gelatin is the most promising pore-forming agent for the studied systems. It has been shown that to achieve a balance between porosity and strength, the hydroxyapatite content in the sample should not exceed 10% by weight. Despite differences in microhardness, the tensile strength of porous ceramics based on hydroxyapatite obtained using the burnout method meets the strength requirements for implant materials, opening up opportunities for further research aimed at implementing them in medical practice.
Keywords: calcium phosphates, hydroxyapatite, biomaterials, porous ceramics, synthesis, pore-forming agents, starch, gelatin, burnout method.

Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratories of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0002-1181-8735.
Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0003-2551-3235.
Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of materials and technologies of the fourth energy transition, JSC «Giredmet», ORCID: 0000-0002-6947-5368.

Поступила в редакцию/received: 14.07.2026; после рецензирования/revised: 17.08.2026; принята/accepted: 22.08.2026.

1. Введение

Керамика на основе фосфатов кальция, особенно на основе гидроксиапатита (ГАП), обладает исключительной биосовместимостью и остеокондуктивностью, схожа по химическому составу с костными минералами, может обеспечивать длительную механическую поддержку, постепенно рассасываясь in vivo и замещаясь новообразованной костной тканью [1, 2]. Поскольку костная ткань представляет собой типичную градиентную структуру, состоящую из плотной кортикальной кости и пористой губчатой кости, то большим потенциалом с точки зрения применения в биоинженерии обладают материалы на основе фосфатов кальция с пористой структурой. Наличие подобной трехмерной структуры у биоматериала повышает его функциональность, способствуя миграции клеток, транспортировке питательных веществ и кислорода, что создает микросреду, благоприятную для формирования костной ткани, прорастанию кровеносных сосудов, проникновению клеток остеобластов, встраиванию пористого материала в костную ткань и образованию новой кости [3, 4].

Многочисленные исследования показали, что размер пор, степень пористости и взаимосвязь пор оказывают большое влияние на биологическую активность материала [5-10]. Поры макроразмера с диаметром в диапазоне 100-500 мкм способствуют остеокондукции, в то время как поры размером порядка 300 мкм в значительной степени способствуют ангиогенезу и стабильному формированию костной ткани [5-9]. Наличие сообщающихся отверстий размером более 50-100 мкм также является важным фактором, способствующим миграции клеток и проникновению капилляров [6, 7, 9]. В то же время более мелкие поры

размером 0,1-10 мкм увеличивают удельную площадь поверхности керамики, способствуют адсорбции белков и зарождению апатита, а также ускоряют резорбцию трикальцийфосфата (ТКФ), тем самым играя важную роль в интеграции костной ткани [7, 11, 12]. Таким образом, создание биосовместимых каркасов с иерархической пористой структурой, сочетающей поры макро- и микроразмера, является перспективным направлением исследований в области инженерии костной ткани.

Вместе с тем, несмотря на преимущества с точки зрения биологической активности, присутствие пор в структуре материала на основе гидроксиапатита и ТКФ оказывает влияние на его механические свойства. Поры одновременно ухудшают прочностные и деформационные характеристики материала, поскольку фактически являются дефектами структуры, но в то же время оказывают положительный эффект на прочность материала, способствуя снижению напряженности в вершинах трещин.

Для достижения оптимального баланса между механической прочностью и пористостью представляет интерес использование в качестве исходной биоактивной матрицы кальций-фосфорные соединения с более высокими прочностными характеристиками. В данной работе предлагается в качестве исходных порошков наряду с наноразмерным ГАП и ТКФ, использовать фторзамещенный ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ [13] и упрочненный композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10 масс.% TiO_2 [14], поскольку, несмотря на перспективность титансодержащих биоматериалов и достаточно активное их применение, число опубликованных работ, посвященных пористым материалам ГАП, легированным соединениями титана ограничено [15].

Кроме того, взаимосвязь пористости и механических свойств ставит перед исследователями задачу поиска оптимальных способов получения пористых материалов, где конечный результат будет определяться характеристиками исходных компонентов, типом и количеством допантов (упрочняющих добавок, порообразующих компонентов и т.д.), давлением формования, температурой и временем спекания.

К наиболее распространенными методами получения пористых материалов относят методы вспенивания, химического порообразования и выгорающих добавок [16]. Однако, несмотря на развитие этих методов и использование их при разработке пористых каркасов на основе фосфатов кальция, данные материалы имеют неоднородную геометрию пор, прерывистые перемычки, неравномерное уплотнение, что обусловливает нестабильность механических характеристик, недостаточную воспроизводимость и ограниченную структурную надежность даже при применении аддитивных технологий [4].

В настоящей работе для получения пористых биоматериалов был использован наиболее традиционный метод получения пористой керамики – метод выгорающих добавок, который заключается в добавлении к исходному порошку порообразующего агента и последующем спекании, в результате которого порообразователь выгорает с образованием трехмерного пористого каркаса [16].

В качестве порообразователей, как правило, используют синтетические органические вещества (полимерные шарики, органические волокна и т.д.); натуральные органические вещества (картофельный крахмал, целлюлоза, хлопок и т.д.); металлические и неорганические вещества (никель, углерод, летучая зола, частицы стекла); жидкости (вода, гель, эмульсии и т.д.) [16]. В данной работе использовали натуральные и коммерчески доступные порообразователи: хорошо зарекомендовавшие себя крахмал, способный не только выгорать, но и впитывать в себя воду, что способствует получению пор больших размеров [17], и желатин [18].

Таким образом в ходе работы будет изучена возможность получения биоактивной пористой керамики на основе ГАП и ТКФ методом выгорающих добавок. Оценено влияние состава и характеристик исходных компонентов, состава и количества порообразующих допантов и условий спекания на создание материалов с регулярной пористой структурой и достижение оптимального баланса между механической прочностью и пористостью материала.

2. Экспериментальная часть

В качестве матрицы для получения пористых биоматериалов использовали: трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$ (х.ч. ГОСТ 23999-80 [19]); наноразмерный ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (площадь удельной поверхности S_{red} – 98,8 м^2/г; плотность ρ – 2,93 г/см^3; средний диаметр частиц d_{av}~ 20 нм), полученный осаждением из раствора [20, 21]; механоактивированный гидроксиапатит (ГАП(м/а)) – осажденный ГАП, подвергшийся обработке в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовыми ступкой и шариком в течение 20 часов; механоактивированный в течение 20 часов упрочненный композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10 масс.% TiO_2 [14] и гранулированный биоматериал на основе фторапатита [22].

Для синтеза пористых керамических материалов на основе фосфатов кальция методом выгорающих добавок готовили порошковые смеси матричного компонента с порообразователем. При использовании в качестве порообразователя крахмала (ч. ГОСТ Р 53876-2010 [23]) порошковую смесь получали следующим образом расчетное количество

крахмала (10 масс.% в составе смеси) заливали кипятком в соотношении H_2O : крахмал = (2-4) : 1, в полученную суспензию добавляли порошковые ГАП/ТКФ, перемешивали до образования пластичной массы, которую формовали в брикеты и сушили. Высушенную массу растирали и получали исходные порошковые смеси ГАП/ТКФ–крахмал.

Таблица 1. Состав исследуемых композиций.

Исследуемый образец	Содержание в составе образца, масс.%	
	Биоактивная матрица	Порообразователь
$Ca_3(PO_4)_2$ – крахмал	90	10
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – крахмал	90	10
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – желатин	90	10
	80	20
	70	30
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –10% TiO_2 (м/а)– желатин	90	10
Гранулированный материала на основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	100	5
Гранулированный материала на основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	100	5

Таблица 2. Характеристики исследуемых образцов и образцов сравнения.

Исследуемый образец	Размер агломерированных частиц, мкм		Площадь удельной поверхности S_{red}, м^2/г
	Основной	Средний	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,77	1,42	98,82
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (м/а)	23,11	11,86	72,33
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (м/а)–10% желатин	–*	–*	51,08
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (м/а)–20% желатин	–*	–*	45,80
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (м/а)–30% желатин	–*	–*	38,64
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –10% TiO_2 (м/а)	20,13	8,13	55,26
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –10% TiO_2 (м/а) – желатин	35,41	12,6	43,11
Гранулированный материал	3-15		67,47-83,21

*Вследствие сильного набухания желатина в водной среде в процессе измерения (100-300 мкм) собственный размер частицы, корректно определись не удалось.

При использовании в качестве порообразователя желатина пищевого [24] в биоактивную матрицу вводили порошок желатина в расчетном количестве (см. Таблицу 1) и подвергали полученную смесь механической активации в вибрационной мельнице в течение 20 часов. В гранулированный биоматериал на основе гидроксиапатита и фторапатита

[22] порообразователь не добавляли, поскольку данный материал, согласно способу получения, уже содержит в своем составе ~5 масс.% желатина. Стехиометрический наноразмерный ГАП [8, 9], ГАП(м/а) и композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% TiO_2 (м/а) использовали в качестве образцов сравнения. Характеристики образцов представлены в Таблице 2.

Из исследуемых образцов (см. Таблицу 1) и образцов сравнения одноосным двусторонним прессованием без введения связующего в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении 20 МПа формовали в таблетки массой 0,5-1,0 г. Обжиг исследуемых образцов производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 25-1200°С с шагом 200°С и скоростью нагрева 10°С/мин, выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, остывание вместе с печью.

Изменения фазового состава исследуемых материалов, происходящие в процессе высокотемпературной обработки, фиксировали рентгенофазовым анализом (РФА), который выполняли на дифрактометрах Shimadzu и ДРОН-2.0, излучение $CuK\alpha$, интервал углов $10° \le 2\Theta \le 70°$, шаг съемки 0,03°, время на точку 2 секунды, идентификацию фаз осуществили с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2 [25]. Поверхностные характеристики оценивали методом Брунауэра-Эммета-Теллера на анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t), с предварительной дегазацией образцов на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics. Дисперсионный анализ осуществляли на универсальном лазерном экспресс-анализаторе распределения размеров частиц Horiba LA-950). Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на термоанализаторе THERMOSKAN-2 (Аналитприбор, Россия) при скорости нагрева 10°С/мин в тонкостенных кварцевых тиглях до 800°С в воздушной среде. Измерение микротвердости композиционных материалов методом Виккерса проводили на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0,98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с. Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0-25 мм. Предел прочности на сжатие определяли при комнатной температуре на электромеханической универсальной испытательной машине Liangong Group CMT-5L (КНР) с автоматическим управлением и обработкой данных на ПК программой MaterialTest 3.0, класс точности 0.5, максимальная нагрузка 5 кН (~500 кг). Сжатию подвергались образцы цилиндрической формы (высота h – 5,0±2,0 мм; диаметр (Ø) – 10,0±1,0 мм) после высокотемпературной обработки при 1000 и 1200°С. Скорость перемещения траверсы нагружающего устройства

составляла 1 мм/мин. Морфологические особенности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA (Япония), коэффициент увеличения от x5 до x300000, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ.

3. Обсуждение результатов

С целью определения оптимальной биоактивной основы и порообразователя с точки зрения достижения требуемых прочностных характеристик пористого керамического материала были проведены прочностные испытания исследуемых образцов (см. Таблицу 3) и оценено влияние природы матрицы и порообразователя на протекание процессов спекания и уплотнения композитов (см. рис. 1).

Таблица 3. Микротвердость композиционных материалов на основе фосфатов кальция при различных температурах.

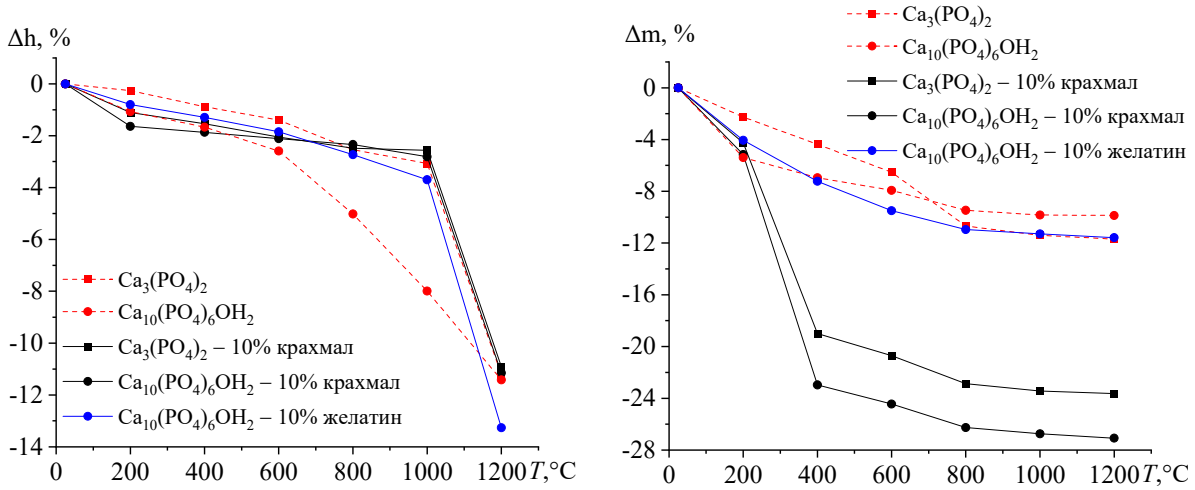
Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу HV, МПа						
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
$Ca_3(PO_4)_2$	57	87	90	138	98	119	272
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	83	165	171	154	180	185	357
$Ca_3(PO_4)_2$–10% крахмал	37	65	27	32	31	17	116
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% крахмал	40	69	28	42	31	26	143
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% желатин	47	118	127	158	187	152	277

Согласно полученным данным наноразмерный ГАП [20, 21] во всем интервале температур 25-1200°C демонстрирует лучшие прочностные характеристики по сравнению с ТКФ (см. Таблицу 2) и склонен к образованию более плотной структуры, согласно данным линейной усадки (см. рис. 1) и прочной структуры.

Если при использовании в качестве порообразователя желатина процессы уплотнения и спекания протекают равномерно, то использование крахмала в качестве порообразователя сопровождается резкой убылью массы после $T = 200$°C вследствие выгорания материала (см. рис. 1), приводит к его реструктуризации, что в данном случае негативно сказывается на прочностных характеристиках композиционного материала как на основе ТКФ, так и на основе ГАП, которые существенно ниже, чем у индивидуальных соединений (см. Таблицу 3).

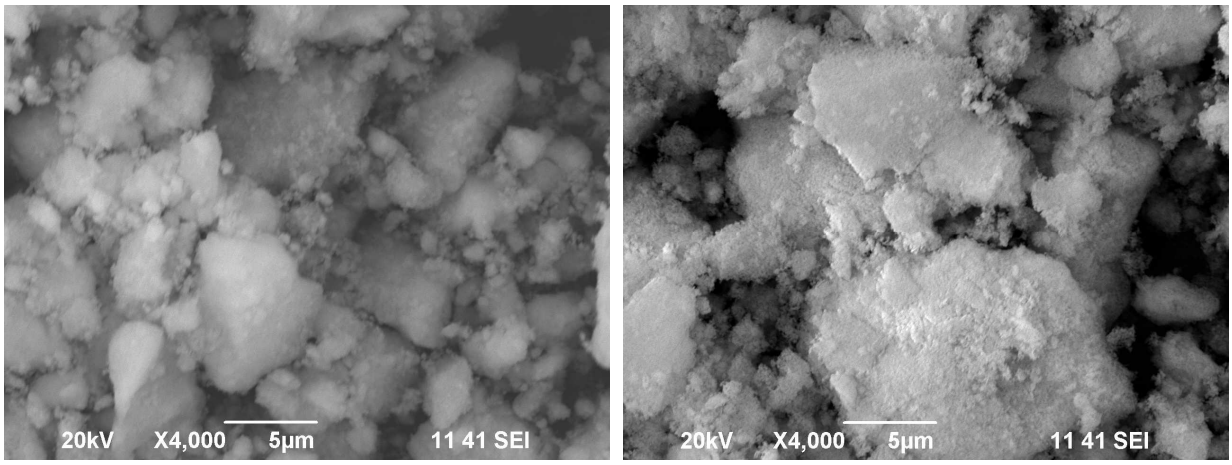
Предварительная оценка пределов прочности на сжатие, проведенная для выбора оптимального порообразователя, показала, что значение этого показателя у образца $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% крахмал, отожженного при 1200°C, не соответствует требованиям, предъявляемым к прочностным характеристикам материалов имплантатов (см. Таблицу 4). Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных (см. Таблицы 3 и 4)

в качестве добавки, способствующей образованию равномерной пористой структуры в процессе выгорания, был выбран желатин, для прессования образцов использовали механоактивированные порошки (см. рис. 2).



а б

Рис. 1. Изменение параметров образцов в процессе обжига: а – линейная усадка; б – убыль массы.



а б

Рис. 2. Морфология порошков после механоактивации: а – ГАП; б – ГАП-желатин. Масштабная метка 5 мкм.

Таблица 4. Значения пределов прочности на сжатие различных материалов.

Материал	Предел прочности на сжатие σ_{comp}, МПа
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –10% крахмал (отжиг 1200°C)	103
Кость	170-215 [26-28]
Дентин	350-432 [29, 30]
Зубная эмаль	363-540 [29, 30]

Было оценено влияние количества вводимого желатина на прочность материала (см. Таблицу 5). Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что для достижения оптимального баланса между пористостью

материала (см. рис. 3) и механической прочностью, содержание желатина в составе образца не должно превышать 10 масс.%. Увеличение содержания желатина приводит к уменьшению микротвердости керамического материала в ~2-4 раза (см. Таблицу 5).

Таблица 5. Микротвердость композиционных материалов на основе гидроксиапатита с различным содержанием желатина в интервале температур 25-1200°C.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу HV, МПа						
	Температура обжига, °C						
	25	200	400	600	800	1000	1200
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (м/а)	74	99	127	180	120	234	394
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –10% желатин (м/а)	75	113	140	170	137	288	321
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –20% желатин (м/а)	54	110	97	123	79	122	168
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –30% желатин (м/а)	69	71	87	55	26	12	105

Чтобы компенсировать снижение прочностных характеристик при введении желатина в состав материала, авторами было предложено перед отжигом добавить в технологический процесс стадию механической активации компонентов, которая наряду с повышением реакционной способности компонентов, позволит достичь высокопрочного состояния за счет перехода к наноструктурным материалам [31, 32]. Малый размер частиц и узкое распределение по размерам исходного порошка предполагают возможность получения керамики с плотной прочной мелкокристаллической структурой [33], что согласуется с полученными экспериментальными данными (см. Таблицу 6 и рис. 4).

Таблица 6. Влияние механической активации на микротвердость гидроксиапатита при различных температурах.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу HV, МПа						
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	83	165	171	154	180	185	357
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (м/а)	74	99	127	180	120	234	394

Оценка температурного поведения исследуемых биокомпозитов с желатином была изучена посредством ДТА (см. рис. 5).

Кривые ДТА исходных биоматериалов на основе ГАП обнаруживают один значимый эндотермический эффект в интервале температур 50-200°C, обусловленный потерей воды, составляющий ~40 Дж/г и сопровождающийся потерей ~10% массы от исходной (см. рис. 5 а и 5 б). Если дальнейший нагрев до 800°C исходных ГАП и ГАП–TiO_2 не сопровождается выраженными термическими эффектами, то на кривой ДТА индивидуального желатина (см. рис. 5 в) наряду с

эндотермическим эффектом в интервале температур 180-290°С (48 Дж/г) обнаруживается также экзотермический эффект в области 460-610°С (140 Дж/г), сопровождающийся полным сгоранием желатина.

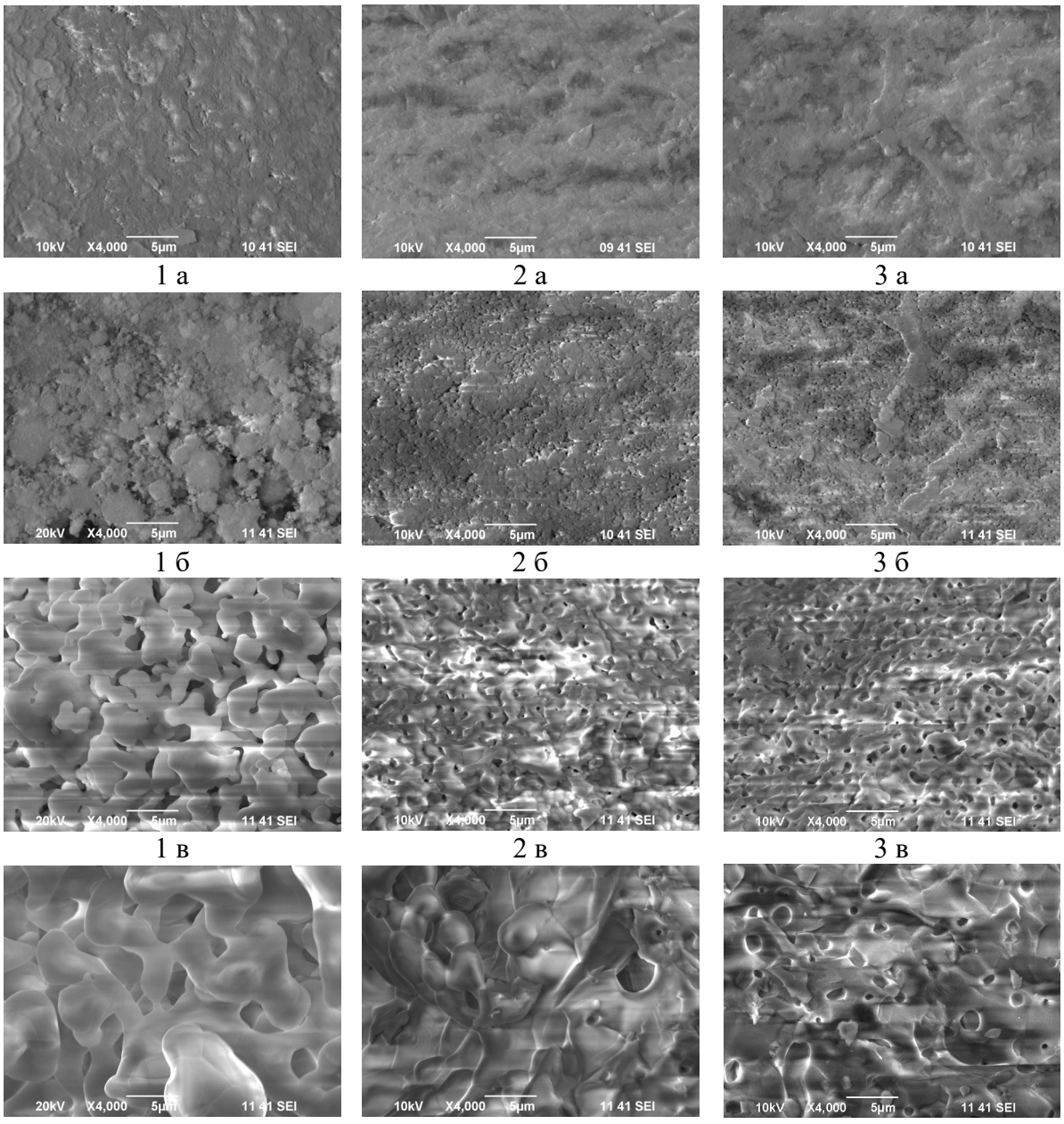


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов биокерамики ГАП-желатин: 1 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% желатин; 2 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–20% желатин; 3 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–30% желатин, отожженных при различных температурах: а – 600°С; б – 800°С; в – 1000°С; г – 1200°С. Масштабная метка 5 мкм.

Сопоставление температурного поведения исходных компонентов и исследуемых композиционных материалов, содержащих порообразователь свидетельствует о том, что оно в большей степени определяется

присутствием в их составе желатина. В случае композиционных материалов характерные для желатина термические эффекты смещены на ~50°С в область больших температур (см. рис. 5 г и 5 д). Для гранулированного материала на основе ГАП, содержание желатина в котором ~5 масс.% термические эффекты менее выражены, а в области температур выше 400°С температурное поведение материала в большей степени определяется фазой апатита (см. рис. 5 е).

Несмотря на активный процесс выгорания порообразователя, уплотнение и спекание материалов, сопровождающееся убылью массы, протекает равномерно во всем интервале температур 25-1200°С (см. рис. 6).

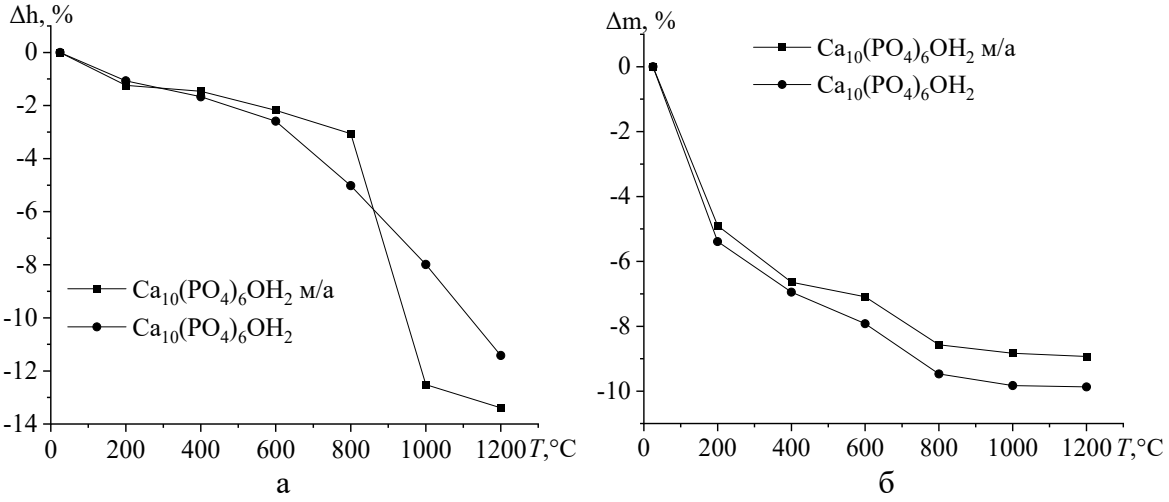


Рис. 4. Изменение параметров таблетированных образцов осажденного и механоактивированного ГАП в процессе обжига: а – линейная усадка; б – убыль массы.

Результаты измерения микротвердости образцов плотной и пористой керамики (см. Таблицу 7), показали, что в случае титансодержащих материалов наиболее перспективной упрочненной биокерамики является система ГАП–TiO_2. Максимальное значение микротвердости, обнаруженное у механоактивированного индивидуального ГАП при 1200°С объясняется упрочнением вследствие полного перехода фазы ГАП в фазу ТКФ и спеканием с образованием плотного образца с площадью удельной поверхности 1-2 м^2/г, что является негативным фактором, снижающим биоактивность материала. Баланс пористости и прочности удается достичь в случае гранулированных желатинсодержащих материалов на основе ГАП, которые сохраняют заданный фазовый состав и превосходные прочностные характеристики при 1200°С (см. Таблицу 7).

Следует отметить, что, несмотря на различие в микротвердости, предел прочности всех полученных пористых керамических материалов соответствует требованиям, предъявляемым к прочностным характеристикам материалов имплантатов (см. Таблицу 4 и Таблицу 8).

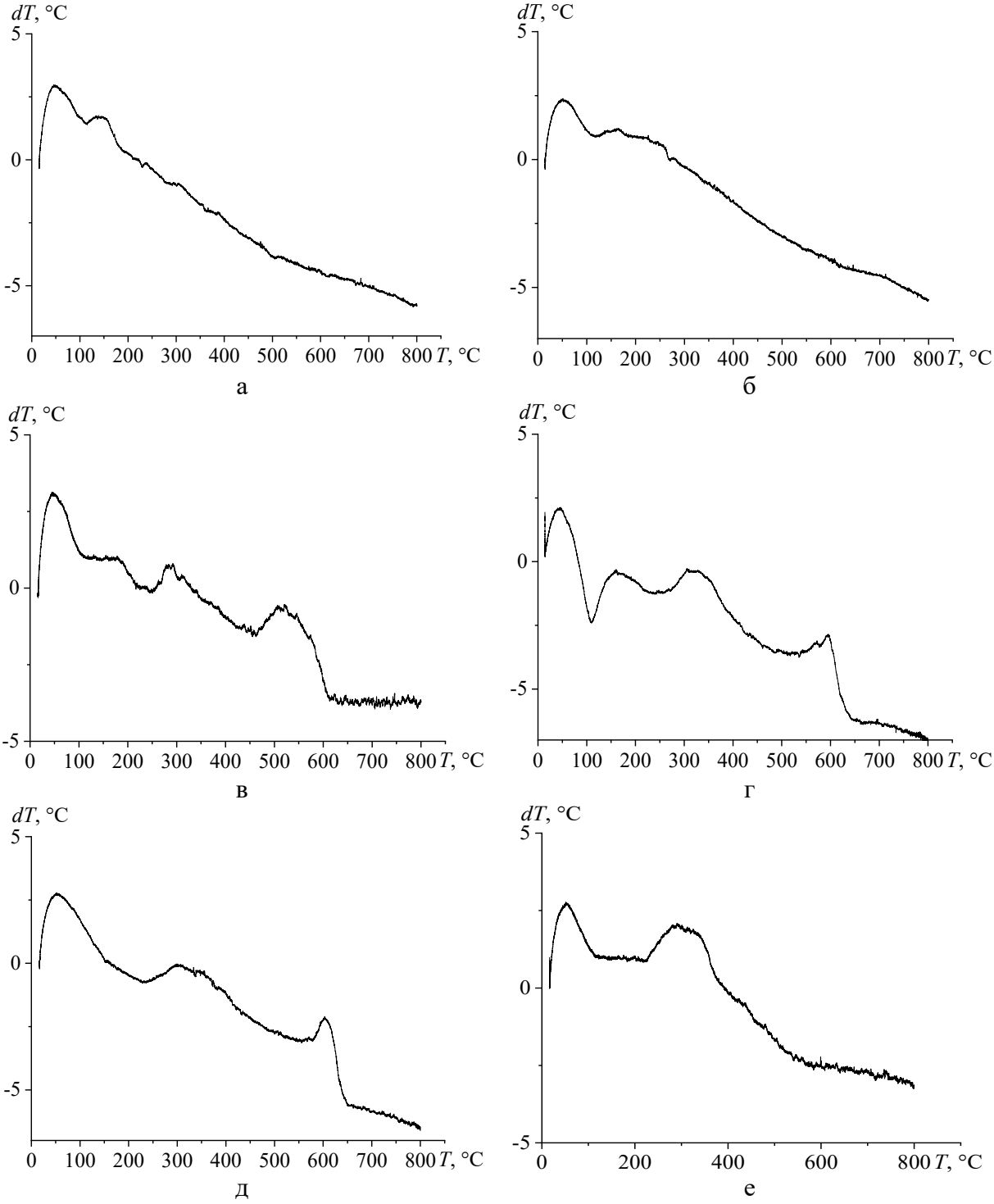


Рис. 5. Термограммы исходных веществ и композитов: а – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (м/а); б – композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% TiO_2 (м/а); в – желатин; г – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% желатин(м/а); д – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% TiO_2–10% желатин(м/а); е – гранулированный материала на основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

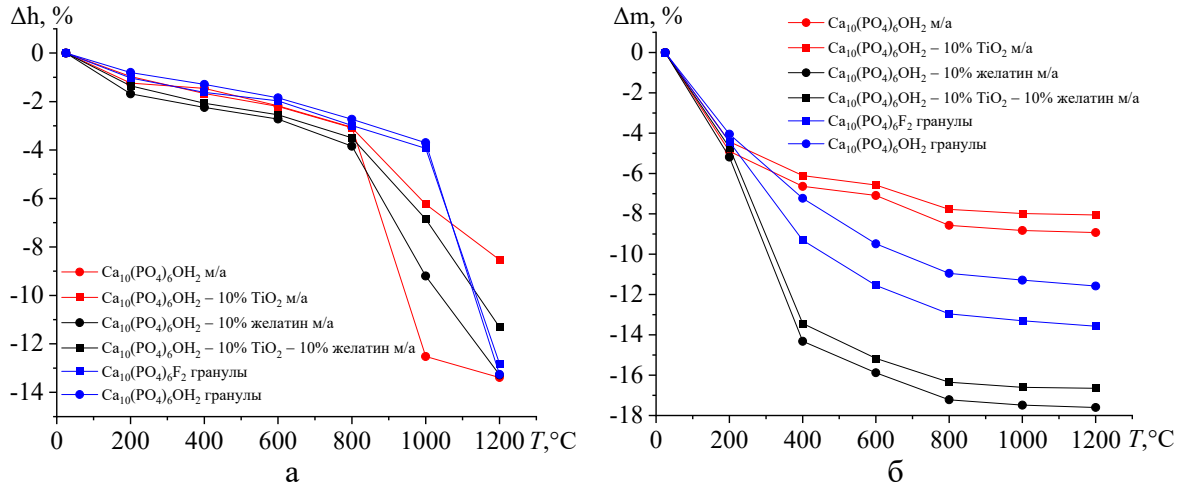


Рис. 6. Изменение параметров исходных образцов и композиционных материалов на их основе с желатином в процессе обжига: а – линейная усадка; б – убыль массы.

Таблица 7. Микротвердость композиционных материалов на основе апатита в зависимости от температуры.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу HV, МПа						
	Температура обжига, °С						
	25	200	400	600	800	1000	1200
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (м/а)	74	99	127	180	120	234	394
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% TiO_2 (м/а)	90	154	163	177	171	246	267
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% желатин (м/а)	75	113	140	170	137	288	321
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% TiO_2 –10% желатин (м/а)	92	132	123	171	141	220	233
Гранулированный материала на основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	47	118	127	158	187	152	277
Гранулированный материала на основе $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	52	122	82	168	173	255	336

Таблица 8. Результаты оценки пределов прочности на сжатие керамических материалов, отожженных при 1000°С и 1200°С.

Исследуемый образец	Предел прочности на сжатие $\sigma_{сопр}$, МПа	
	1000°С	1200°С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (м/а)	371	≥500*
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% TiO_2 (м/а)	498	≥500*
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% желатин (м/а)	123	362
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$–10% TiO_2–10% желатин (м/а)	230	189
Гранулированный материала на основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	442	563
Гранулированный материала на основе $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	≥500*	275

* – не хватило нагрузки.

4. Заключение

В ходе работы была изучена возможность получения пористой биокерамики на основе фосфатов кальция с применением метода выгорающих добавок. В результате проведенных исследований подобраны оптимальная биоактивная матрица (наноразмерный осажденный ГАП) и натуральный коммерчески доступный порообразователь (желатин). Экспериментально установлено, что для достижения баланса между пористостью и прочностью материала содержание порообразователя в составе образца не должно превышать 10 масс.%. Наряду с исследованиями по созданию керамического материала с регулярной пористой структурой, оценена возможность повышения механической стабильности и придания пористым каркасам новых функциональных свойств за счет предварительной механической активации матрицы и введения в нее упрочняющего компонента TiO_2.

Несмотря на различия в микротвердости, пределы прочности полученной методом выгорающих добавок пористой керамики на основе гидроксиапатита отвечают требованиям, предъявляемым к прочностным характеристикам материалов для имплантатов, что открывает возможности для дальнейших исследований с целью внедрения их в медицинскую практику.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН» (№ 124020600007-8).

Библиографический список:

1. **Mondal, S.** Hydroxyapatite: a journey from biomaterials to advanced functional materials / S. Mondal, S. Park, J. Choi et al. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2023. – V. 321. – Art. № 103013. – 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.
2. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
3. **Iwamoto, T.** Physicochemical characterization and cell behavior of porous hydroxyapatite ceramics doped with Ag ions: Fluorescence quenching in fluorescence-labeled cells / T. Iwamoto, Y. Hieda, Y. Kogai // Applied Materials Today. – 2024. – V. 36. – Art. № 102029. – 6 p. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.102029.
4. **Hashimoto, K.** Fabricating ordered porous β-tricalcium phosphate ceramics having specific structure via the replica method using 3D-CAD-designed polymeric templates / K. Hashimoto, N. Ohtsuki, K. Tsuchiya et al. // Open Ceramics. – 2026. – V. 25. – Art. № 100928. –11 p. DOI: 10.1016/j.oceram.2026.100928.
5. **Hutmacher, D.W.** Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage / D.W. Hutmacher // Biomaterials. – 2000. – V. 21. – I. 24. – P. 2529-2543. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00121-6.
6. **Karageorgiou, V.** Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis / V. Karageorgiou, D. Kaplan // Biomaterials. – 2005. – V. 26. – I. 27. – P. 5474-5491. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.02.002.
7. **O'Brien, F.J.** Biomaterials & scaffolds for tissue engineering / F.J. O'Brien // Materials Today. – 2011. – V. 14. – I. 3. – P. 85-95. DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70058-X.
8. **Hollister, S.J.** Porous scaffold design for tissue engineering / S.J. Hollister // Nature Materials. – 2005. – V. 4. – I. 7. – P. 518-524. DOI: 10.1038/nmat1421.
9. **Kasten, P**. Porosity and pore size of β-tricalcium phosphate scaffold can influence protein production and osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells: An in vitro and in vivo study / P. Kasten, I. Beyen, P. Niemeyer et al. // Acta Biomaterials. – 2008. – V. 4. – I. 6. – P. 1904-1915. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.05.017.

10. **Tripathi, G.** A porous hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering: physico-mechanical and biological evaluations / G. Tripathi, B. Basu // Ceramics International. – 2012. – V. 38. – I. 1. – P. 341-349. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.07.012.
11. **Nandi, S.K.** Converted marine coral hydroxyapatite implants with growth factors: In vivo bone regeneration / S.K. Nandi, B. Kundu, J. Mukherjee et al. // Materials Science and Engineering: C – 2015. – V. 49. – P. 816-823. DOI: 10.1016/j.msec.2015.01.078.
12. **de Oliveira, P.T.** Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells / P.T. de Oliveira, A. Nanci // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – I. 3. – P. 403-413. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00539-8.
13. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
14. **Пат. 2782925 Российская Федерация, МПК A61L27/425.** Биомедицинский материал на основе гидроксиапатита и способ его получения / Богданова Е.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2022108967; заявл. 05.04.22; опубл. 07.11.22, Бюл. № 31. – 9 с.
15. **Iwamoto, T.** Influence of titanium ion doping on structural changes in porous hydroxyapatite ceramics / T. Iwamoto, Y. Kogai // Solid State Sciences. – 2023. – V. 142. – Art. № 107222. – 7 p. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107222.
16. **Федотов, А.С.** Основные свойства, способы получения и направления применения пористых керамических материалов / А.С. Федотов, Д.Ю. Грачев, Р.Д. Капустин // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64. – № 4. – С. 317-360. DOI: 10.31857/S0028242124040031.
17. **Albano, M.P.** Processing of porous yttria-stabilized zirconia by tape-casting / M.P. Albano, L.A. Genova, L.B. Garrido et al. // Ceramics International. – 2008. – V. 34. – I. 8. – P. 1983-1988. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.07.028.
18. **Chen, Q.** SLA-3d printed building and characteristics of GelMA/HAP biomaterials with gradient porous structure / Q. Chen, B. Zou, X. Wang et al. // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2024. – V. 155. – Art. № 106553. – 12 p. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2024.106553.
19. Кальция фосфат кормовой. Технические условия: ГОСТ 23999-80; введ. 01.01.1981 – М.: Издательство стандартов, 1980. – 24 с.
20. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
21. **Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии апатита / Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2017113484; заявл. 19.04.17; опубл. 25.04.18, Бюл. № 12. – 5 с.
22. **Пат. 2753529 Российская Федерация, МПК C01D25/32.** Способ изготовления гранул из биоактивного материала на основе фтоапатита и гидроксиапатита / Богданова Е.А., Нефедова К.В., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2021100042; заявл. 11.01.21; опубл. 17.08.21, Бюл. № 23. – 8 с.
23. Крахмал картофельный. Технические условия: ГОСТ Р 53876-2010; введ. 01.01.2012. – М.: Стандартинформ, 2019. – 11 с.
24. Желатин. Технические условия: ГОСТ 11293-89. – Взамен ГОСТ 11293-78, ГОСТ 4821-77, ГОСТ ЭД 1 4821-87, ТУ 10-02-01-21-86; введ. 01.07.1991. – М.: ИПК Изд-во Стандартов, 1989. – 24 с.
25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.05.2026.
26. **Schmidt-Nielsen, K.** Scaling: why is animal size so important? / K. Schmidt-Nielsen – Cambridge: Cambridge University Press, 1984. – 241 p.
27. **Currey,J.D.** Mechanical properties of vertebrate hard tissues / J.D. Currey // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine. – 1998. – V. 212. – I. 6. – P. 399-411. DOI:10.1243/0954411981534178.
28. **Аврунин, А.С.** О физической природе жесткости и прочности костной ткани / А.С. Аврунин, Б.Е. Мельников, Л.К. Паршин и др. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. – 2010. – № 31 (106). – С. 205-210.
29. **Зайцев, Д.В.** Деформация и разрушение человеческого дентина / Д.В. Зайцев, С.С. Григорьев,

О.В. Антонова и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 6. – С. 37-44.
30. **Зайцев, Д.В.** Прочностные свойства дентина и эмали зубов человека при одноосном сжатии / Д.В. Зайцев, П.Е. Панфилов // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21. – Вып. 3. – С. 802-804. DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-802-804.
31. **Петракова, Н.В.** Уплотнение нанопорошков гидроксиапатита с применением гидростатического прессования / Н.В. Петракова, С.М. Баринов, Е.В. Евстратов и др. // Материаловедение. – 2016. – № 11. – С. 35-41.
32. **Бакунова, Н.В.** Влияние термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита / Н.В. Бакунова, С.М. Баринов, В.М. Иевлев и др. // Материаловедение. – 2010. – № 12. – С. 11-15.
33. **Сафронова, Т.В.** Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации/ Т.В. Сафронова, М.А. Шехирев, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 8. – С. 1005-1014.

References:

1. Mondal S., Park S., Choi J., et al. Hydroxyapatite: a journey from biomaterials to advanced functional materials, *Advances in Colloid and Interface Science,* 2023, vol. 321, art. no. 103013, 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.
2. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
3. Iwamoto T., Hieda Y., Kogai Y. Physicochemical characterization and cell behavior of porous hydroxyapatite ceramics doped with Ag ions: Fluorescence quenching in fluorescence-labeled cells, *Applied Materials Today*, 2024. – vol. 36, art. no. 102029, 6 p. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.102029.
4. Hashimoto K., Ohtsuki N., Tsuchiya K., et al. Fabricating ordered porous β-tricalcium phosphate ceramics having specific structure via the replica method using 3D-CAD-designed polymeric templates, *Open Ceramics*, 2026, vol. 25, art. no. 100928, 11 p. DOI: 10.1016/j.oceram.2026.100928.
5. Hutmacher D.W. Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage, *Biomaterials*, 2000, vol. 21, issue 24, pp. 2529-2543. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00121-6.
6. Karageorgiou V., Kaplan D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, *Biomaterials*, 2005, vol. 26, issue 27, pp. 5474-5491. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.02.002.
7. O'Brien F.J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering, *Materials Today*, 2011, vol. 14, issue 3, pp. 85-95. DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70058-X.
8. Hollister S.J. Porous scaffold design for tissue engineering, *Nature Materials*, 2005, vol. 4, issue 7, pp. 518-524. DOI: 10.1038/nmat1421.
9. Kasten P., Beyen I., Niemeyer P., et al. Porosity and pore size of β-tricalcium phosphate scaffold can influence protein production and osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells: An in vitro and in vivo study, *Acta Biomaterials*, 2008, vol. 4, issue 6, pp. 1904-1915. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.05.017.
10. Tripathi G**.,** Basu B. A porous hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering: physico-mechanical and biological evaluations, *Ceramics International*, 2012, vol. 38, issue 1, pp. 341-349. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.07.012.
11. Nandi S.K., Kundu B., Mukherjee J., et al. Converted marine coral hydroxyapatite implants with growth factors: In vivo bone regeneration, *Materials Science and Engineering: C*, 2015, vol. 49, pp. 816-823. DOI: 10.1016/j.msec.2015.01.078.
12. de Oliveira P.T., Nanci A. Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells, *Biomaterials*, 2004, vol. 25, issue 3, pp. 403-413. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00539-8.
13. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
14. Bogdanova E.A., Skachkov V.M. Biomeditsinskiy material na osnove gidroksiapatita i sposob yego polucheniya [Biomedical material based on hydroxyapatite and method for its production]. Patent RF, no. 2782925, 2022. (In Russian).
15. Iwamoto T., Kogai Y. Influence of titanium ion doping on structural changes in porous hydroxyapatite ceramics, *Solid State Sciences*, 2023, vol. 142, art. no. 107222, 7 p. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107222.
16. Fedotov A.S., D.YU. Grachev, Kapustin R.D. Osnovnye svojstva, sposoby polucheniya i napravleniya primeneniya poristykh keramicheskikh materialov [Basic properties, methods of production and areas of

application of porous ceramic materials], *Neftekhimiya [Petroleum Chemistry]*, 2024, vol. 64, no. 4, pp. 317-360. DOI: 10.31857/S0028242124040031. (In Russian).
17. Albano M.P., Genova L.A., Garrido L.B. et al. Processing of porous yttria-stabilized zirconia by tape-casting, *Ceramics International*, 2008, vol. 34, issue 8, pp. 1983-1988. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.07.028.
18. Chen Q., Zou B., Wang X. et al. SLA-3d printed building and characteristics of GelMA/HAP biomaterials with gradient porous structure, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2024, vol. 155, art. no. 106553, 12 p. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2024.106553.
19. GOST R 23999-80. *Kal'tsiya fosfat kormovoj. Tekhnicheskie usloviya* [Fodder calcium phosphate. Specifications]. Moscow, Standartov Publ., 1980, 24 p. (In Russian).
20. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
21. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. *Sposob polucheniya suspenzii apatita* [Method of preparing apatite suspension]. Patent RF, no. 2652193, 2018. (In Russian).
22. Bogdanova E.A., Nefedova K.V., Skachkov V.M. *Sposob izgotovleniya granul iz bioaktivnogo materiala na osnove ftoapatita i gidroksiapatita* [Method for manufacturing granules from bioactive material based on hydroxyapatite or fluorapatite]. Patent RF, no. 2753529, 2021. (In Russian).
23. GOST R 53876-2010. *Krakhmal kartofel'nyj. Tekhnicheskie usloviya* [Potato starch. General specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2019, 11 p. (In Russian).
24. GOST 11293-89. *Zhelatin. Tekhnicheskie usloviya* [Gelatin. Specifications: State Standard 11293-89]. Moscow, IPK Standartov Publ., 1989, 24 p. (in Russian).
25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.05.2026.
26. Schmidt-Nielsen K. *Scaling: why is animal size so important?*. Cambridge, Cambridge University Press, 1984, 241 p.
27. Currey J.D. Mechanical properties of vertebrate hard tissues, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 1998, vol. 212, issue 6, pp. 399-411. DOI: 10.1243/0954411981534178.
28. Avrunin A.S., Melnikov B.E., Л.K. Parshin L.K. et al. O fizicheskoj prirode zhestkosti i prochnosti kostnoj tkani [On the physical nature of bone tissue rigidity and strength], *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU. Nauka i obrazovanie [Scientific and Technical Bulletin of SPbSPU. Science and Education]*, 2010, no. 31 (106), pp. 205-210. (In Russian).
27. Zaytsev D.V, Grigoryev S.S., Antonova O.V. et al. Deformatsiya i razrushenie chelovecheskogo dentina [Deformation and destruction of human dentin], *Deformatsiya i razrushenie materialov [Deformation and destruction of materials]*, 2011, no. 6, pp. 37-44. (In Russian).
28. Zaytsev D.V., Panfilov P.E. Prochnostnye svojstva dentina i emali zubov cheloveka pri odnoosnom szhatii [Strength properties of human dentin and enamel under uniaxial compression], *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye nauki [Tambov University Bulletin. Natural Sciences Series]*, 2016, vol. 21, issue 3, pp. 802-804. DOI:10.20310/1810-0198-2016-21-3-802-804. (In Russian).
29 Petrakova N.V., Barinov S.M., Evstratov E.V. et al. Uplotnenie nanoporoshkov gidroksiapatita s primeneniem gidrostaticheskogo pressovaniya [Compaction of hydroxyapatite nanopowders using hydrostatic pressing], *Materialovedenie [Materials Science]*, 2016, no. 11, pp. 35-41. (In Russian).
30. Bakunova N.V., Barinov S.M., Ievlev V.M. et al. Vliyanie termoobrabotki na spekanie i prochnost' keramiki iz nanoporoshkov gidroksiapatita [Effect of heat treatment on sintering and strength of ceramics made of hydroxyapatite nanopowders], *Materialovedenie [Materials Science]*, 2010, no. 12, pp. 11-15. (In Russian).
31. Safronova T.V., Shekhirev M.A., Putlyaev V.I., Tret'yakov Yu.D. Hydroxyapatite-based ceramic materials prepared using solutions of different concentrations, *Inorganic Materials*, 2007, vol. 43, issue 8, pp. 901-909. DOI: 10.1134/S0020168507080158.