

В.М. БОРИСЮК

Сумський державний університет

(Вул. Римського-Корсакова, 2, Суми 40007; e-mail: v.borisyuk@phe.sumdu.edu.ua)

**МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОЛАМІНАТІВ $Ti_{n+1}AlC_n$: ДОСЛІДЖЕННЯ
МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ**

УДК 539

Проведено моделювання поведінки наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$ з $n = 1, 2, 3$ при деформації розтягнення на основі методів класичної молекулярної динаміки. Для розрахунків сил міжатомної взаємодії в досліджуваних зразках був використаний підхід із комбінацією парного та тричастинкового потенціалів і моделі зануреного атома. Для розглянутих зразків розраховано криві навантаження та наближені значення механічних параметрів, а саме модуль пружності. Досліджено вплив швидкості деформації на динаміку руйнування, а також побудовано відповідні атомістичні конфігурації досліджуваних зразків.

Ключові слова: молекулярна динаміка, деформація, модуль пружності, швидкість деформації.

1. Вступ

Потрійні сполуки $Ti_{n+1}AlC_n$ є представниками відносно нового класу твердих речовин – так званих МАХ фаз (М – позначає перехідний метал, А – один з елементів А групи таблиці хімічних елементів, Х – вуглець або нітроген) [1]. Зазначені матеріали мають унікальні фізичні, хімічні та механічні властивості, а також широкий потенціал застосування [1, 2]. Так, наноламінати $Ti_{n+1}AlC_n$ поєднують в собі характеристики металів і керамік при різних умовах. Зазначені матеріали характеризуються високою електричною та термічною провідністю, мають відносно високе значення модуля пружності, підвищену стійкість до корозії та окислення [2]. Наноламінати $Ti_{n+1}AlC_n$ мають шарувату структуру з елементарною коміркою кристалічної ґратки гексагонального типу [2], в якій шар атомів алюмінію розділяє шари карбиду титану $Ti_{n+1}C_n$ як показано на рис. 1.

Моделювання багатокomпонентних сполук з різним типом хімічного зв'язку методами молекулярної динаміки є досить складним завданням,

оскільки, як правило, потребує використання спеціальних потенціалів міжатомної взаємодії, що описували б відповідний хімічний зв'язок та забезпечували б рівноважну конфігурацію атомів кінцевої речовини. Отже, перед початком дослідження механічних властивостей наноструктурованих потрійних сполук $Ti_{n+1}AlC_n$ методами класичної молекулярної динаміки слід вибрати відповідну модель розрахунків сил міжатомної взаємодії, що забезпечувала б наближене до реального представлення структури матеріалу, що досліджується. Як показують останні дослідження [5, 6], МАХ фази характеризуються комбінацією металевого, ковалентного та іонного хімічних зв'язків, тому один з можливих варіантів – використати декілька різних потенціалів міжатомної взаємодії для моделювання зв'язку між різними типами атомів. Для моделювання взаємодії між атомами титану та алюмінію був використаний метод зануреного атома (англ. Embedded atom method – EAM) [7]. Аналітичні вирази для рівнянь, що описують енергію та числові параметри для опису взаємодії між атомами титану та алюмінію в рамках EAM моделі, можна знайти в роботах [7, 8].

© В.М. БОРИСЮК, 2020

1102

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2020. Т. 65, № 12

Сили взаємодії між атомами титану та вуглецю були розраховані за допомогою моделі, що була використана в роботах [9–11]. Детальний опис зазначеного підходу для моделювання взаємодії титан-вуглець можна знайти в роботі [12] та роботі [9], нижче буде наведено тільки стислий зміст моделі.

В рамках зазначеної схеми, потенціальна енергія системи може бути представлена у вигляді суми парного та трьох-частинкового доданків [12]. Потенціальна енергія парної взаємодії описується стандартною формою потенціалу Леннарда-Джонса [13]:

$$U_{ij} = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

де r_{ij} – відстань між атомами i та j , r_0 і ε_0 – рівноважна відстань та мінімальна енергія міжатомної взаємодії.

Потенціальна енергія взаємодії трьох атомів i , j , k визначається потенціалом Аксілрода-Теллера [14]:

$$W_{ijk} = \frac{Z(1 + \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3}, \quad (2)$$

де r_{ij} , r_{ik} і r_{jk} – відстані між атомними парами: $i-j$, $i-k$ та $j-k$ відповідно, Z – параметр інтенсивності взаємодії трьох частинок, θ_i , θ_j і θ_k – кути трикутника, утвореного векторами \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{r}_{ik} і \mathbf{r}_{jk} .

Числові значення параметрів для потенціалів Леннарда-Джонса та Аксілрода-Теллера для C–Ti взаємодії були розраховані в роботі [12] при моделюванні взаємодії атомів титану з вуглецевими нанотрубками.

Взаємодія між атомами вуглецю була змодельована потенціалом Леннарда-Джонса, як в роботі [15].

Таким чином, можна отримати чисельну модель для атомістичного моделювання поведінки $Ti_{n+1}AlC_n$ сполук методами молекулярної динаміки. В запропонованій роботі досліджено динаміку руйнування та обчислені наближені значення механічних характеристик трьох наноматеріалів $Ti_{n+1}AlC_n$ з $n = 1, 2, 3$.

2. Комп'ютерна модель зразків та процедура деформування

Перед початком моделювання атоми титану, алюмінію та вуглецю були розташовані у вузлах іде-

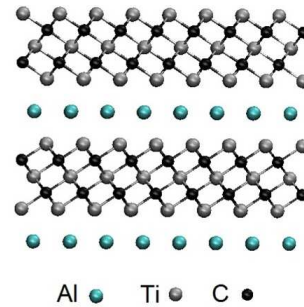


Рис. 1. Атомістична структура наноламінату Ti_3AlC_2

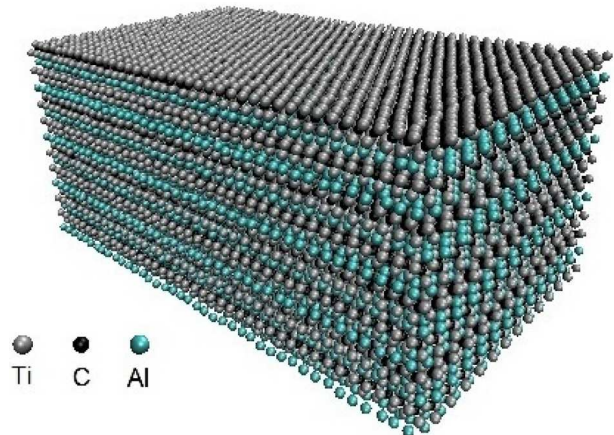


Рис. 2. Початкова атомістична конфігурація зразка Ti_2AlC

альної кристалічної ґратки, що відповідає кристалічній структурі $Ti_{n+1}AlC_n$. Після чого була проведена релаксація зразків до рівноважного стану при температурі 300 К, яка підтримувалась за допомогою термостата Берендсена [16]. Загальний вигляд модельних зразків показано на рис. 2 на прикладі структури Ti_2AlC .

Для дослідження механічних властивостей $Ti_{n+1}AlC_n$ також була застосована чисельна процедура деформації розтягнення, під час якої були обчислені залежності механічних напружень σ від деформації ε . Моделювання зовнішньої дії проводилося таким чином: до атомів зразка, що знаходяться в п'яти крайніх правих атомарних шарах, прикладалося зміщення з постійною швидкістю, в той час як п'ять атомних шарів лівого краю лишалися нерухомими. Напрямок прикладеного зміщення був вибраний так, щоб відстань між протилежними кінцями зразка поступово збільшувалась, і зразок розтягувався. Окрім цього, з

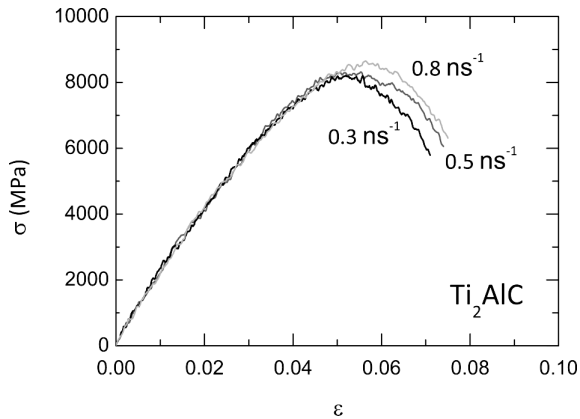


Рис. 3. Криві навантажень для зразка Ti_2AlC , розраховані при різних значеннях швидкостей деформації. Значення швидкостей деформації наведені на рисунку

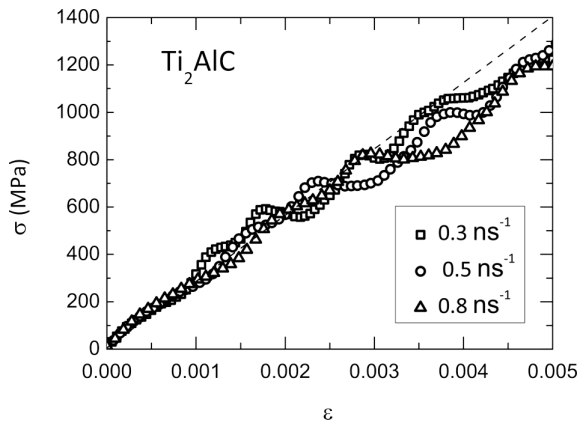


Рис. 4. Пружні ділянки кривих навантаження Ti_2AlC зразка. Значення швидкості зміни деформації вказані на рисунку. Штрихова лінія відповідає модулю пружності 280 ГПа

метою дослідження впливу швидкості зміни деформації ϵ на динаміку руйнування, розтягнення зразків проводилось при трьох різних значеннях швидкості деформації $d\epsilon/dt$.

Під час деформування зразка механічні напруження обчислювалися за допомогою теореми віріалу як [17–19]:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N r_{\alpha\beta}^i f_{\alpha\beta}^j - m^\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha \right), \quad (3)$$

де i, j – компоненти Декартових координат; α і β – індекси атомів; $r_{\alpha\beta}^i, f_{\alpha\beta}^j$ – відповідні компоненти векторів відстаней та сил між атомами α і β ; m –

маса атома; N – кількість атомів у зразку, V – об'єм зразка.

Таким чином, обчислюючи при заданому значенні деформації ϵ відповідні компоненти швидкостей та сил міжатомної взаємодії, можна отримати криву навантаження $\sigma(\epsilon)$.

3. Результати моделювання та розрахунків механічних параметрів

Результати розрахунків механічних напружень в залежності від деформації ϵ за формулою (3) для Ti_2AlC зразка при різних значеннях швидкості деформації наведені на рис. 3. Як видно з рисунка, криві навантаження мають типовий вигляд. Початок залежності відповідає пружній деформації, подальше зростання, а згодом спадання залежності характеризує пластичну деформацію та руйнування зразка. Також слід зазначити, що для Ti_2AlC зразка зі зростанням швидкості деформації $d\epsilon/dt$ спостерігається незначне зростання критичних значень деформації ϵ_c та напруг σ_c , при яких спостерігається початок руйнування.

Пружні ділянки залежності $\sigma(\epsilon)$ при малих деформаціях $\epsilon \leq 0,005$ наведені на рис. 4. Варто зазначити, що для розрахунку значення модуля пружності слід застосувати процедуру лінійної апроксимації числових даних методом найменших квадратів. При цьому слід враховувати, що зважаючи на наявні флуктуації в розрахованих кривих навантажень, отримані в такий спосіб значення модуля пружності будуть сильно залежати від інтервалу кривих $\sigma(\epsilon)$, на якому проводиться апроксимація. Отримані нижче значення модуля пружності були розраховані в інтервалі $\epsilon \leq 0,002$ з точністю 10 ГПа. Отримане в такий спосіб значення модуля пружності становить приблизно $Y_{Ti_2AlC} \approx 280$ ГПа. Це значення добре узгоджується з наявними в літературі [5, 20, 21] даними. Так, у роботі [20] шляхом експериментального вимірювання було отримано значення модуля пружності Ti_2AlC 278 ГПа, у той самий час, виходячи з *ab initio* обчислень [5], було отримано значення 312 ГПа.

Атомістичні конфігурації Ti_2AlC зразка при різних деформаціях наведені на рис. 5. Видно, що при деформаціях $\epsilon > 0,05$ зразок піддається помітному руйнуванню. При цьому варто зазначити, що при руйнуванні Ti_2AlC не спостерігається утворення шийок текучості, характерних для руйнування металів.

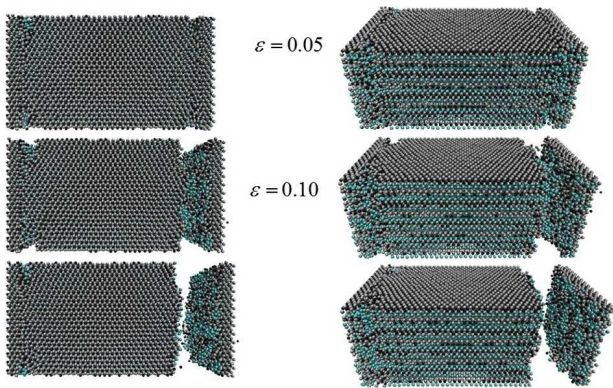


Рис. 5. Атомістичні конфігурації Ti_2AlC при різних деформаціях ε : вигляд зверху (ліва панель) та збоку (права панель). Значення деформації наведені на рисунку. Нижня панель показує зразок після руйнування

Аналогічним чином були досліджені зразки Ti_3AlC_2 та Ti_4AlC_3 . Обчислені криві навантажень для вказаних зразків при різних значеннях швидкості деформації наведені на рис. 6, *a* і *b* відповідно. Обчислені залежності мають типовий вигляд з ділянками, що відповідають пружним та пластичним деформаціям, а також характеризуються залежністю критичної деформації ε_c від швидкості $d\varepsilon/dt$.

Пружні ділянки кривих навантаження при малих деформаціях $\varepsilon \leq 0,005$ наведені на рис. 7. Як виходить з представлених залежностей, зразок Ti_4AlC_3 характеризується більшим наближеним значенням модуля пружності 350 ГПа, ніж Ti_3AlC_2 зі значенням 320 ГПа, що якісно узгоджується з наявними в літературі даними 403 ГПа і 368 ГПа відповідно, отриманими з розрахунків з перших принципів [5]. Окрім цього, для зразка Ti_3AlC_2 у літературі існує експериментально виміряне значення 298 ГПа [21], що також узгоджується з отриманим у роботі значенням.

Атомістичні конфігурації досліджуваних зразків при різних деформаціях наведені на рис. 8 і 9 відповідно. Як видно з наведених зображень, руйнування Ti_3AlC_2 та Ti_4AlC_3 зразків супроводжується більш інтенсивним формуванням шийок текучості з правого боку зразка, який зміщується з постійною швидкістю. При цьому, формування тріщин відбувається так само і з протилежного боку, який містить зафіксовані в просторі атоми. Сформовані в процесі деформації тріщини зникають пі-

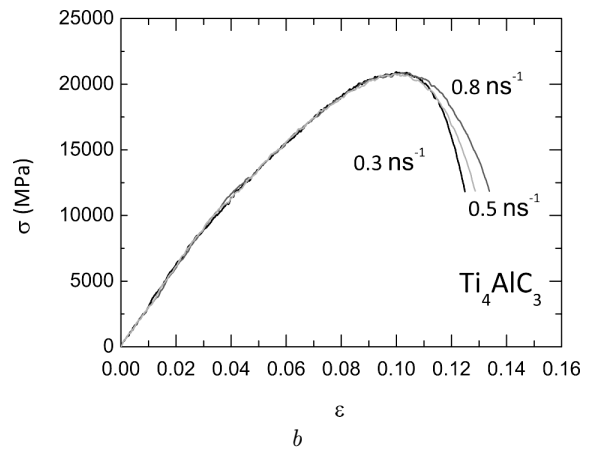
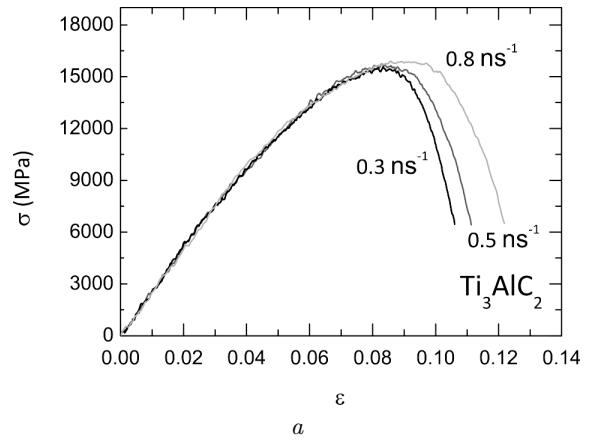


Рис. 6. Криві навантажень для зразків Ti_3AlC_2 (*a*) та Ti_4AlC_3 (*b*), розраховані при різних значеннях швидкості деформації. Швидкості деформації зазначені на рисунку

сля руйнування зразка з утворенням залишкових деформацій, локалізованих у цій області.

Як показують розрахунки, зі зростанням параметра n у хімічній формулі $Ti_{n+1}AlC_n$ зростає модуль пружності відповідних зразків. Окрім цього, зразки $Ti_{n+1}AlC_n$ з різним значенням n характеризуються різними значеннями критичної деформації ε_c , що відповідає початку руйнування зразків. Для порівняння критичних значень деформації, залежності кривих навантаження $\sigma(\varepsilon)$ для всіх досліджуваних зразків при швидкості деформації $d\varepsilon/dt = 0,5 \text{ ns}^{-1}$ показані на рис. 10.

Як видно з наведених залежностей, найменшим значенням $\varepsilon_c^{Ti_2AlC} \approx 0,055$ характеризується Ti_2AlC зразок з найменшим значенням модуля пружності. Для Ti_3AlC_2 та Ti_4AlC_3 зразків зна-

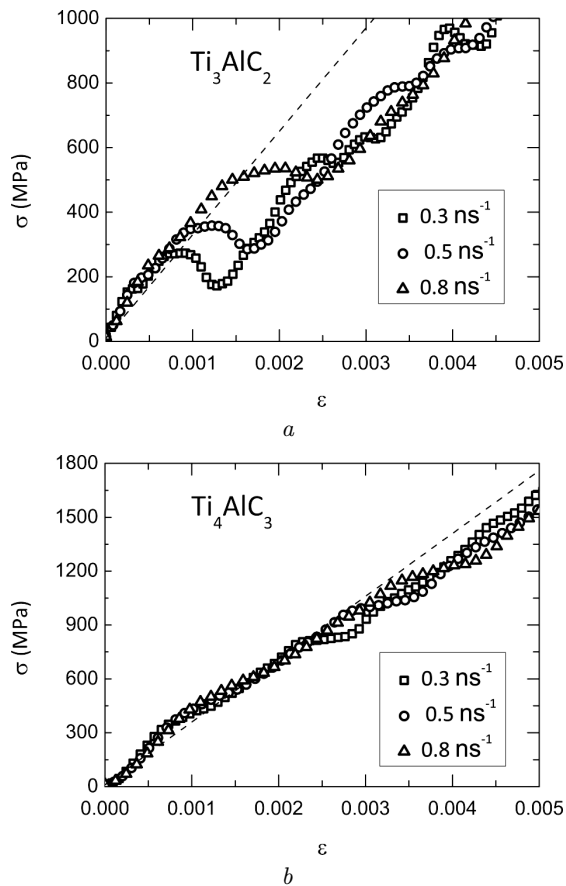


Рис. 7. Пружні ділянки кривих навантаження для зразків Ti_3AlC_2 (a) та Ti_4AlC_3 (b). Швидкості деформації зазначені на рисунку. Штрихова лінія відповідає модулю пружності 320 ГПа (панель a) та 350 ГПа (панель b)

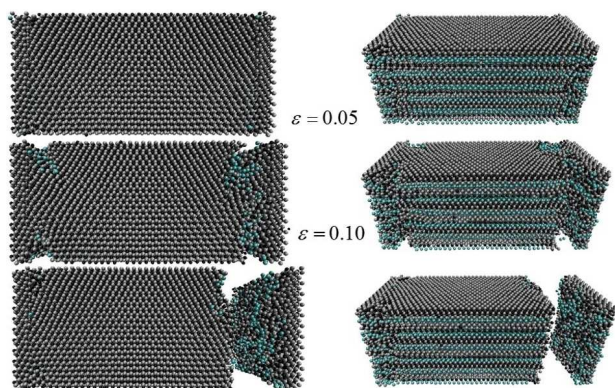


Рис. 8. Атомістичні конфігурації Ti_3AlC_2 при різних деформаціях ϵ : вигляд зверху (ліва панель) та збоку (права панель). Значення деформації наведені на рисунку. Нижня панель показує зразок після руйнування

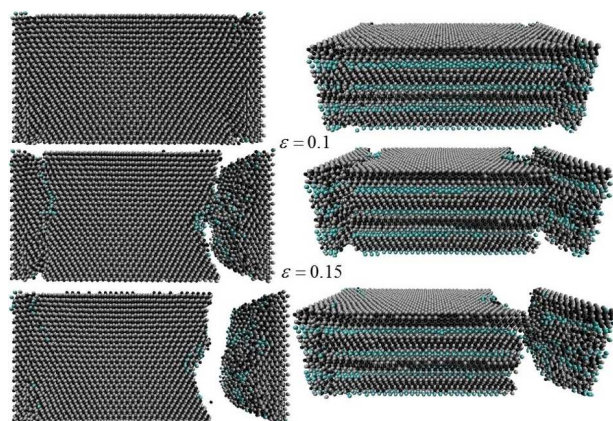


Рис. 9. Атомістичні конфігурації Ti_4AlC_3 при різних деформаціях ϵ : вигляд зверху (ліва панель) та збоку (права панель). Значення деформації наведені на рисунку. Нижня панель показує зразок після руйнування

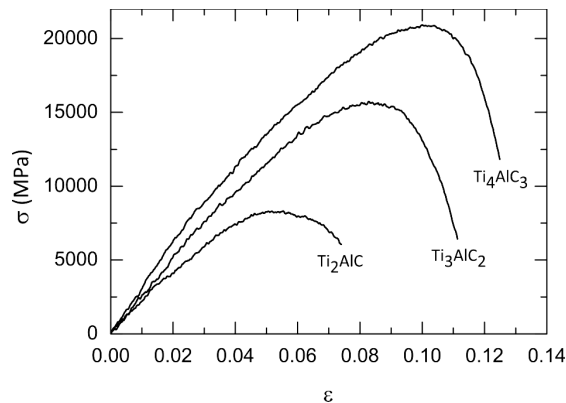


Рис. 10. Криві навантажень для досліджуваних $Ti_{n+1}AlC_n$ зразків з $n = 1, 2, 3$ при швидкості деформації $d\epsilon/dt = 0,5 \text{ ns}^{-1}$

чення ϵ_c становлять $\epsilon_c^{Ti_3AlC_2} \approx 0,085$ та $\epsilon_c^{Ti_4AlC_3} \approx 0,105$ відповідно. Це, вочевидь, пов'язано з різною відносною кількістю хімічних зв'язків Ti-C та Ti-Al, розподілених в об'ємі зразка, які, в свою чергу, характеризуються різними значеннями рівноважних міжатомних відстаней та силою взаємодії.

4. Висновки

Було проведено дослідження механічних властивостей трикомпонентних наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$ з $n = 1, 2, 3$. Розглянуто динаміку руйнування зразків під дією деформації розтягнення, розраховані відповідні діаграми навантажень при різних

значеннях швидкості деформації, та обчислені наближені модулі пружності для трьох досліджуваних зразків. Отримані наближені значення механічних параметрів становили 280 ГПа, 320 ГПа та 350 ГПа для Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 і Ti_4AlC_3 відповідно. Як виходить з отриманих кривих навантажень, для більшості досліджуваних матеріалів зростання швидкості деформації $d\varepsilon/dt$ приводить до невеликого зростання критичного значення деформації ε_c , при якому починається руйнування зразка.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України за конкурсним проектом 0116U006576 Державного фонду фундаментальних досліджень. Автор вдячний за фінансову підтримку МОН України в рамках проекту № 0117U003923.

- M.W. Barsoum. The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates. *Progr. Solid State Chem.* **28**, 201 (2000).
- M.W. Barsoum. *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides* (Wiley, 2013) [ISBN: 978-3-527-65460-4].
- Q. Tang, Z. Zhou, P.W. Shen. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ ($X = F, OH$) monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16909 (2012).
- Y. Xie, P.R.C. Kent. Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $Ti_{n+1}X_n$ ($X = C, N$) monolayers. *Phys. Rev. B* **87**, 235441 (2013).
- M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi. 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials. *Adv. Mater.* **26**, 992 (2014).
- M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv. Mater.* **23**, 4248 (2011).
- X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, R.A. Johnson, D.J. Larson, N. Tabat A. Cerezo, A.K. Petford-Long, G.D.W. Smith, P.H. Clifton, R.L. Martens, T.F. Kelly. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers. *Acta Materialia* **49**, 4005 (2001).
- W. Zou, H.N.G. Wadley, X.W. Zhou, S. Ghosal, R. Kosut, D. Brownell. Growth of giant magnetoresistance multilayers: Effects of processing conditions during radio-frequency diode deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2414 (2001).
- V.N. Borysiuk, V.N. Mochalin, Y. Gogotsi. Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides $Ti_{(n+1)}C_{(n)}$ (MXenes). *Nanotechnology* **26**, 265705 (2015).
- V.N. Borysiuk, V.N. Mochalin. Thermal stability of two-dimensional titanium carbides $Ti_{(n+1)}C_{(n)}$ (MXenes) from classical molecular dynamics simulations. *MRS Commun.* **9**, 203 (2019).
- V.N. Borysiuk, V.N. Mochalin, Y. Gogotsi. Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: A molecular dynamics study. *Comput. Mater. Sci.* **143**, 418 (2018).
- H. Oymak, F. Erkok. Titanium coverage on a single-wall carbon nanotube: Molecular dynamics simulations. *Chem. Phys.* **300**, 277 (2004).
- J.E. Jones. On the determination of molecular fields. – II. From the equation of state of a gas. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **106**, 463 (1924).
- B.M. Axilrod, E. Teller. Interaction of the van der Waals type between three atoms. *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
- N. Sasaki, K. Kobayashi, M. Tsukada. Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy. *Phys. Rev. B* **143**, 2138 (1996).
- H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak. Molecular-dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- D.H. Tsai. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **70**, 1375 (1979).
- A.H. Kheirkhah, E.S. Iranizad, M. Raiesi, A. Rajabpour. Mechanical properties of hydrogen functionalized graphene under shear deformation: A molecular dynamics study. *Solid State Commun.* **177**, 98 (2014).
- V. Borysiuk, I. Lyashenko. Modeling of the elastic properties of the core-shell Au-Ag nanorod. In *Proceedings of the IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2016)* (Kyiv, 2016), p. 118.
- A.G. Zhou, M.W. Barsoum, S. Basu, S.R. Kalidindi, T. El-Raghy. Incipient and regular kink bands in fully dense and 10 vol.% porous Ti_2AlC . *Acta Materialia* **54**, 1631 (2006).
- A.G. Zhou, M.W. Barsoum. Kinking nonlinear elastic deformation of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , $Ti_3Al(C_{0.5}, N_{0.5})_2$ and $Ti_2Al(C_{0.5}, N_{0.5})$. *J. Alloy. Compd.* **498**, 62 (2010).

Received 22.01.20

V. Borysiuk

MECHANICAL PROPERTIES
OF $Ti_{n+1}AlC_n$ NANOLAMINATES:
A MOLECULAR DYNAMICS STUDY

S u m m a r y

The behavior of $Ti_{n+1}AlC_n$ nanolaminates with $n = 1, 2, 3$ that undergo a tensile deformation has been simulated using classical molecular dynamics methods. While calculating interatomic forces, a combination of two- and three-body potentials together with the embedded-atom method is applied. The stress-strain curves and the approximate values of the elastic moduli for the researched samples are calculated. The strain rate effect on the fracture dynamics is considered, and the corresponding atomistic configurations of examined samples are built.