

УДК 621.791

**Simulation of the binary alloy ordering kinetics  
during diffusion bonding**

**Моделирование кинетики упорядочения бинарного сплава  
в процессе диффузионной сварки**

*E. A. Korznikova<sup>1</sup>, E. A. Sharapov<sup>2</sup>, A. R. Khalikov<sup>3</sup>, S. V. Dmitriev<sup>4</sup>  
E. A. Корзникова<sup>1</sup>, E. A. Шаранов<sup>2</sup>, A. P. Халиков<sup>3</sup>, С. В. Дмитриев<sup>4</sup>*

<sup>1,4</sup> Institute of Metal Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, Khalturin str. 39, Ufa, 450001, Russia

<sup>2</sup> LLC Bashneft-Polyus, Marx str. 56, Ufa, 450091, Russia

<sup>3</sup> Ufa State Aviation Technical University, Marx str. 12, Ufa, 450001, Russia

<sup>1</sup> elena.a.korznikova@gmail.com

<sup>1,4</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, Россия, 450001, Уфа, ул. Степана Халтурина, 39

<sup>2</sup> ООО «Башнефть-Полюс», Россия, 450091, Уфа, ул. К. Маркса, 56

<sup>3</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия, 450001, Уфа, ул. К. Маркса, 12

<sup>1</sup> elena.a.korznikova@gmail.com

#### ABSTRACT

Analysis of the dynamics of ordering / disordering kinetics of alloys of different stoichiometry is a very important problem due to the fact that in some cases this process determines the structure and properties of the materials that form the basis of various elements and mechanisms. One of the most effective methods of modeling the processes of alloys ordering by vacancy mechanism is the Monte Carlo method. Using this method we performed a simulation of the ordering process in a binary alloy bases on the square crystal lattice. In this research the approximation of pair bonds, modeling was carried out taking into account the first two coordination spheres in a wide range of energies of ordering is used. For all considered values, the dependence of the alloy energy on time is a monotonically decreasing function, which indicates the positive dynamics of the ordering process. It is found that the ordering rates of alloys can strongly depend on the parameters of the pair interaction, even at the same ordering energies. The maximum ordering rate is observed at equal interaction energies of the two components of the alloy. The obtained data can be used as a basis for the construction of more complex realistic models of the bonding of dissimilar materials.

#### KEYWORDS

Monte Carlo method; ordering; binary alloys; diffusion bonding.

#### АННОТАЦИЯ

Описание динамики упорядочения и разупорядочения сплавов различной стехиометрии является весьма актуальной задачей вследствие того, что в ряде случаев этот процесс определяет структуру и свойства материалов, которые составляют основу деталей и механизмов. Одним из наиболее эффективных методов моделирования процессов упорядочения по вакансионному механизму является метод Монте-Карло. С использованием этого метода было проведено моделирование процесса упорядочения в бинарном сплаве, имеющем в основе квадратную кристаллическую решетку. В работе использовалось приближение парности связей, моделирование производилось с учетом двух первых координационных сфер в широком интервале значений энергий упорядочения. Для всех рассмотренных значений зависимость энергии сплава от времени является монотонно убывающей функцией, что свидетельствует о положительной динамике процесса упорядочения. Установлено, что скорости упорядочения сплавов могут сильно зависеть от параметров парного взаимодействия, даже при одинаковых энергиях упорядочения. Максимальная скорость упорядочения наблюдается при равных энергиях взаимодействия двух компонентов сплава. Полученные данные могут быть использованы в качестве основы для построения более сложных реалистичных моделей соединения разнородных материалов.

#### КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Метод Монте-Карло; упорядочение; бинарные сплавы; диффузионная сварка.

## Введение

В настоящее время ввиду постоянно растущих требований к свойствам материалов, составляющих основу машин и механизмов, все большее значение приобретает исследование и оптимизация способов соединения этих материалов. Зачастую для минимизации массы и объема конструкции в качестве основного механизма соединения используется метод сваривания двух поверхностей. Одним из наиболее эффективных и часто используемых в промышленности методов является сварка за счет взаимной диффузии на атомарном уровне свариваемых поверхностей деталей или диффузионная сварка. Одним из основных преимуществ данного метода является то, что он позволяет создавать достаточно прочное соединение двух разнородных материалов. В большинстве случаев речь идет о металлах или сплавах [1–5], однако в настоящее время уже известны попытки сваривания таких разнородных материалов, как титан и керамика [6].

Зачастую при сварке двух металлов ситуация осложняется формированием интерметаллидов, образование которых может изменять структуру и свойства сварного соединения [7]. В ряде случаев для повышения свойств используют третий материал, добавление которого меняет фазовый состав в зоне соединения [8–12]. Для прогнозирования свойств формируемых соединений представляется целесообразной разработка универсального подхода, позволяющего предсказывать кинетику упорядочения элементов в пределах соединения при наличии информации о характере взаимодействия двух элементов в тех или иных условиях. Пример использования модели упорядочения приведен в [13], где с использованием метода Монте-Карло проведен анализ атомной и фазовой структуры системы в процессе нагрева и охлаждения сплава CuZn и [14], где исследована динамика переходов порядок-беспорядок в сплаве  $Cu_3Pt_5$ ; авторы обнаружили структурно-фазовое превращение, которое совмещает атомное упорядочение и структурное превращение. Преимущество такого подхода заключается в том, что экспериментаторы, как правило, работают с конкретными системами, что затеняет для них вопросы более общего плана, например: какие условия следует наложить на энергии взаимодействия атомов различных сортов в сплаве, чтобы обеспечить тот или иной сверхструктурный порядок; какие типы сверхструктур в принципе возможны для заданной

кристаллической решетки и заданных энергий взаимодействия атомов; как связаны кинетика упорядочения сплава с энергиями взаимодействия атомов и др.

Решение этих теоретических вопросов, несомненно, является актуальным, поскольку оно способствовало бы развитию наших представлений о связи между составом, структурой и свойствами упорядочивающихся сплавов и интерметаллидов и в перспективе облегчило бы решение важной прикладной задачи получения материалов с заданными свойствами. В данной работе поставлена задача моделирования кинетики.

## 1. Постановка задачи и описание модели

Рассмотрим математическую модель процесса упорядочения сплавов по вакансионному механизму в модели твердых сфер, которая может быть применена к бинарной структуре состава  $A_nB_m$ , заданной на решетке любого типа и любой размерности.

В этой модели принимается, что диффузия в сплаве осуществляется по вакансионному механизму. Модель обобщает использованную ранее [15] путем явного учета влияния температуры и рассмотрением решеток произвольной размерности. Элементарным актом диффузии считается переход одного из атомов, окружающих вакансию, на ее место. Предполагается, что любой атом из первых  $K$  координационных сфер имеет возможность занять место вакансии. Число таких атомов равно  $M = \sum_{k=1}^K N_k$ , где  $N_k$  – координационные числа. Каждому из  $M$  атомов приписывается вероятность  $p_m$  занять место вакансии в элементарном акте диффузии, так, что  $\sum_{m=1}^M p_m = 1$ . С этой целью вычисляется изменение энергии сплава  $\Delta E_m$ , связанное с переходом  $m$ -го атома на вакантное место для заданной температуры сплава  $T$ . Искомые вероятности определяются следующим образом:

$$p_m = \frac{P_m}{\sum_{m=1}^M P_m}, \quad (1)$$

где

$$P_m = \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{kT}\right) \quad (2)$$

и  $k$  – постоянная Больцмана.

Проведенный анализ показал, что наибольшая скорость упорядочения по вакансионному механизму диффузии будет достигаться при выполнении условия  $\varphi_{AA}^{(i)} = \varphi_{BB}^{(i)}$ .

Для того чтобы принять решение, какой из  $M$  атомов займет вакантное место, единичный отрезок разбивается на  $M$  отрезков, длины которых пропорциональны вероятностям  $P_m$ . Затем с помощью датчика случайных чисел выбирается число в интервале от 0 до 1 и находится тот отрезок, который содержит данное число, для определенности  $m^*$ . Атом с номером  $m^*$  перемещается в вакантный узел в элементарном акте диффузии.

Значение температуры выбиралось ниже температуры Курнакова для соответствующих сплавов для того, чтобы гарантировать упорядочение с образованием дальнего атомного порядка в процессе диффузии.

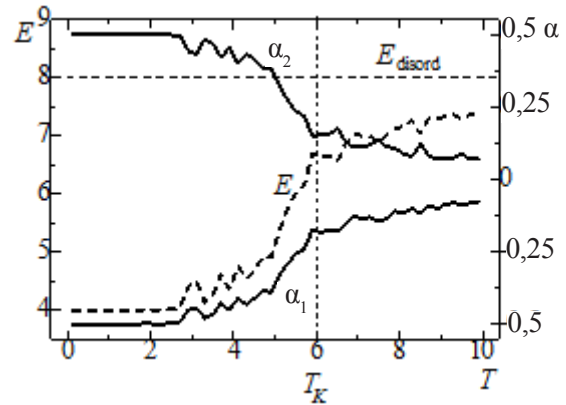
Определение температуры Курнакова для сплавов проводилось путем моделирования процесса упорядочения в изначально разупорядоченном сплаве при различных температурах. Так как в выражениях (1) и (2) для вероятности перескока атома в вакантный узел участвует только отношение изменения энергии к температуре, то в дальнейшем мы использовали значения парных взаимодействий порядка единицы, а температуру брали из интервала  $[0, 10]$ . Для каждой заданной температуры моделирование производилось до тех пор, пока значения параметров ближнего порядка и энергии системы не выходили на стационарный уровень.

## 2. Описание полученных результатов

На рис. 1 представлены зависимости полученных значений энергии  $E$  и параметров порядка  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2$ ) от температуры для сплава на квадратной решетке при  $\omega_1 = 3$ ,  $\omega_2 = -3$ , когда упорядоченной фазой является «шахматная» структура. При низких температурах наблюдается постоянство всех величин, однако с ростом температуры параметры порядка и энергия сплава начинают отличаться от соответствующих значений упорядоченного сплава и при высоких температурах приближаются к значениям разупорядоченного состояния сплава. Таким образом, температура Курнакова, соответствующая исчезновению дальнего порядка, составляет около  $T_K = 6$ . Аналогичные результаты были получены и для других значений  $\omega_p$ , а также для сплавов на основе гексагональной решетки. Для дальнейшего моделирования выбрана температура  $T = 1$ .

### 2.1. Влияние энергий парных связей на кинетику упорядочения модельных сплавов

Далее рассмотрена кинетика упорядочения бинарных модельных двумерных сплавов и сплавов на основе ГЦК и ОЦК решеток в зависимости от значений энергий парных связей  $\varphi_{AB}^{(i)}$  при условии сохранения неизменными энергий упорядочения  $\omega_i = \varphi_{AA}^{(i)} + \varphi_{BB}^{(i)} - 2\varphi_{AB}^{(i)}$ .



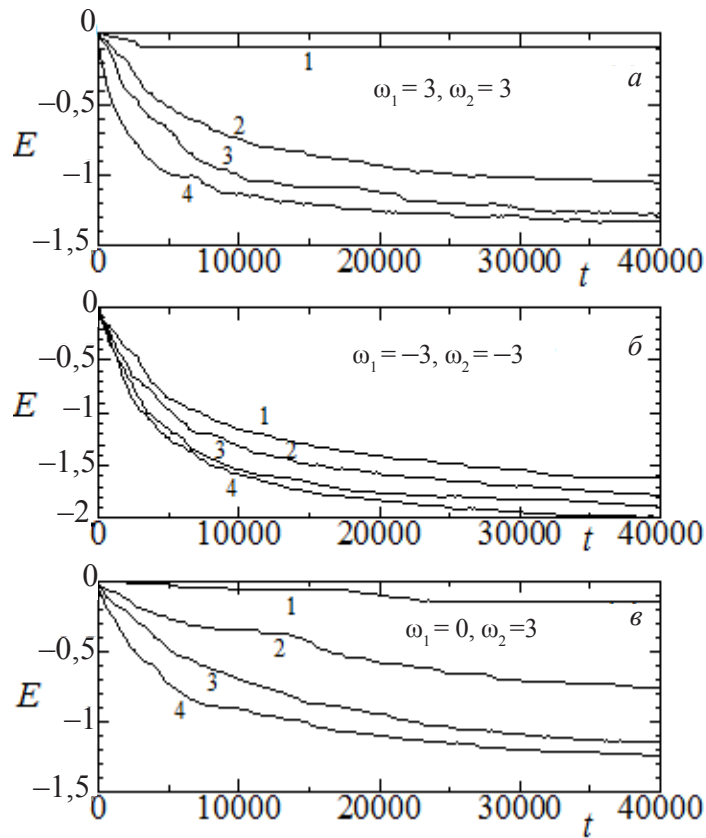
**Рис. 1.** Зависимость энергии ( $E$ ) и параметров порядка ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ) сплавов на квадратной решетке, полученных в процессе упорядочения, от температуры. Для полностью разупорядоченного сплава  $E_{\text{disord}} = 8$

**Fig. 1.** Dependence of energy ( $E$ ) and order parameters ( $\alpha_1$  and  $\alpha_2$ ) on temperature for square lattice alloys, obtained during ordering. For a completely disordered alloy,  $E_{\text{disord}} = 8$

### 2.2. Результаты моделирования кинетики упорядочения на квадратной и гексагональной решетке

Как уже было отмечено, эволюция системы на начальном этапе процесса упорядочения происходит в направлении наиболее быстрого уменьшения энергии  $\Delta E$ . Энергия сплава, согласно (2.6), зависит от значений энергий упорядочения  $\omega_p$ , но не от энергий парных связей  $\varphi_{KL}^{(i)}$ . Таким образом, сплавы с одинаковыми энергиями упорядочения  $\omega_p$ , а соответственно, и с одинаковыми энергиями, могут иметь различные параметры парного взаимодействия  $\varphi_{KL}^{(i)}$ . Возникает вопрос о возможном влиянии энергий парных связей  $\varphi_{KL}^{(i)}$  на кинетику упорядочения сплава при неизменных энергиях упорядочения  $\omega_p$ .

На рис. 2 представлены зависимости изменения энергии сплава от времени (номера диффузионного перескока вакансии) для параметров парного взаимодействия, реализующих различные структуры на основе кубической решетки. На рис. 3 представлены аналогичные графики, полученные для сплавов на основе гексагональной решетки.



**Рис. 2.** Изменение энергии сплава *AB* на основе квадратной решетки с течением времени в ходе его упорядочения при фиксированных значениях энергий упорядочения. Значения энергий парных связей для трех рассмотренных вариантов даны в табл. 1–3

**Fig. 2.** The change in the energy of the square lattice based alloy *AB* over time during its ordering for fixed values of the ordering energies. The values of the energies of paired bonds for the three considered cases are given in table 1–3

Таблица 1  
Table 1

**Значения энергий парных связей на первой и второй координационных сферах (для варианта *a* из рис. 2)**

**Energy values of pair bonds in the first and second coordination spheres (for variations *a* from fig. 2)**

| № варианта/<br>variation no | $\varphi_{AA}^{(1)}$ | $\varphi_{BB}^{(1)}$ | $\varphi_{AB}^{(1)}$ | $\varphi_{AA}^{(2)}$ | $\varphi_{BB}^{(2)}$ | $\varphi_{AB}^{(2)}$ |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1                           | 6                    | 0                    | 1,5                  | 6                    | 0                    | 1,5                  |
| 2                           | 3                    | 3                    | 1,5                  | 6                    | 0                    | 1,5                  |
| 3                           | 6                    | 0                    | 1,5                  | 3                    | 3                    | 1,5                  |
| 4                           | 3                    | 3                    | 1,5                  | 3                    | 3                    | 1,5                  |

Значения энергий парных связей на первой и второй координационных сферах (для варианта *b* из рис. 2)

Energy values of pair bonds in the first and second coordination spheres (for variations *b* from fig. 2)

| № варианта/<br>variation no | $\varphi_{AA}^{(1)}$ | $\varphi_{BB}^{(1)}$ | $\varphi_{AB}^{(1)}$ | $\varphi_{AA}^{(2)}$ | $\varphi_{BB}^{(2)}$ | $\varphi_{AB}^{(2)}$ |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1                           | 0                    | 3                    | 3                    | 0                    | 3                    | 3                    |
| 2                           | 0                    | 3                    | 3                    | 1,5                  | 1,5                  | 3                    |
| 3                           | 1,5                  | 1,5                  | 3                    | 0                    | 3                    | 3                    |
| 4                           | 1,5                  | 1,5                  | 3                    | 1,5                  | 1,5                  | 3                    |

Значения энергий парных связей на первой и второй координационных сферах (для варианта *c* из рис. 2)

Energy values of pair bonds in the first and second coordination spheres (for variations *c* from fig. 2)

| № варианта/<br>variation no | $\varphi_{AA}^{(1)}$ | $\varphi_{BB}^{(1)}$ | $\varphi_{AB}^{(1)}$ | $\varphi_{AA}^{(2)}$ | $\varphi_{BB}^{(2)}$ | $\varphi_{AB}^{(2)}$ |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1                           | 6                    | 0                    | 3                    | 6                    | 0                    | 1,5                  |
| 2                           | 3                    | 3                    | 3                    | 6                    | 0                    | 1,5                  |
| 3                           | 0                    | 6                    | 3                    | 3                    | 3                    | 1,5                  |
| 4                           | 3                    | 3                    | 3                    | 3                    | 3                    | 1,5                  |

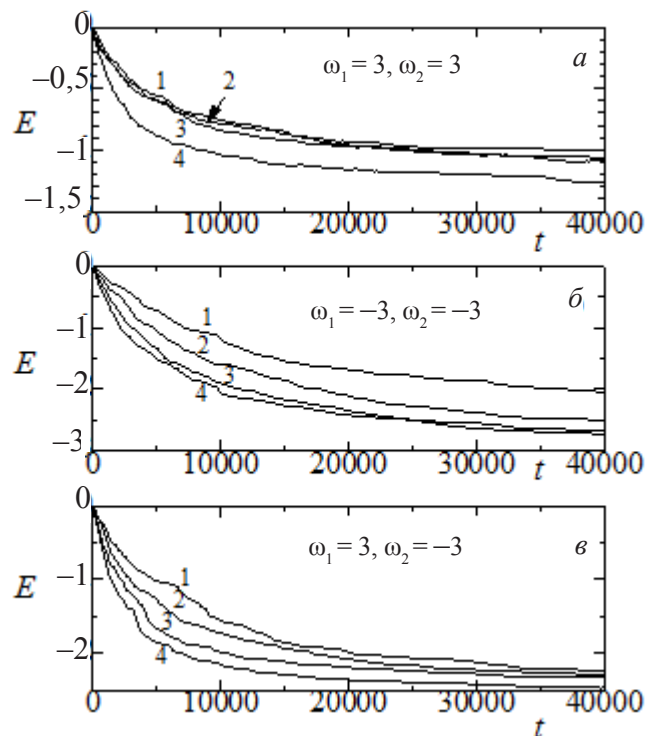


Рис. 3. Изменение энергии сплава *AB* на основе квадратной решетки с течением времени в ходе его упорядочения при фиксированных значениях энергий упорядочения. Значения энергий парных связей для трех рассмотренных вариантов даны в табл. 4–6

Fig. 3. Changes in the energy of the square lattice based alloy over time during its ordering at fixed values of the ordering energies. The values of the energies of paired bonds for the three considered variations are given in tables 4–6

Таблица 4  
Table 4

**Значения энергий парных связей на первой и второй координационных сферах (для варианта *a* из рис. 3)**

**Energy values of pair bonds in the first and second coordination spheres (for variations *a* from fig. 3)**

| № варианта/<br>variation no | $\varphi_{AA}^{(1)}$ | $\varphi_{BB}^{(1)}$ | $\varphi_{AB}^{(1)}$ | $\varphi_{AA}^{(2)}$ | $\varphi_{BB}^{(2)}$ | $\varphi_{AB}^{(2)}$ |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1                           | 3                    | 3                    | 1,5                  | 6                    | 0                    | 1,5                  |
| 2                           | 6                    | 0                    | 1,5                  | 3                    | 3                    | 1,5                  |
| 3                           | 0                    | 6                    | 1,5                  | 3                    | 3                    | 1,5                  |
| 4                           | 3                    | 3                    | 1,5                  | 3                    | 3                    | 1,5                  |

Таблица 5  
Table 5

**Значения энергий парных связей на первой и второй координационных сферах (для варианта *b* из рис. 3)**

**Energy values of pair bonds in the first and second coordination spheres (for variations *b* from fig. 3)**

| № варианта/<br>variation no | $\varphi_{AA}^{(1)}$ | $\varphi_{BB}^{(1)}$ | $\varphi_{AB}^{(1)}$ | $\varphi_{AA}^{(2)}$ | $\varphi_{BB}^{(2)}$ | $\varphi_{AB}^{(2)}$ |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1                           | 0                    | 3                    | 3                    | 0                    | 3                    | 3                    |
| 2                           | 0                    | 3                    | 3                    | 1,5                  | 3                    | 3                    |
| 3                           | 1,5                  | 1,5                  | 3                    | 0                    | 3                    | 3                    |
| 4                           | 1,5                  | 1,5                  | 3                    | 1,5                  | 3                    | 3                    |

Таблица 6  
Table 6

**Значения энергий парных связей на первой и второй координационных сферах (для варианта *c* из рис. 3)**

**Energy values of pair bonds in the first and second coordination spheres (for variations *c* from fig. 3)**

| № варианта/<br>variation no | $\varphi_{AA}^{(1)}$ | $\varphi_{BB}^{(1)}$ | $\varphi_{AB}^{(1)}$ | $\varphi_{AA}^{(2)}$ | $\varphi_{BB}^{(2)}$ | $\varphi_{AB}^{(2)}$ |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1                           | 6                    | 0                    | 1,5                  | 3                    | 0                    | 3                    |
| 2                           | 6                    | 0                    | 1,5                  | 1,5                  | 1,5                  | 3                    |
| 3                           | 3                    | 3                    | 1,5                  | 3                    | 0                    | 3                    |
| 4                           | 3                    | 3                    | 1,5                  | 1,5                  | 1,5                  | 3                    |

**Выводы**

Графики кинетики упорядочения для сплавов, приведенные на рис. 2 и 3, показывают, что скорости упорядочения сплавов могут сильно зависеть от параметров парного взаимодействия, даже при одинаковых энергиях упорядочения. Общая тенденция такова: скорость упорядочения сплавов возрастает, когда  $\varphi_{AA}^{(i)}$  равны  $\varphi_{BB}^{(i)}$ , и падает, когда

$\varphi_{AA}^{(i)}$  максимально отличаются от  $\varphi_{BB}^{(i)}$ . Данный вывод справедлив для сплавов стехиометрии *AB* как на квадратной, так и на гексагональной решетках.

**Благодарности**

*Работа Е. А. Корзниковой была поддержана РФФИ, грант № 18-32-20158.*

## Список литературы

1. A State-of-the-Art Review on Solid-State Metal Joining / W. Cai et. al. // *Materials; Joint MSEC-NAMRC-Manufacturing USA*. ASME. 2018. V. 2. P. V002T04A044.
2. Welding and Joining of Titanium Aluminides / J. Cao et. al. // *Materials*. 2014. V. 7. P. 4930–4962. DOI: 10.3390/ma7074930.
3. Latest Developments in Modeling and Characterization of Joining Metal Based Hybrid Materials / S. Khoddam et. al. // *Advanced Engineering Materials*. 2018. V. 20. P. 1800048. DOI: 10.1002/adem.201800048.
4. Mehta K. P. A review on friction-based joining of dissimilar aluminum–steel joints // *Journal of Materials Research*. 2018. V. 34, No. 1. P. 1–19. DOI: 10.1557/jmr.2018.332.
5. A Review on Diffusion Bonding between Titanium Alloys and Stainless Steels / D. Mo et. al. // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018. P. 1–15. DOI: 10.1155/2018/8701890.
6. Simoes S. Recent Progress in the Joining of Titanium Alloys to Ceramics // *Metals*. 2018. V. 8, No. 876. DOI: 10.3390/met8110876.
7. Interfacial microstructure and mechanical properties of diffusion-bonded joints of titanium TC4 (Ti-6Al-4V) and Kovar (Fe-29Ni-17Co) alloys / T. Song et.al. // *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2017. V. 24, No. 10. P. 1023–1031. DOI: 10.1016/S1006-706X(17)30149-8.
8. Tomashchuk I., Grevey D., Sallamand P. Dissimilar laser welding of AISI 316L stainless steel to Ti6-Al4-6V alloy via pure vanadium interlayer // *Materials Science and Engineering: A*. 2015. V. 622. P. 37–45. DOI: 10.1016/j.msea.2014.10.084.
9. Liu K., Li Y., Wang J. Improving the Interfacial Microstructure Evolution of Ti / Stainless Steel GTA Welding Joint by Employing Cu Filler Metal // *Materials and Manufacturing Processes*. 2016. V. 31, No. 16. P. 2165–2173. DOI: 10.1080/10426914.2016.1151042.
10. Microstructure and interfacial reactions of vacuum brazing titanium alloy to stainless steel using an AgCuTi filler metal / X. Yue et. al. // *Materials Characterization*. 2008. V. 59, No. 12. P. 1721–1727. DOI: 10.1016/j.matchar.2008.03.014.
11. Lee J. G., Lee M.-K. Microstructure and mechanical behavior of a titanium-to-stainless steel dissimilar joint brazed with Ag-Cu alloy filler and an Ag interlayer // *Materials Characterization*. 2017. V. 129. P. 98–103. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.04.032.
12. Microstructures of brazing zone between titanium alloy and stainless steel using various filler metals / T. Chung et. al. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. V. 22. P. 639–644. DOI: 10.1016/S1003-6326(12)61778-6.
13. Special Aspects of Structural-Phase Transformations in the CuZn Alloy Under Thermal Cycling / A. A. Chaplygina et. al. // *Russian Physics Journal*. 2016. V. 59, No. 5. P. 605–611. DOI: 10.1007/s11182-016-0812-x.
14. Structural-Phase Transformations in the Cu<sub>3</sub>Pt<sub>5</sub> Alloy During Atomic Ordering / A. I. Potekaev et. al. // *Russian Physics Journal*. 2013. V. 56, No. 6. P. 620–629. DOI: 10.1007/s11182-013-0077-6.
15. Possible mechanisms of atomic disorder in binary alloys / O. V. Andrukhova et. al. // *Physics of the Solid State*. 1997. V. 39, No. 8. P. 1292–1296. DOI: 10.1134/1.1130063.