

УДК 621.9

С.В. Серый

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР
С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет

Изложены основные положения моделирования наноструктур из тугоплавких соединений, использующихся в качестве износостойких покрытий для режущего инструмента. Предложена пространственная атомная структура наночастиц размером от пяти до пятнадцати нанометров. Определены их упругие и прочностные свойства, а также распределение электронной плотности на уровне Ферми и энергии межатомной связи.

Ключевые слова: наночастицы, функциональные свойства, износостойкость.

Сборка наноструктур – это технология осуществления манипулирования атомами. При разработке наноструктур (наносистем) с заданными функциональными свойствами необходимо использовать подходы квантовой механики и её основные принципы [1].

При разработке наноструктур с заданными функциональными свойствами путём атомной сборки важно учитывать положение (координаты) каждого атома. Эта задача успешно решается пока только математическим моделированием.

Если в традиционных металлических материалах положение атомов в узлах кристаллической решётки определено, т.е. существует обычная повторяемость или простая трансляция элементарной ячейки, то в сложной наноструктуре организацию атомов необходимо задавать. Поэтому возникает естественный вопрос: каковы принципы организации последовательности расположения атомов в наноструктуре и её форма для обеспечения заданных функциональных свойств?

Существует ряд методов расчёта энергии межатомных связей в структуре, самый достоверный из которых *abinitio*-метод функционала электронной плотности. Однако в силу указанных требований, т.е. необходимость точного определения координат каждого атома, существующие программные продукты (GAMESS, Abinit, FHI и др.) оказываются достаточно эффективными при математической моделировании сборки наноструктур небольшого порядка (10^2 - 10^3 атомов). Кроме того, не ясно, можно ли на основе расчёта полной энергии или энергии связи атомов прогнозировать функциональные свойства наноструктур, так как они зачастую определяются её формой? В этой связи необходимы новые подходы к прогнозированию функциональных свойств наноструктур.

Разработан метод моделирования на основе теории функционала плотности (ТФП, англ. -DFT). Согласно ТФП, все электронные свойства системы, включая энергию, могут быть получены из электронной плотности (без знания волновых функций). Применяют два типа ТФП: приближение локальной плотности, где предполагается, что локально электронная плотность систем может быть описана как электронная плотность однородного электронного газа, и приближение локальной спиновой плотности, где электронная плотность разделяется на плотность электронов со спинами α и β . Электронная плотность – мера «плотности» электронного облака в данном месте, плотность вероятности присутствия электронов.

Функция определена во всем пространстве. Интеграл от электронной плотности по всему пространству дает полное число электронов. Кинетическая энергия электронов описывается явно в приближении независимых частиц, классическая часть потенциальной энергии описывается по закону Кулона.

Самая важная характеристика электронного основного состояния – его энергия $E(3)$. С

помощью методов волновых функций E можно найти или непосредственно путем приближенного решения уравнения Шрёдингера, или из принципа Рэлея-Ритца:

$$E = \min_{\tilde{\Psi}} (\tilde{\Psi} H \tilde{\Psi}), \quad (1)$$

где $\tilde{\Psi}$ – пробная волновая функция основного состояния. Этот принцип можно сформулировать на языке электронной плотности $\tilde{n} = \tilde{\Psi} \cdot \tilde{\Psi}$. При фиксированной плотности можно определить условный минимум энергии таким образом:

$$E_v[\tilde{n}(r)] \equiv \min_{\alpha} (\tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha} H \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha}) = \int v(r) \tilde{n}(r) dr + F[\tilde{n}(r)], \quad (2)$$

где T и U – кинетическая и потенциальная энергия соответственно,

$$F[\tilde{n}(r)] \equiv \min_{\alpha} (\tilde{\Psi}_{\tilde{n}(r)}^{\alpha}, (T + U) \tilde{\Psi}_{\tilde{n}(r)}^{\alpha}), \quad (3)$$

Этот функционал F не требует точного знания потенциала $v(r)$. Далее можно минимизировать энергию

$$E = \min_{\tilde{n}(r)} E_v[\tilde{n}(r)] = \min_{\tilde{n}(r)} \left\{ \int v(r) \tilde{n}(r) dr + F[\tilde{n}(r)] \right\}, \quad (4)$$

В случае невырожденного основного состояния минимум достигается тогда, когда $n(r)$ есть плотность основного состояния, а для вырожденного основного состояния – когда $n(r)$ есть одна из плотностей основного состояния (любая). Итак, труднопреодолимая проблема поиска минимума [1] по $3N$ -мерным пробным функциям $\tilde{\Psi}$ (N – число частиц в системе) преобразована в кажущуюся тривиальной по своему виду задачу нахождения минимума $E_v[\tilde{n}]$ по 3-мерным пробным функциям $\tilde{n}(r)$. В действительности определение (3) для $F[\tilde{n}]$ приводит нас обратно – к минимизации по $3N$ -мерным пробным волновым функциям.

Дальнейшее развитие этого формализма в духе приближения Хартри приводит к согласованным уравнениям, которые и называются уравнениями Кона–Шэма:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_j \right) \varphi_j(r) = 0$$

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r), \quad (5)$$

где $v_{xc}(r)$ – так называемый обменно-корреляционный потенциал, ε_j и φ_j – одночастичная энергия и одночастичная волновая функция (для j -й частицы), а плотность $n(r)$ определяется следующим образом:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r)|^2, \quad (6)$$

Полная энергия основного состояния определяется так:

$$E = \sum_j \varepsilon_j + E_{xc}[n(r)] - \int v_{xc}(r) n(r) dv - \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr', \quad (7)$$

Нужно, однако, отметить, что до сих пор существует проблемы выбора обменно-корреляционного потенциала и выбора базисных волновых функций.

Никаких особых ограничений на форму $v_{xc}(r)$ уравнения (5) не предполагают, поэтому широкое распространение получил способ выбора этого локального потенциала в виде потенциала для однородного электронного газа – так называемое приближение локальной плотности (local density approximation, LDA):

$$E_{xc}^{LDA} = \int e_{xc}[n(r)] n(r) dr,$$

где $e_x(n) = \frac{0,458}{r_s}$ – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа, а r_s –

радиус сферы, приходящейся на один электрон, определяется как $\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}$.

Это приближение, широко распространённое при исследовании различных объектов, тем не менее, плохо работает для изоляторов и некоторых других систем и в настоящее время используется в основном как начальное приближение.

Проблема выбора базисных функций, которые используются при решении уравнений Кона–Шэма, заключается в том, что их число должно быть, с одной стороны, достаточно большим, чтобы как можно ближе описывать точный базис (который в общем случае бесконечен). С другой стороны, число базисных функций должно быть, по возможности, наименьшим, чтобы обеспечить стабильность расчёта и увеличить его скорость. Обычно для решения тех или иных задач используются готовые наборы базисных функций, свойства которых известны.

В программном коде известного программного комплекса *ab-initio* расчетов ФНІ реализован выбор базиса в виде присоединённых плоских волн. Каждый атом при этом окружается некоторой сферой (атомной сферой), внутри которой волновая функция ищется в виде разложения по базису плоских волн так, чтобы вне сферы возможно было «сшить» эту функцию с функцией свободного электрона. В программе ФНІ, кроме того, используется метод псевдопотенциала, позволяющего заменить часть базисных функций на некоторый эффективный потенциал. Такая замена производится автоматически при расчёте. От пользователя требуется лишь выбрать псевдопотенциал требуемого типа. Далее мы будем пользоваться псевдопотенциалами, предлагаемыми по умолчанию в пакете *FN98pseudo*.

В ряде работ было проведено *ab-initio* исследование влияния добавок переходных металлов на электронную структуру и упругие свойства интерметаллидов TiAl и Ti_3Al , широко используемых как упрочняющие нанопокртия. В суперячейке, задаваемой при математическом моделировании структуры интерметаллида (рис. 1), вместо атома Al или атома Ti вводился атом примеси (V , Cr , Mn , Zr , Nb , Mo , Ta).

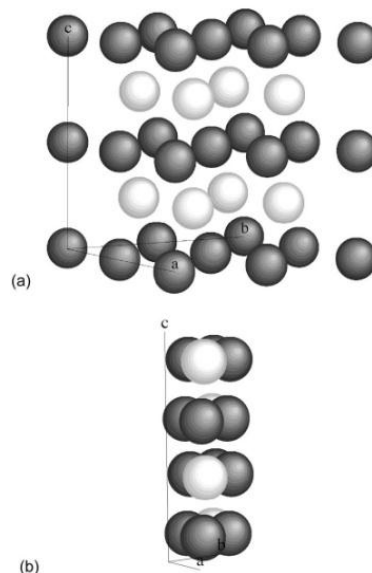


Рис. 1. Суперячейки:

$a - 2 \times 2 \times 2$ для $\gamma\text{-TiAl}$; $b - 1 \times 1 \times 2$ для $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ по векторам a , b и c .
Белые и черные сферы представляют соответственно атомы Al и Ti

Все расчеты проводились с использованием теории функционала плотности из первых принципов (*ab-initio*) суперячейки, содержащей 16 атомов $2 \times 2 \times 2$ для $\gamma\text{-TiAl}$ и $1 \times 1 \times 2$ для $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$.

Ti₃Al. Критерий сходимости для полной энергии - 0,01 мэВ в 350 эВ энергии обрезания. По факту сходимости значения a и c/a были получены в результате подгонки полной энергии по a и c/a третьего порядка многочленов. Объемный модуль был получена путем анализа значений кривой энергий состояний методом Бирч-Мурнагана (4). Упругая константа C_{44} была определена по методу Мехла (5). Результаты исследований механических свойств приведенных интерметаллидов с примесями даны в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Параметры решетки (a и c/a), объемный модуль B , упругая константа C_{44} , энергия образования E_{form} в отношении элементов γ -TiAl с введением примеси V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, и Mn (на положения атомов Ti и Al в ячейке (рис. 1, a) были внесены атомы примесей)

	Замена	a (Å)	c/a	B (GPa)	C_{44} (GPa)	E_{form} (eV/atom)
TiAl		4,003	1,014	112	126	-0,401
TiAl (V)	Ti	3,992	1,006	116	128	-0,371
TiAl (V)	Al	4,011	1,003	115	-	-0,342
TiAl (Nb)	Ti	4,001	1,019	117	126	-0,391
TiAl (Nb)	Al	4,022	1,014	115	-	-0,341
TiAl (Ta)	Ti	4,001	1,019	118	127	-0,379
TiAl (Ta)	Al	4,018	1,017	116	-	-0,337
TiAl (Cr)	Ti	3,989	0,999	117	127	-0,339
TiAl (Cr)	Al	4,011	0,994	118	-	-0,336
TiAl (Mo)	Ti	3,992	1,010	120	128	-0,383
TiAl (Mo)	Al	4,019	1,005	119	-	-0,362
TiAl (W)	Ti	3,994	1,010	122	128	-0,361
TiAl (W)	Al	4,021	1,006	121	-	-0,349
TiAl (Mn)	Ti	3,987	0,995	117	-	-0,381
TiAl (Mn)	Al	4,005	0,991	119	118	-0,397

Таблица 2

Параметры решетки (a и c/a), объемный модуль B , упругая константа C_{44} , энергия образования E_{form} в отношении элементов α_2 -Ti₃Al с введением примеси V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, и Mn (на положения атомов Ti и Al в ячейке (рис. 1, b) были внесены атомы примесей)

	Замена	a (Å)	c/a	B (GPa)	C_{44} (GPa)	E_{form} (eV/atom)
Ti ₃ Al		5,772	0,803	114	72	-0,279
Ti ₃ Al (V)	Ti	5,750	0,799	118	71	-0,255
Ti ₃ Al (V)	Al	5,770	0,801	117	-	-0,175
Ti ₃ Al (Nb)	Ti	5,765	0,808	118	68	-0,269
Ti ₃ Al (Nb)	Al	5,785	0,805	116	-	0,059
Ti ₃ Al (Ta)	Ti	5,766	0,808	120	69	-0,265
Ti ₃ Al (Ta)	Al	5,788	0,811	118	-	-0,172
Ti ₃ Al (Cr)	Ti	5,746	0,795	119	67	-0,227
Ti ₃ Al (Cr)	Al	5,761	0,798	119	-	-0,156
Ti ₃ Al (Mo)	Ti	5,757	0,802	121	65	-0,269
Ti ₃ Al (Mo)	Al	5,772	0,807	121	-	-0,275
Ti ₃ Al (W)	Ti	5,758	0,802	124	66	-0,254
Ti ₃ Al (W)	Al	5,774	0,806	123	-	-0,171
Ti ₃ Al (Mn)	Ti	5,744	0,791	119	63	-0,277
Ti ₃ Al (Mn)	Al	5,753	0,797	119	-	-0,207

В работе требуется провести схожие исследования, но применительно не к однородному материалу, а к нанопокрытию, также исследовать взаимодействие различных видов нанопокровтий между собой.

Рассматриваются следующие виды покрытий: AlTiN, TiN, TiC, AlCrN. Требуется оценить их эффективность применительно к задачам механообработки.

Работоспособность металлорежущего инструмента в процессе механической обработки в значительной мере влияет на качество обрабатываемой поверхности за счет изменения контактных условий в зоне резания, стабильности процесса резания, а также на производительность обработки за счет сокращения времени резания (возможности увеличения режима резания) и снижения времени на замену режущего инструмента (увеличение периода стойкости).

В настоящей работе описаны исследования режущих сменных многогранных непереключаемых пластин (СНП), организованные с целью оценки работоспособности режущего инструмента с различными видами наноструктурных покрытий.

Испытания проводились в условиях действующего производства ООО «Нижегородские моторы» специалистами отдела развития технологических процессов и подготовки производства. Были испытаны СНП формы TNMG 220408 из сплава BK8 производства «Кировоградский завод твёрдых сплавов» с различным видами наноструктурных покрытий (пять видов), нанесённых для испытания в вакуумной установке PVD покрытий UniCoat 700 ООО «Элан-практик» (г. Дзержинск).

Таблица 3

Характеристики покрытий

№ п/п	№ опыта	Тип покрытия	Расчётная толщина, мкм	H, ГПа	E*, ГПа	H/E	nIT, %	HV	Адгезия
1	48к АТ	AlTiN	3,1	44	367	0,127	75	4125	HF1
2	54к АТ-Т	AlTiN-TiN ml	3,0	39	326	0,127	74	3686	HF1
3	84к АХ	AlCrN	3,5	42	363	0,122	73	3931	HF1
4	57к АТ-Т	AlTiN-TiN ml	3,5	41	369	0,118	71	3851	HF1
5	6к АТ	(Ti,C)N	3,0	42	317	0,14	78	3932	HF1

Примечание: nIT – инденторная твёрдость; $E^* = \frac{E}{(1-\nu^2)}$, ГПа – приведённый модуль упругости (E – модуль Юнга, $\nu=0,25$ – коэффициент Пуассона); HV – микротвёрдость по Виккерсу; nIT, % – доля работы упругой деформации (упругое восстановление).

Механические характеристики покрытия (табл.1) измерялись методом наноиндентации образца-свидетеля в соответствии с DIN EN ISO 14577-1 с использованием системы FISHERSKOPE ®N100C. Адгезия покрытия оценивалась по адгезионному тесту Роквелла (стандарт VDI-3198) – индентация образца-свидетеля с покрытием на твердомере Роквелла под нагрузкой 150 кгс и последующей визуальной оценкой результата индетации по шестибальной шкале. Балл HF1 соответствует наивысшей адгезионной прочности.

Испытания образцов проводились на операции токарной обработки детали 31029-1701040 – крышка первичного вала (материал СЧ18 ГОСТ1412-85 – отливка 143-229 НВ) (табл. 4). Испытания проводились по известной действующей методике М 37.102.0022. В процессе испытания фиксировалась величина фактической стойкости и износа СНП. Поворот изношенных граней СНП производился по технологическому критерию затупления (при

несоответствии обработанной поверхности заданным параметрам точности и шероховатости). После окончания испытаний проводилась статистическая обработка полученных результатов (табл. 5).

Таблица 4

Данные об операции токарной обработки

Операция	05-токарная с ЧПУ
Обработка	получистовая
Оборудование	Станок токарный с ЧПУ СВ-141
СОЖ	АТМ СОЖ
Обрабатываемый размер	$d116/d82$
Частота вращения шпинделя	$n=380$ об/мин
Скорость резания	$V=100-130$ м/мин
Глубина резания	$a=0,5-1$ мм
Длина обработки	$L_{обр}=32$ мм
Минутная подача	$S_m=57$ мм/мин
Время резания	$T_{рез}=0,56$ мин

Таблица 5

Результаты испытания вариантов покрытий и их математической обработки

№ п/п	Покрытие	Средняя приведённая стойкость, дет./грань	Гарантированная стойкость, дет./грань	Коэффициент стойкости (по сравнению с непокрытым образцом)	Коэффициент вариации средней приведённой стойкости
-	Без покрытия	69	61	1,00	0,09
1	48кАТ AlTiN	312	234	4,54	0,20
2	АТ-Т 54 AlTiN-TiNml -1	189	145	2,75	0,18
3	84кАХ AlCrN	64	55	0,92	0,10
4	57кАТ-Т AlTiN-TiNml -2	185	161	2,68	0,10
5	6кАТ (Ti,C)N	58	48	0,84	0,13

Оценка работоспособности СНП с различными покрытиями осуществлялась на основе сравнения их стойкости со стойкостью СНП без покрытия (рис. 1). Коэффициент стойкости СНП без покрытия принят равным единице.

Малое значение коэффициентов вариации свидетельствует о достоверности и высокой степени повторяемости полученных данных. Значительное повышение стойкости (в 4,54 раза по сравнению с непокрытым образцом) наблюдалось при эксплуатации режущего элемента с покрытием AlTiN (образец №1), а также с покрытием AlTiN-TiNml (образец №2). Снижение стойкости (по сравнению с непокрытым образцом) наблюдалось при эксплуатации режущего элемента с покрытием (Ti,C)N.

Имея достоверные экспериментальные данные, в дальнейшем продолжении данной работы требуется подтвердить их численно, путем математического моделирования, используя квантово-механические расчеты на основе теории функционала плотности.

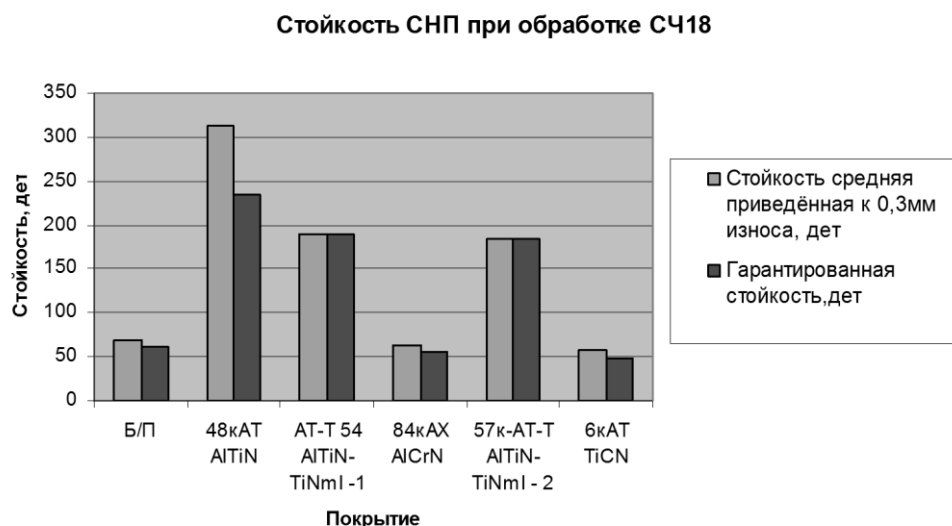


Рис. 2. Стойкость СНП с различными видами наноструктурных покрытий

Следует добавить, что в последние годы в квантовой механике и вычислительной технике достигнут существенный прогресс, получены экспериментальные и теоретические обоснования многих наноявлений (например, эффект ЭПР - Эйнштейна, Подольского, Розена, о запутанности частиц и возможности передачи их информационного состояния). В результате расширены и развиваются теория квантовых вычислений, теория квантовой телепортации, совершенствуются численные квантово-механические методы, развиваются нанотехнологии и т.д. И это развитие происходит в геометрической прогрессии.

Библиографический список

1. Информационные модели наносборки наносистем и наноструктурирования материалов при внешнем механическом воздействии / Ю.Г. Кабалдин [и др.]. – Комсомольск-на-Амуре: КНАГТУ, 2009. – 212 с.
2. Уолвертон, М. Большая проблема малого // В мире науки и техники. 2009. №2. С. 14.

Дата поступления
в редакцию 09.12.2013

S. Sery

MATHEMATICAL MODELING OF NANOSTRUCTURES WITH SPECIFIED PROPERTIES

Komsomolsk-on-Amur state technical university

Objective: To develop the basic concepts of quantum-mechanical calculations of nanoparticles of refractory compounds for use as coatings for cutting tools.

Research: Methodology: evaluation of the functional properties of nanoparticles, their elastic and strength properties that determine the wear resistance of coatings in cutting.

Results of research: The optimum composition of ternary intermetallic compounds, for their use, for use as a wear-resistant coatings for cutting tools.

Key words: nanoparticle, functional properties, wear resistance.