

## 2. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### 2.1. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ

*Заводинский Виктор Григорьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор, директор. Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской Академии Наук. E-mail: vzavod@mail.ru*

Аннотация: Методами теории функционала плотности и псевдопотенциала исследовано разрушение поверхности нанопроволок TiC под действием растягивающих напряжений. Изучено влияние окисления и нитридизации поверхности, а также влияние царапины атомарного масштаба. Показано, что окисление атомарно гладкой поверхности TiC ведет к облегчению процесса разрушения, в то время как нитридизация делает поверхность прочнее. Влияние царапины, в основном, проявляется в том, что связи между атомами, прилегающими к царапине, укорачиваются и делаются прочнее, в результате чего разрушение приповерхностного слоя начинается на некотором расстоянии от царапины, на краях наносистемы. Исследование поверхности TiC, имеющей царапину атомарного масштаба, показывает, что такая царапина может быть весьма эффективно залечена атомами кобальта.

Ключевые слова: моделирование, трещины, поверхность, карбид титана

### 2.1. QUANTUM-MECHANICS STUDY OF THE SURFACE DESTRUCTION OF THE TITANIUM CARBIDE BASED NANOSYSTEMS UNDER THE STRETCHING TENSIONS

*Zavodinsky Victor G., the Doctor of Science in Physics and Mathematics, professor, director. Institute for Material Studies, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences. E-mail: vzavod@mail.ru*

Abstract: The destruction of the TiC nanowire surface under stretching tension was studied with methods of the density functional theory and pseudo-potential. Influence of the surface oxidation and nitridization was investigated as well as influence of the atomic scale scratch. It was shown that oxidation of a smooth TiC surface rules to simplification of the destruction process, while the surface nitridization makes it more stronger. Influence of scratch results in shortening and strengthening of atomic bonds near the scratch, thus destruction of undersurface layer begins at some distance from the scratch, at edges of the nanosystem. Investigation of the TiC surface having the atomic scale scratch shows that such scratch can be healed effectively by atoms of cobalt.

Index terms: modeling; cracks; surface; titanium carbide

---

#### Введение

Излишне говорить, какую важную роль играют трещины в уменьшении прочности материалов. Стремительно развивающиеся нанотехнологии заставляют исследователей обратить особое внимание на образование трещин в нанобъектах, так как в этом случае размеры трещин могут быть сравнимы с размерами деталей и инструментов. Если говорить о теоретическом изучении таких объектов, то наиболее

адекватным подходом является квантово-механическое моделирование.

Настоящая работа посвящена моделированию начальной стадии образования трещин на поверхности нанопроволок TiC в рамках теории функционала плотности [1,2]. В твердых сплавах, используемых для резания, чаще используется карбид вольфрама, однако нами выбран в качестве исследуемого материала карбид титана, поскольку он обладает более

высокой хрупкостью, и процессы разрушения идут в нем более четко.

### Описание подхода

Теория функционала плотности опирается на утверждения Хоэнберга-Кона [1] и Кона-Шэма [2] о том, что одночастичные электронные энергии  $\varepsilon_i$  и волновые функции  $\psi_i$  могут быть найдены из набора уравнений

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}),$$

где  $V_{\text{eff}}$  – эффективный потенциал,

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}),$$

$V_{\text{xc}}$  – обменно-корреляционный потенциал,  $V_{\text{ext}}$  is – внешний потенциал, складывающийся в нашем случае из суммы псевдопотенциалов атомов, входящих в изучаемую систему. В данной работе все расчеты были проведены с помощью пакета FN96md [3].

Для изучения образования трещин вблизи поверхности при растяжении поверхностного слоя была использована модель, изображенная на Рис. 1.

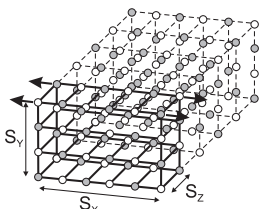


Рис. 1. Схема нанопроволоки TiC (WC). Серые кружки – атомы Ti, белые – атомы углерода.

Сплошные линии очерчивают реальную ячейку ( $\text{Ti}_{24}\text{C}_{24}$ ), используемую для вычислений, пунктирные линии изображают виртуальное периодическое продолжение, моделирующее бесконечную нанопроволоку в направлении Z.

Нижний слой нанопроволоки (в направлении Y) был фиксирован, а верхний слой растягивался (пошагово) одновременно в положительном и в отрицательном направлении по оси X. На каждом шаге крайние атомы верхнего слоя фиксировались, а все остальные (кроме самых нижних) могли сдвигаться под действием внутренних сил. В специальных случаях структура верхнего слоя могла отличаться от изображенной на Рис. 1. Например, атомы углерода могли быть замещены атомами кислорода, азота или кобальта.

### Результаты и обсуждение

#### А. Чистая, атомарно гладкая поверхность TiC

Прежде всего, мы изучили образование трещин на чистой, атомарно гладкой поверхности TiC. Эволюция такой системы при пошаговом растяжении поверхности показана на рисунке 2.

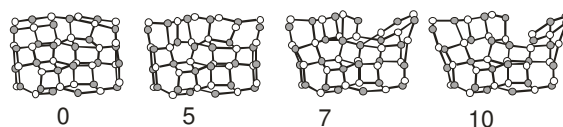


Рис. 2. Эволюция атомной структуры нанопроволоки TiC (две атомные плоскости в плоскости XY) при пошаговом растяжении поверхностного слоя. Цифры под картинками – номера шагов растяжения поверхностного слоя в направлении X.

Наши расчеты показывают, что на седьмом шаге межатомные связи в поверхностном слое TiC начинают рваться, и образуется зародыш трещины. Для получения дополнительной информации о процессах, протекающей в изучаемой системе, мы проанализировали изменение полной энергии и сил. Результаты показаны на Рис. 3, где видно, что энергия системы растет вплоть до пятого шага. Затем она уменьшается и имеет минимум на седьмом шаге. В целом мы можем заключить, что изменения энергии коррелируют с изменениями атомной структуры.

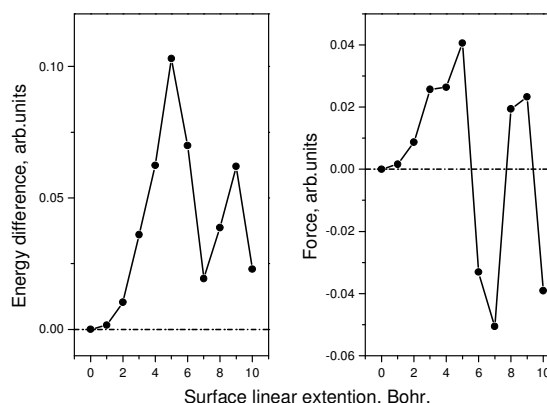


Рис. 3. Изменения полной энергии (слева) и сил (справа) для идеальной нанопроволоки TiC как функции растяжения поверхности.

### Б. Оксидированные и нитридизованные поверхности

Поскольку режущие инструменты, содержащие карбиды переходных металлов, работают, как правило, в воздушной среде, весьма важно изучить влияние кислорода и азота на образование трещин. С этой целью атомы углерода в верхних слоях TiC замещались атомами кислорода или азота.

На Рис. 4 показаны энергетические результаты для оксидированных поверхностей TiC.

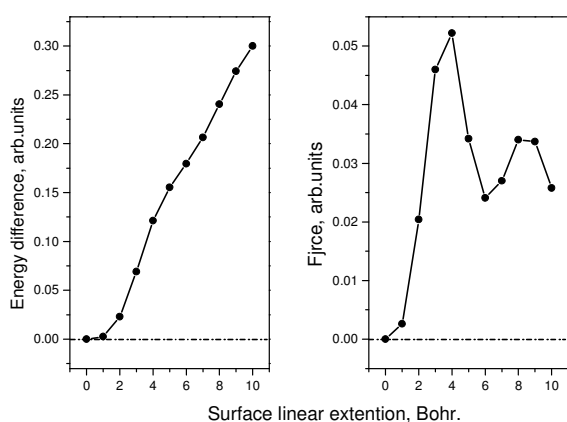


Рис. 4. Изменения полной энергии (слева) и сил (справа) для оксидированной нанопроволоки TiC как функции растяжения поверхности.

Мы видим, что в случае оксидирования поверхности TiC энергия растет монотонно, однако поведение растягивающих сил показывает, на четвертом-пятом шаге начинается разрушение. Для получения дополнительной информации рассмотрим изменения атомной структуры (Рис. 5).

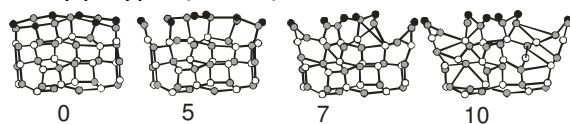


Рис. 5. Эволюция атомной структуры оксидированной нанопроволоки TiC при пошаговом растяжении поверхностного слоя.

Мы видим, что атомная структура приповерхностного слоя заметно разрушается. Таким образом, мы можем заключить, что необходимо проводить одновременное детальное изучение изменений энергии, сил и атомной структуры, чтобы судить о начале разрушения приповерхностного слоя.

Аналогичные исследования были проведены для нанопроволоки, поверхностные углеродные атомы которой были замещены атомами азота. Глядя на кривые энергии (Рис. 6, слева), трудно сказать, началось ли разрушение в этих системах.

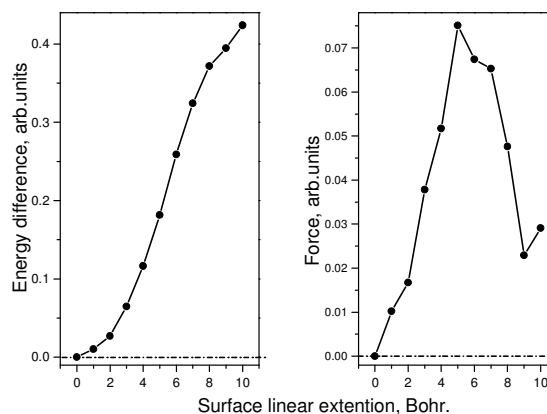


Рис. 6. Изменения полной энергии (слева) и сил (справа) для нитридизованной нанопроволоки TiC как функции растяжения поверхности.

Кривые энергии демонстрирует монотонный рост. Однако график изменения сил показывает, что на пятом шаге начинается разрушение. В это же время, картины атомной структуры (Рис. 7) показывают, что разрушение на пятом шаге остается невидимым.

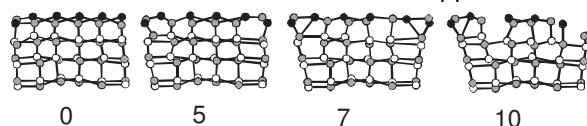


Рис. 7. Эволюция атомной структуры нитридизованной нанопроволоки TiC при пошаговом растяжении поверхностного слоя.

### В. Поведение поверхности, имеющей царапину

Механические повреждения поверхности часто являются фактором, облегчающим образование трещин. Одним из важнейших таких повреждений является царапина. Интересно рассмотреть на атомарном уровне влияние царапины на разрушение приповерхностного слоя в процессе его растяжения.

Для этих исследований мы использовали наносистему TiC, аналогичную представленной на Рис. 1, т.е. нанопроволоку, бесконечную в направлении Z. Царапина была смоделирована

лирована удалением с ее поверхности одного атомного ряда, содержащего чередующиеся атомы Ti и C. Процедура исследований была аналогично описанной в предыдущих разделах, а именно: на начальном этапе система приводилась в полное равновесие, а затем ее поверхностный слой (в данном случае – два атомных слоя) пошагово растягивался в направлении X (шаг составлял одну атомную единицу, равную 1 Bohr), и на каждом шаге находились новые равновесные позиции атомов и полная энергия системы. Исследования были проведены как для чистой поверхности TiC, так и для случаев, когда поверхностные атомы углерода были замещены атомами кислорода и азота. При этом учитывалось, что атомы O и N могут заполнять трещину, заменяя собой недостающие атомы Ti и C. Кроме того, был изучен случай заполнения трещины атомами кобальта, который обычно используется в твердых сплавах в качестве цементирующей связки.

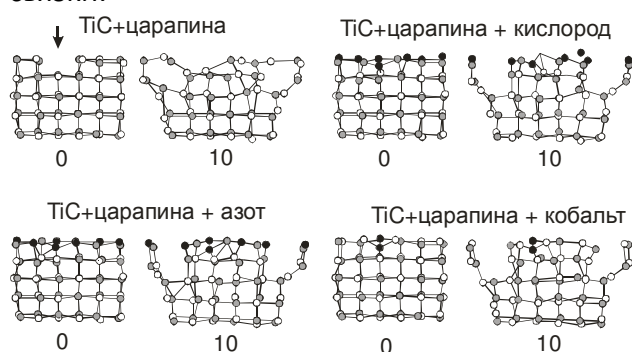


Рис. 8. Схема трансформации атомной структуры приповерхностного слоя нанопроволоки TiC при его одномерном растяжении. Белые кружки – атомы C, серые – атомы Ti, черными кружками обозначены атомы O, N или Co. Стрелка указывает место формирования царапины. Цифры под рисунками – номера шага растяжения.

В качестве параметра, характеризующего разрушение поверхностного слоя, мы выбрали дисперсию (т.е. разброс величин) межатомных расстояний в первом и втором (от поверхности) атомном слое. В ненарушенном слое TiC дисперсия мала (все длины связей примерно одинаковы), в разрушенном имеется большой разброс длин. Результаты расчетов сопоставлялись с данными,

полученными для нанопроволоки TiC без царапины.

Из Рис. 8 видно, что царапина на поверхности чистого карбида титана не ведет к разрушению приповерхностного слоя вблизи ее. Разрушаются участки, удаленные от нее, расположенные возле краев наносистемы. Сходная картина наблюдается и в тех случаях, когда трещина «залечена» атомами кислорода, азота, либо кобальта. Сопоставление с рисунками 2, 5 и 7, позволяет сказать, что приповерхностный слой TiC даже упрочняется вблизи царапины.

Для более детальных выводов мы проанализировали длины межатомных связей в изученных системах. Результаты анализа приведены в Таблице 1, где для сравнения указаны соответствующие данные, полученные для аналогичных систем без царапины.

Таблица 1

Разброс величин длин межатомных связей в приповерхностном слое до растяжения (шаг 0) и после растяжения (шаг 10).  
Величины приведены в нанометрах.

| Атомарно гладкая поверхность |                |        |                |              |                |              |
|------------------------------|----------------|--------|----------------|--------------|----------------|--------------|
|                              | 1 атомный слой |        | 2 атомный слой |              |                |              |
|                              | 0 шаг          | 10 шаг | 0 шаг          | 10 шаг       |                |              |
| TiC                          | 0,112          | 0,423  | <b>0,121</b>   | <b>0,154</b> |                |              |
| TiC+O                        | 0,052          | 0,366  | <b>0,061</b>   | <b>0,148</b> |                |              |
| TiC+N                        | 0,106          | 0,266  | <b>0,067</b>   | <b>0,143</b> |                |              |
| Поверхность с царапиной      |                |        |                |              |                |              |
|                              | 1 атомный слой |        | 2 атомный слой |              | 3 атомный слой |              |
|                              | 0 шаг          | 10 шаг | 0 шаг          | 10 шаг       | 0 шаг          | 10 шаг       |
| TiC                          | 0,045          | 0,215  | 0,060          | 0,270        | <b>0,054</b>   | <b>0,152</b> |
| TiC+O                        | 0,094          | 0,297  | 0,068          | 0,324        | <b>0,073</b>   | <b>0,156</b> |
| TiC+N                        | 0,111          | 0,327  | 0,091          | 0,308        | <b>0,101</b>   | <b>0,172</b> |
| TiC+Co                       | 0,132          | 0,344  | 0,083          | 0,320        | <b>0,104</b>   | <b>0,144</b> |

Анализируя результаты, приведенные в Таблице 2, следует иметь в виду, что при сравнении атомарно гладкой поверхности и поверхности с царапиной наибольший смысл имеет сопоставление второго атомного слоя первой системы с третьим атомным слоем второй системы. Эти данные выделены в таблице жирным шрифтом. Сравнить при этом следует не абсолютные значения разбросов длин связей (на 10 шаге), а величины, отнесенные к соответствующим вели-

чинам, полученным для нерастянутого слоя (на шаге 0). Такие относительные величины могут быть названы коэффициентами разрушения. Они представлены в Таблице 2.

Таблица 2

Коэффициент разрушения приповерхностного слоя при его растяжении на 1 нм.

| Поверхность      | TiC  | TiC+O | TiC+N | TiC+Co |
|------------------|------|-------|-------|--------|
| Атомарно гладкая | 1,27 | 2,42  | 2,13  |        |
| С царапиной      | 2,81 | 2,13  | 1,70  | 1,38   |

Цифры, приведенные в Таблице 2, позволяют сделать вывод: кислород и азот могут увеличивать прочность приповерхностного слоя карбида титана, имеющего мелкие царапины, однако кобальт для этой цели более эффективен. Этот результат согласуется с выводом, сделанным ранее в работе [4], о том, что кобальт может играть в твердых сплавах не только роль связки, но и повышать его механические свойства за счет залечивания структурных дефектов в кристаллитах карбидов.

### Выводы

Показано, что оксидирование поверхности TiC ведет к облегчению образования трещин. Нитридизация, напротив, делает эти поверхности несколько прочнее.

Исследование поверхности TiC, имеющей царапину атомарного масштаба, показывает, что такая царапина может быть весьма эффективно залечена атомами кобальта; оксидирование и нитридизация поверхности также способствует залечиванию нанотрещин.

В целом, можно заключить, что квантово-механическое моделирование на атомном уровне может дать ценную информацию о процессах разрушения поверхности наносистем и твердых тел.

### Список литературы:

1. H. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 1964, 136, B864-71.
2. W. Kohn, J.L. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 1965, 140, A1133-38.
3. M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. Comp. Phys. Commun. 1997, 107, 187-205.
4. V.G. Zavodinsky. Small tungsten carbide nanoparticles: Simulation of structure, energetic, and tensile strength. International J. Refract. Met. Hard Mater. 2010, 28, 446-450.