

***Ab initio* МЕТОДЫ РАСЧЕТА ВЛИЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА НА АДГЕЗИЮ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТИТАН-КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ**

И.Ю. Грубова, Р.А. Сурменев, М.А. Сурменова, Э. Нейтс
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rodeo_88@mail.ru

Известно, что керамика на основе гидроксипатита $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ ГА широко используется в медицинской практике в качестве биосовместимого покрытия на внутрикостных имплантатах из сплавов титана (Ti). Однако сформированным на Ti каркасе ГА покрытиями присущи дефекты структуры, ограничивающие их долговременную стойкость в процессе эксплуатации [1]. Таким образом, достаточная прочность сцепления между поверхностями ГА покрытия и Ti основы является критическим фактором продления срока службы таких металлокерамических медицинских изделий. В настоящей работе представлены расчеты из первых принципов (*ab initio*), описывающие влияние замещения фосфатных групп анионами кремния в структуре ГА на прочность сцепления на границе раздела аморфного ГА (а-ГА) и аморфного диоксида титана (а-TiO₂) с применением обменно-корреляционного потенциала GGA по Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [2] и метода коррекции Гримме (DFT-D3) [3], который позволяет описывать влияние Ван-дер-Ваальсовых (vdW) взаимодействий на механизм межфазной связи. В частности, в данной работе обсуждается влияние дисперсионных сил на величину работы адгезии (W_{ad}), равновесную геометрию, и распределение разности зарядовых плотностей (CDD). Все вычисления проводились в программном пакете VASP-4.6. В качестве базиса был использован метод PAW. Величина энергии обрезания для изучаемых систем интерфейсов была равна 500 эВ. Для всех ионов были использованы следующие конфигурации валентных электронов: $1s^1$ для H, $3s^23p^3$ для P, $3s^23p^64s^2$ для Ca, $2s^22p^4$ для O, $3s^23p^2$ для Si и $3d^34s^1$ для Ti. 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.

Проведённые расчёты показывают, что замещение атома P атомом Si в структуре а-ГА

(а-Si-ГА) при учёте образования ОН-вакансий в качестве компенсации заряда приводит к значительному увеличению прочности связи покрытия с подложкой в случае использования PBE-GGA функционала. Работа адгезии кремний-замещённых интерфейсов, с оптимизированной геометрией, достигает значения – 2,855 Дж/м², что значительно выше, чем для стехиометрического интерфейса а-ГА/а-TiO₂ (Таблица 1). Тем не менее, было обнаружено, что включение в расчёт взаимодействия Ван-дер-Ваальса может привести как к уменьшению, так и к увеличению значения работы адгезии и длины равновесных связей на границе раздела двух фаз (Таблица 1). В частности, расчёт W_{ad} показал, что вклад взаимодействий vdW довольно высок, так как значение разности ($W_{\text{ad}} - W_{\text{ad}}(\text{vdW})$) в среднем превышает 1,1 Дж/м² и 0,5 Дж/м² для а-ГА/а-TiO₂ и а-Si-ГА/а-TiO₂ соответственно (Таблица 1). Таким образом, представленные результаты показывают, что включение взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса имеет важное значение для точного описания характера и сил химических связей, образованных на границе раздела а-ГА/а-TiO₂, и, что эти взаимодействия особенно важны для практического медицинского применения биоматериалов на основе ГА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук МК-330.2020.8.

Таблица 1. Значения работа адгезии, рассчитанные с использованием различных обменно-корреляционных функционалов

Система	W_{ad} (J/m ²)			
	а-ГА/а-TiO ₂		а-Si-ГА/а-TiO ₂	
Состыковочная позиция атомов на границе раздела	I	II	I	II
	Функционал			
PBE	-0,690	-2,030	-1,370	-2,855
DFT-D3	-1,740	-0,930	-0,870	-2,315

Список литературы

1. *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.– V.446.– P.233–238.
2. *Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple* / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*, 1996.– V.77.– №18.– P.3865–3868.
3. *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu* / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *The Journal of Chemical Physics*, 2010.– V.132.– №15.– Art.– №154104 [19 p.].

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

М.Е. Егамкулов, И.Н. Шевченко, Цзя Лицзе
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.В. Лямина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Yegamkulov@mail.ru*

В последнее время использование наночастиц (НЧ) в качестве ингибиторов коррозии привлекло особое внимание. Обширные исследования были проведены для улучшения коррозионной стойкости металлов с использованием в качестве ингибиторов наночастиц TiO₂, ZnO, SiO₂, Al₂O₃ и др. [1, 2]. Положительный эффект усиления коррозионной защиты таких ингибиторов обусловлен малым размером и большим, по сравнению с макрочастицами, содержанию поверхностных атомов и молекул. Благодаря этому, при использовании НЧ наблюдается эффективное заполнение пор и дефектов на поверхности, что препятствует проникновению молекул агрессивных сред.

В нашей работе мы предлагаем использовать для коррозионной защиты стали комбинированные растворы традиционных ингибиторов (полиэтиленгликоль (ПЭГ), тиомочевина (Тио)) с наночастицами ZrO₂, который хорошо известен своими адгезионными свойствами. Оценку эффективности ингибитора проводили методом

потенциометрии. Исследования проводили в трех средах: кислой щелочной и нейтральной. В качестве рабочего электрода использовали исследуемый металл – низколегированную сталь У8А.

На рис. 1 представлено влияние ингибиторов на изменение равновесного потенциала в

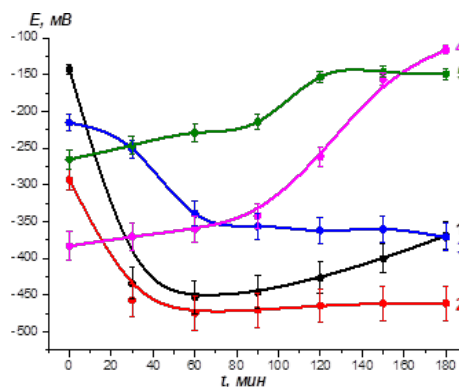


Рис. 1. Потенциал стали У8А в 0,1 М NaOH: 1 – У8А; 2 – У8А + Тио; 3 – У8А + ПЭГ-400; 4 – У8А + Тио + НЧ ZrO₂; 5 – У8А + ПЭГ-400 + НЧ ZrO₂.

Таблица 1. Равновесные потенциалы, E_{равн}, мВ

Образцы \ среда	0,1 М HCl (pH=1)	0,1 М NaCl (pH=7)	0,1 М NaOH (pH=13)
У8А	-430	-500	-385
У8А+Тио	-450	-490	-475
У8А+ПЭГ-400	-425	-440	-385
У8А+Тио+НЧ ZrO ₂	-275	-410	-125
У8А+ПЭГ-400+НЧ ZrO ₂	-150	-445	-150