

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ МЕЖАТОМНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТИТАН-КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ
КАЛЬЦИЯ**

И.Ю. Грубова, М.А. Сурменева

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rodeo_88@mail.ru

**MECHANISMS OF INTERATOMIC INTERACTION AT THE TITANIUM-CERAMIC INTERFACE:
FIRST-PRINCIPLES STUDY**

I.Yu. Grubova, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: associate Prof., Dr. R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: rodeo_88@mail.ru

Abstract. *First-principles study to investigate the effect of substitutional Si doping in the amorphous calcium-phosphate (aHA) structure on the work of adhesion, integral charge transfer, charge density difference (CDD) and theoretical tensile strengths between an aHA coating and amorphous titanium dioxide (aTiO₂) substrate will be presented. Our calculations demonstrate that substitution of a P atom by a Si atom in each of the six PO₄ groups in aHA with the creation of OH-vacancies as charge compensation results in a significant increase of the bonding strength of the coating to the substrate. The work of adhesion of the optimized Si-doped interfaces reaches a value of up to $-2.52 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, which is significantly higher than for the stoichiometric aHA / aTiO₂. CDD analysis indicates that the dominant interactions at the interface have significant covalent character. Thus, our calculations therefore demonstrate that the presence of Si in the aHA structure strongly alters not only the bioactivity and resorption rates, but also the mechanical properties of the aHA/aTiO₂ interface.*

Введение. Известно, что керамика на основе гидроксиапатита [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, ГА] занимает лидирующее место среди материалов для получения биосовместимых покрытий на поверхности внутрикостных имплантатов за счёт его близкого химического и кристаллического сходства с естественным минеральным составом костной ткани [1]. В качестве материала-основы для формирования биосовместимых покрытий широко применяются титан (Ti) и сплавы на его основе. Ti имплантаты с ГА покрытием до сих пор остаются одними из самых эффективных для ортопедии и стоматологии и показывают отличную биосовместимость и удовлетворительные механические свойства при кратковременной фиксации имплантата в кости. Однако сформированным на Ti каркасе ГА покрытиям присущи дефекты структуры, такие как большой разброс показателей физических свойств, низкая адгезия покрытия к подложке, низкая прочность на сдвиг, трещины на поверхности границы раздела, которые ограничивают их долговременную стойкость в процессе эксплуатации [2]. Критическим фактором продления срока службы таких металлокерамических медицинских изделий является усиление прочности сцепления между поверхностями ГА покрытия и Ti основы. Обзор

литературных данных показал, что анионные и/или катионные замещения в структуре ГА могут повлиять не только на термическую стабильность, поверхностную реактивность, биологические и антибактериальные свойства, но также и на прочность сцепления на границе раздела ГА/Ti. Так как кремний играет важную роль в здоровье соединительной ткани, значительный интерес исследователей в области анионных замещений вызывает изучение ГА, допированного ионами SiO_4 . Хотя в настоящее время достигнут существенный прогресс как в экспериментальном, так и в теоретическом изучении физических процессов, объясняющих механизмы замещения, тем не менее, детальное понимание характера влияния замещённой подсистемы на поверхностные и интерфейсные свойства остается актуальной задачей. Таким образом, целью данной работы являлось установление на основе первопринципных методов исследования влияния замещения фосфатных групп анионами кремния в структуре ГА на прочность сцепления на границе раздела аморфного ГА (аГА) и аморфного диоксида титана (aTiO_2).

Метод расчета. Все вычисления проводились в программном пакете VASP-4.6 в рамках функционалов метода обобщённого градиента в параметризации PBE. В качестве базиса был использован метод PAW. Величина энергии обрезания для изучаемых систем

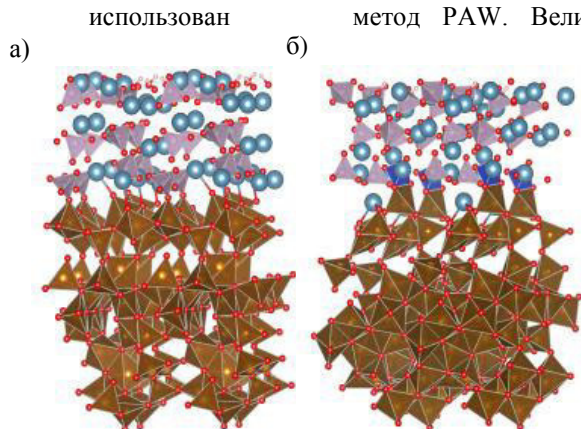


Рис.1. Вид сбоку после релаксации моделей состыковки между aTiO_2 и аГА без замещения (а) и с замещением анионами кремния (б). Красные шарики – О, голубые – Са, белые – Н, фиолетовые – Р, оранжевые – Ti

интерфейсов была равна 500 эВ. Для всех ионов были использованы следующие конфигурации валентных электронов: $1s^1$ для водорода, $3s^23p^3$ для фосфора, $3s^23p^64s^2$ для кальция, $2s^22p^4$ для кислорода, $3s^23p^2$ для кремния и $3d^34s^1$ для титана. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки k-точек $6 \times 6 \times 1$, полученной по схеме Монхорста-Пака. Атомные структуры в работе были визуализированы с помощью программы VESTA-3.

Результаты. На рисунке 1 представлены изучаемые модели интерфейсов после релаксации позиций атомов.

Исследование влияния стехиометрии интерфейса на работу адгезии и атомную структуру в межфазной зоне показало, что замещение приводит к существенным изменениям в значениях работы адгезии (таблица 1), а разница в сравнении с данными для чистого аГА, в среднем составляет 30%.

Таблица 1

Рассчитанные значения работы адгезии и интегрального переноса заряда (ИПЗ) для изучаемых моделей

Система	$W_{\text{ад}}$, Дж/м ²	ИПЗ, электрон
аГА/аTiO ₂	-2,429	-0,467
аSiГА/аTiO ₂	-2,785	-0,346

Увеличение работы адгезии, вероятно, обусловлено образованием новых прочных связей на границе раздела при замещении структуры аГА кремнием (аSiГА). Изображение распределения плотности заряда

валентных электронов со значениями величины изоповерхности $\pm 0,005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ способствовали пониманию механизма химических связей на границе раздела aSiGA/aTiO_2 и aGA/aTiO_2 (рис. 2).

Участки синего и желтого цвета представляют собой накопление и истощение электронов,

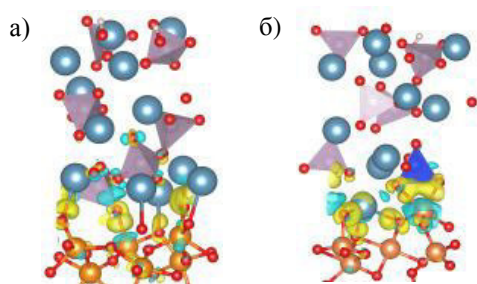


Рис.2. Распределение разности зарядовых плотностей для aGA/aTiO_2 (а) и aSiGA/aTiO_2 (б).

Белые, красные, сиреневые, фиолетовые, синие и оранжевые шарики соответственно представляют следующие атомы H, O, P, Si, Ca, и Ti

соответственно. Как видно из рисунка 2, а и б перераспределение заряда валентных электронов в основном происходит на границе раздела двух структур. Видно, что существует истощение заряда вблизи атомов O из пластины aTiO_2 и накопление заряда вблизи Ca вдоль направления Ca–O. Это указывает на то, что происходит перенос заряда от O к Ca, что приводит, в свою очередь, к образованию ковалентной связи между данными атомами. Существует тот же характер переноса заряда между атомами O

из групп PO_4 и Ti вдоль направления Ti–O на границах раздела. Таким образом можно заключить, что атомы Ti действуют как акцепторы электронов (кислота Льюиса) по отношению к атомам O из молекул PO_4 . Исследование распределения валентных электронов помогло определить образовавшиеся на границе раздела двух структур химические связи и оценить их интенсивность: две ковалентные связи Ti–O (1,90 и 2,22 Å) и три ковалентные связи Ca–O (2,34, 2,44 и 2,46 Å) для aSiGA/aTiO_2 , а также 3 связи Ca–O ($2,43 \pm 0,07$ Å) и одна сильная связь Ti–O (1,83 Å) в случае aGA/aTiO_2 . Связь Ti–O является доминирующей и самой интенсивной. Завершающим анализом было определение ИПЗ методом Бейдера (таблица 1). Расчёт ИПЗ показал, что на aSiGA/aTiO_2 интерфейсе aTiO_2 принимает электроны от аГА в количестве равном 0,467 е и 0,346 е для чистого и замещённого аГА, соответственно, т.е поверхность аГА становится более положительно заряженной после взаимодействия за счёт донорства электронов диоксиду титана для обеих моделей интерфейсов.

Выводы. Изучено влияние замещения в структуре аГА фосфатных групп силикат-ионами на химическую связь и адгезию на межфазной границе раздела aGA/aTiO_2 . Выявлено, что внедрение биосовместимых силикат-ионов в кристаллическую решетку аГА приводит к росту адгезии на $\sim 13\%$ за счёт увеличения количества межфазных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук МК-6287.2018.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. House, W.A. The physico-chemical conditions for the precipitation of phosphate with calcium // Environmental Technology. – 1999. – Vol. 20, № 7. – pp. 727–733.
2. Early failure of hemispheric hydroxyapatite-coated acetabular cups / S. Y. Kim, D. H. Kim, Y. G. Kim [et al.] // Clinical Orthopaedics and Related Research. – 2006. – Vol. 446. – pp. 233–238.