

УДК 539.3:669.01:681.142.33

*V. V. Ogorodnikov***Компьютерное моделирование атомных механизмов деформации и разрушения тугоплавких карбидов методом молекулярной динамики***V. V. Ogorodnikov***Computer Modeling of Atomic Mechanisms of Refractory Carbides Deformation and Fracturing by Molecular Dynamics Method**

Разработана модель межатомных взаимодействий в тугоплавких карбидах d-переходных металлов, позволяющая эффективно использовать метод молекулярной динамики для проведения виртуальных испытаний нанокристаллов на прочность при различных видах нагружения в широком интервале температур. Приведены параметры разработанных потенциалов и дан пример расчета линейного растяжения нанокристалла карбида титана до разрушения при 300, 1000 и 2000 К. Показаны структуры разрушения и изменение энергии межатомных взаимодействий в ходе деформации. Результаты показывают перспективность предложенного метода для исследования атомных механизмов деформации и разрушения наноматериалов.

**Ключевые слова:** тугоплавкие карбиды, деформация, разрушение, моделирование, молекулярная динамика.

DOI 10.14258/izvasu(2014)1.1-22

Особо тугоплавкие материалы, к которым прежде всего относятся карбиды переходных металлов IV–VI групп ( $T_{пл}$  до 4000 °С), обладают также особой высокой твердостью и хрупкостью, что обусловило их широкое применение в инструментальной, обрабатывающей и абразивной промышленности. Естественным является применение этих материалов и в конструкциях высокотемпературного назначения, особенно в атомной и авиакосмической технике в условиях отсутствия контакта с кислородом. При этом к ним предъявляются все новые требования, не только как к огнестойким материалам, но и как к высокотемпературным конструкционным материалам, заменяющим металлические сплавы, которые теряют свою конструкционную прочность при температурах выше 1200 °С.

Отличительной чертой тугоплавких карбидов (TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, Mo<sub>2</sub>C, WC) является также необычное сочетание свойств — ме-

In the paper, a model of interatomic interactions in refractory carbides of d-transition metals is developed. The model effectively utilizes a molecular dynamics method for virtual testing of strength of nanocrystals under different types of loading and in a wide range of temperatures. Parameters are obtained in a form of pair potentials, and, as an example, the linear stretching of titanium carbide nanocrystals up to destruction at 300, 1000, and 2000 K is calculated. Types of destruction and changes of interatomic interaction energies during destruction are presented. The proposed method seems to be prospective for studying of atomic mechanisms of nanomaterial deformation and fracturing.

**Key words:** refractory carbides, deformation, fracture, modeling, molecular dynamics.

таллов (высокая электропроводность) и керамики (высокая хрупкость). Не так давно было открыто неожиданное для них свойство сверхпластичности — в сплавах TiC-ZrC [1, с. 100; 2, с. 112], VC — ZrC и VC — HfC [3, с. 1279] при довольно высоких температурах ( $T \geq 0,5 T_{пл}$ ). Особые свойства карбидных сплавов определяются их эвтектическими или близкими к эвтектическим диаграммами состояния [4, с. 658].

Молекулярно-динамические расчеты основаны на использовании модельных потенциалов межатомных взаимодействий. Из обзора имеющейся литературы известно, что в работе [5, р. 9072] предложен полумпирический многочастичный потенциал для ZrC, описывающий взаимодействия Zr — Zr и Zr — C в приближении вторых моментов (Finnis-Sinclair method). Этот потенциал применен для вычисления некоторых равновесных свойств малых атомных кластеров ZrC. В работе [6, р. W6.3.1] использована

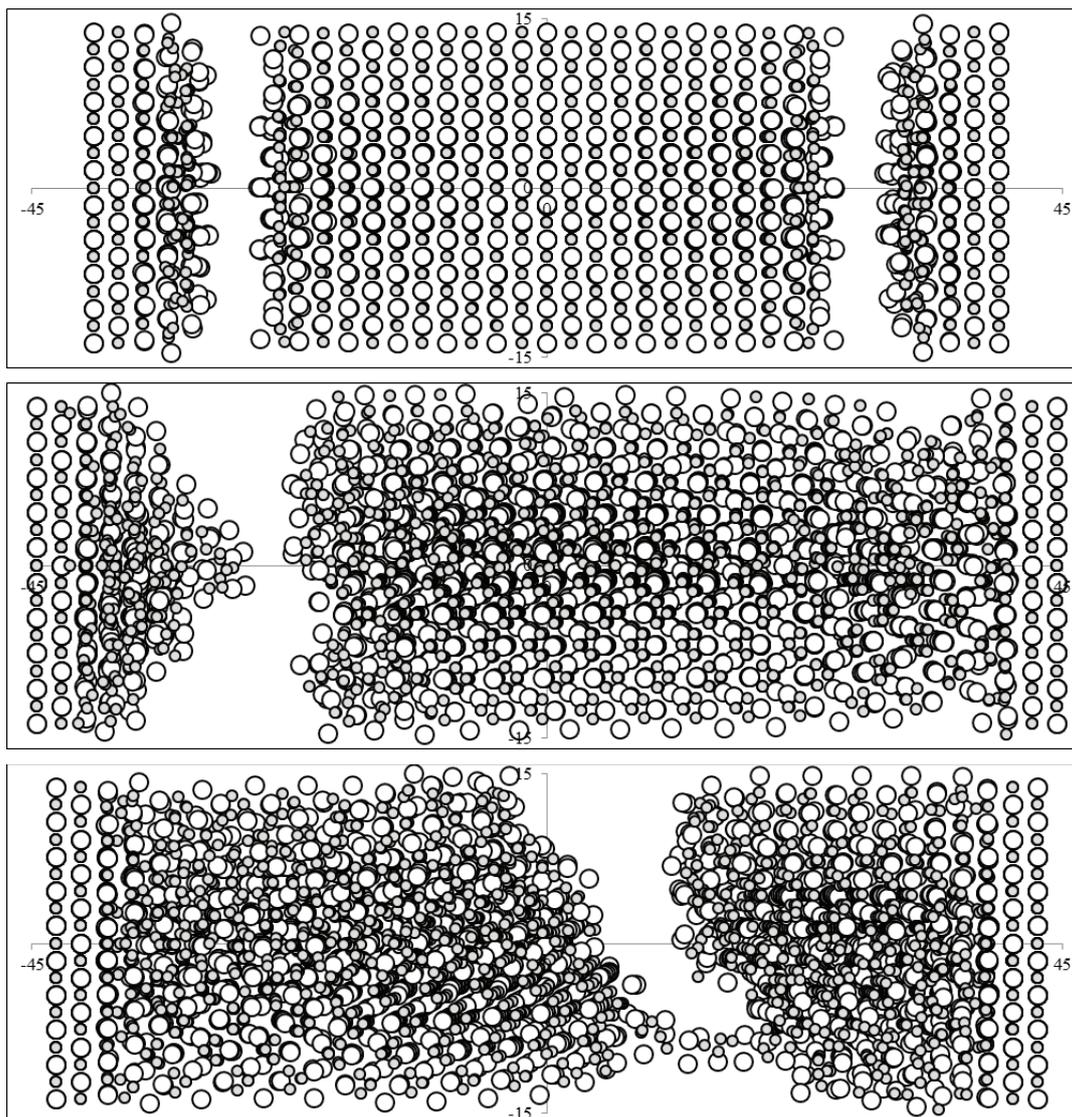


Рис. 1. Виды разрушений при испытании нанокристаллов TiC на разрыв при разных температурах: 300 К (верхний рисунок), 1000 К (средний рисунок) и 2000 К (нижний рисунок). Условия испытания: постоянная скорость растяжения — 0,00001 нм на каждом шаге итерации (0,001 фс). Число атомов в образце составило 33X11X11=3993 (Ti — 1996, С — 1997). Показан вид на плоскость (110). Большие белые кружки — Ti, малые серые кружки — С

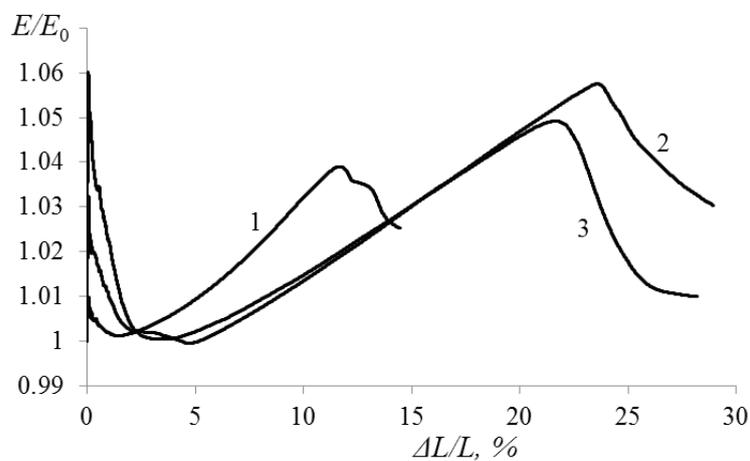


Рис. 2. Изменение энергии межатомных взаимодействий от удлинения в относительных единицах: 1–300 К; 2–1000 К; 3–2000 К

первопринципная молекулярная динамика (SIESTA method) для моделирования малых кластеров карбида титана TiC. Максимальное число атомов в кластерах составляло 63 в работе [5, p. 9072] и до 40 в работе [6, p. W6.3.1]. Ряд работ посвящен применению метода погруженного атома для описания межатомных взаимодействий в карбидных системах [7, p. 3481; 8, p. 1288; 9, p. 3140]. Однако в МД-расчетах полученные в них потенциалы не применялись; так что задача, сформулированная в данном исследовании, ставится впервые.

Ранее МД-метод был использован нами [10, с. 1; 11, с. 5; 12] для исследования атомных механизмов деформации и разрушения тугоплавких *d*-переходных металлов. Были обнаружены на МД-моделях такие механизмы, как переориентация атомных плоскостей в поле деформирующих напряжений (ориентационный эффект), фрагментация нанокристалла, зарождение и развитие нанотрещин, дефектов упаковки, сдвиги плоскостей и др. Полученные выводы вполне согласуются с существующими физическими представлениями о природе таких процессов в металлических кристаллах, давая им конкретное толкование на атомном уровне. Для описания потенциалов межатомных взаимодействий была использована простая парнопотенциальная модель, опирающаяся на экспериментальные данные по ряду основополагающих свойств (энергия связи, период решетки, атомный радиус, объемный коэффициент упругости и постоянная Грюнайзена). Несмотря на учет таких факторов, как многочастичный характер связей, несоблюдение равенства Коши и объемные силы, атомная динамика деформации и разрушения в исследованных металлических системах (с учетом двух координационных сфер) оказалась по физическим выводам достаточно адекватной. Кстати, параллельные расчеты для всестороннего растяжения нанопара с использованием многочастичного метода погруженного атома [13] показали результаты, согласующиеся с нашими.

В данной работе использован указанный опыт описания межатомных взаимодействий с рядом дополнений [14, с. 86]. Так как карбид является двухатомной системой, потребовались дополнительные данные для расчета парных взаимодействий в химическом соединении. Для этого были проведены специальные первопринципные расчеты для двухатомных молекул типа металл — металл, металл — углерод и углерод — углерод, причем были получены зависимости энергии взаимодействия от расстояния между атомами в широком интервале расстояний с малым шагом. Эти зависимости были обработаны таким образом, чтобы учесть взаимодействия в карбиде в пределах двух координационных сфер и достичь соответствия с энергией когезии и другими свойствами твердого тела.

В результате были получены зависимости для парных потенциалов в твердом теле, которые можно аппроксимировать стандартными потенциалами типа Морзе и пр. Нами для этой цели была выбрана так называемая универсальная энергетическая зависимость Роуза [15, p. 2963]

$$E = -E_0(1 + bx)\exp(-bx),$$

где  $x = R/R_0$ ,  $R$  — расстояние между атомами;  $R_0$  — равновесное расстояние парного взаимодействия в нанокристалле TiC;  $E_0$  — энергия диссоциации парной связи в твердом теле;  $b$  — безразмерный параметр упругости, учитывающий объемный модуль упругости, период решетки и молярный объем TiC. Она описывает большое многообразие энергетических состояний различных твердых тел и молекул в зависимости от характерных расстояний между внутренними частями. Сюда относятся также межатомные взаимодействия в процессах диссоциации, когезии, адгезии, адсорбции и т. п.

В нашей работе [16, с. 15; 17, с. 4] дано теоретическое обоснование этой эмпирической зависимости, показана ее связь со стандартными потенциалами и возможность использования как обобщенного универсального потенциала. В таблице приведены параметры полученных парных потенциалов.

Параметры потенциалов для межатомных взаимодействий в карбиде титана

	Ti-Ti	C-C	Ti-C
$R_0, \text{Å}$	2.92	1.54	2.21
$E_0, \text{eV}$	1.25	1.77	3.47
$b$	5.21	4.76	4.85

После тестирования приведенные потенциалы были использованы для МД-расчетов линейного растяжения ряда тугоплавких карбидов. Ограничения по объему статьи не позволяют проиллюстрировать достаточно полно кинетику деформации и разрушения карбидных нанообразцов.

МД-расчеты позволяют детально описать атомную динамику процесса деформации и разрушения, механизмы атомно-структурных перестроек, вычислить энергетические затраты на разных стадиях процесса и определить прочностные свойства. Разработанные потенциалы и программы их реализации в МД-расчетах удобны для использования в качестве виртуального «испытательного стенда» при различных механических испытаниях нанокристаллов (растяжение, сжатие, изгиб, наноиндентирование и др.).

*Автор благодарит за поддержку этой работы в рамках финансирования проекта № 03-07-12 совместных научных проектов НАН Украины и Сибирского отделения РАН.*

## Библиографический список

1. Огородников В.В., Свердлик Н.Н. Теоретический анализ процесса гомогенизации дисперсных смесей псевдобинарной системы TiC — ZrC при спекании и горячем прессовании // *Высокотемпературные карбиды*. — Киев, 1975.
2. Огородников В.В., Свердлик Н.Н. Экспериментальное исследование процесса уплотнения и гомогенизации дисперсных смесей псевдобинарной системы TiC — ZrC при спекании и горячем прессовании // *Высокотемпературные карбиды*. — Киев, 1975.
3. Андриевский Р.А., Спивак И.И., Клименко И.И. // *ДАН СССР*. — 1972. — 203, №6.
4. Огородников В.В., Огородникова А.А. Расчет диаграмм состояния псевдобинарных систем, образуемых карбидами Ti, Zr и Hf // *Неорганические материалы*. — 1977. — №4.
5. Li J., Liao D., Yip S., Najafabadi R., Ecker L. Force-based many-body interatomic potential for ZrC // *J. Appl. Phys.* — 2001. — №11.
6. Postnikov A. V., Entel P. Ab initio Molecular Dynamics and Elastic Properties of TiC and TiN Nanoparticles // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2002.
7. Young-Min Kim, Byeong-Joo Lee. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Ti — C and Ti — N binary systems // *Acta Materialia*. — 2008.
8. Hyun-Kyu Kim, Woo-Sang Jung and Byeong-Joo Lee. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Nb — C, Nb — N, Fe — Nb — C and Fe — Nb — N Systems // *J. Materials Research*. — 2010.
9. Hyun-Kyu Kim, Woo-Sang Jung, Byeong-Joo Lee. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Fe — Ti — C and Fe — Ti — N systems // *Acta Materialia*. — 2009.
10. Шпак А.П., Огородников В.В., Малишевский К.В., Куницкий Ю.А. Компьютерный эксперимент по деформации нанокристаллов системы «хром — ниобий». 1. Атомно-структурные перестройки // *Проблемы прочности*. — 2005. — №1.
11. Шпак А.П., Огородников В.В., Малишевский К.В., Куницкий Ю.А. Компьютерный эксперимент по деформации нанокристаллов системы «хром — ниобий». 2. Механические свойства // *Проблемы прочности*. — 2005. — №2.
12. Покропивный В.В., Роговой Ю.И., Огородников В.В., Лисенко А.А. Атомистическое моделирование материалов. — Киев, 2008.
13. Котречко С.А., Мешков Ю.Я. Предельная прочность. — Киев, 2008.
14. Огородников В.В., Григорьев О.Н., Бекенев В.Л., Картузов В.В. Межатомные потенциалы взаимодействия для особо тугоплавких соединений // *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: труды ИПМ*. — Киев, 2013. — Вып. 15.
15. Rose J.H., Smith J.R., Guinea F., Ferrante J. Universal features of energy dependences for solids // *Phys. Rev.* — 1984. — №6.
16. Огородников В.В. Аналитический вывод и анализ универсальных уравнений  $E(V)$  — и  $P(V)$  — состояния твердых тел // *Физика и техника высоких давлений*. — 1994. — №4.
17. Огородников В.В. Изотермические уравнения состояния карбидов // *Карбиды и материалы на их основе*. — Киев, 1995.