

Obstrucción al movimiento de dislocaciones de borde $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle \{110\}$ en Fe-bcc por solutos de Cu, Mn y Ni

Obstruction to movement in edge dislocations $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle \{110\}$ by Cu, Mn and Ni solutes

M.I. Pascuet^{a *}, E. Martinez^b

^a CONICET-CNEA – Godoy Cruz 2290 – (C1425FQB) CABA– Argentina

^b Material Science and Technology Division – MST-8 – Los Alamos National Laboratory – Los Alamos – 87545 NM – USA

Recibido: xx/xx/xx; aceptado: xx/xx/xx

El principal mecanismo de fragilización de los aceros bainíticos por la irradiación es la obstrucción al movimiento de las dislocaciones. Los defectos estructurales responsables de esta obstrucción son producto de la irradiación a la que está sometido el material. En particular los precipitados de Cu, Ni y Mn son considerados como los principales contribuyentes a la fragilización y la evidencia experimental indica que se ubican preferentemente en la zona de la línea de dislocación. En este trabajo se estudia el efecto de la segregación alrededor de las dislocaciones de borde con vector de Burgers $\mathbf{b} = 1/2[111]$ y la tensión necesaria para el movimiento. Para redistribuir los átomos de soluto minimizando la energía se aplica un algoritmo de Monte Carlo en el ensamble semi-gran-canónico. La tensión de corte crítica se estudia mediante la técnica de dinámica molecular y se analiza como afecta la presencia de Cu para una matriz de Fe con 1%Ni-1%Mn. Los resultados muestran que la contribución a la obstrucción movimiento de la dislocación de los solutos segregadas es muy significativo.

Palabras clave: movilidad de dislocaciones, modelización, Monte Carlo.

The main mechanism of embrittlement of bainitic steels by irradiation is the impediment of dislocation movement. Structural defects responsible for this obstruction are a product of irradiation. In particular, Cu, Ni and Mn precipitates are considered as major contributors to embrittlement and experimental evidence indicates that preferentially locate in the area of the dislocation line. In this paper we study the effect of this segregation around edge dislocations with Burgers vector $\mathbf{b} = 1/2 [111]$ and the stress required for the movement. A Monte Carlo algorithm in the semi-grand canonical ensemble is used to study the alloying elements segregation to the dislocation core. The critical resolved shear stress is studied by molecular dynamics to analyze the effect of Cu atoms in a Fe-matrix containing 1%Ni-1%Mn. The results show that the stress required for the dislocation to break-away substantially increases with the presence of segregated solutes.

Keywords: dislocation mobility, modeling, Monte Carlo.

I. INTRODUCCIÓN

La fragilidad inducida por la radiación en el acero del recipiente de presión (RPV) es uno de los principales factores que limitan la vida útil de los reactores nucleares. El mecanismo primario es la obstrucción al movimiento de las dislocaciones por los defectos estructurales creados durante la irradiación. Dichos defectos son difíciles de observar por el microscopio electrónico (TEM) aunque mediante otras técnicas experimentales se ha revelado la presencia de precipitados ricos en Cu y de precipitados ricos en MnNi (denominados "*blooming phases*"), como también clusters de defectos puntuales ("*matrix damage*")¹⁻³. Resultados experimentales mediante APT (Atom Probe Tomography) revelan la precipitación de dichos solutos en la zona de la dislocación, obstruyendo su movimiento⁴. Aún en ausencia de Cu la técnica APT predice la formación de precipitados de MnNi que causan un severo enriquecimiento⁵. La simulación computacional es una herramienta muy utilizada para el análisis atómico en apoyo a las técnicas experimentales.

Estudios computacionales previos revelan que, a la temperatura de trabajo del reactor, los solutos precipitan en presencia de dislocaciones formando clusters alrededor de la línea de dislocación y su estabilidad térmica aumenta por encima de dicha temperatura en presencia de dislocaciones⁶. La movilidad de anillos de dislocaciones ha sido estudiada por Terentyev y col.⁷ para distintas concentraciones de solutos segregados, encontrando que Mn segregado en el núcleo de la dislocación causa un incremento en el punto de fluencia y aumenta el endurecimiento.

En este trabajo se estudia la movilidad de dislocaciones de borde $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle \{110\}$ en Fe-bcc con Cu, Ni y Mn segregados (1%Mn, 1%Ni, +/- 0.5%Cu). En la primera parte del trabajo se comienza con la obtención de las celdas con un dipolo de dislocaciones de borde con vector de Burgers $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ y $\frac{1}{2} \langle 11\bar{1} \rangle$ y los solutos segregados en equilibrio térmico a una temperatura de 300K empleando la técnica DM-MC (Dinámica molecular-Monte Carlo). El método de MC utilizado ha sido desarrollado por Sadigh y col.⁸ tiene la ventaja de ser paralelizable y en consecuencia mucho

mas ágil que el aplicado por Bonny y col.⁹ El estado de equilibrio local alcanzado en las simulaciones representa un estado que puede producirse durante la evolución del sistema bajo irradiación, y es usado como referencia. Luego se estudia la respuesta mecánica de dichas dislocaciones con los solutos segregados y se obtienen las curvas de tensión-deformación usando DM mediante el código LAMMPS¹⁰. Las interacciones se modelaron con un potencial interatómico del tipo EAM (Embedded Atom Method) para cuatro elementos Fe-Cu-Ni-Mn⁹.

II. MÉTODOS

Se simula la precipitación de átomos de Cu, Ni y Mn en Fe usando un algoritmo MD-MC en el ensamble VC-SGC (variance constrained semi grand canonical ensemble), implementado en el código LAMMPS¹⁰. Dicho método, desarrollado por Sadigh y col.⁸, es un modelo híbrido adecuado para simular sistemas multicomponentes con celdas de simulación de millones de partículas para todas las zonas del diagrama de fase. Además tiene en cuenta los grados de libertad químicos, las relajaciones estructurales y las vibraciones térmicas. Básicamente lo que hace es adicionar una restricción que fija la varianza de la concentración y que, a su vez, limita las fluctuaciones. Este ensamble está caracterizado por un reservorio infinito controlado por dos parámetros independientes ϕ y κ asociados con las restricciones en la concentración. Dichos parámetros están relacionados con la diferencia de potencial químico $\Delta\mu$ de las especies intercambiadas, la relación obtenida por Sadigh y col.⁸ es usada para sistemas multicomponentes con varias fases coexistiendo:

$$\Delta\mu = \phi + 2\kappa N \langle \hat{c} \rangle \quad (1)$$

donde ϕ y κ son multiplicadores de Lagrange, y $\langle \hat{c} \rangle$ es la concentración media. Tanto esta cantidad como la variación de la energía están asociadas a la probabilidad de aceptación de un evento (esto es transmutar o no la especie química de una especie seleccionada). En la práctica, cada cierta cantidad de pasos, DM se interrumpe para ejecutar MC siguiendo el esquema dado por: i) selección de una partícula de manera aleatoria, ii) inversión de su tipo químico, y iii) cálculo del cambio de energía ΔU y el cambio de concentración Δc . Finalmente la probabilidad de aceptación esta dada por:

$$A = \min\{1, \exp[-\beta(\Delta U + \Delta\mu N \Delta c)]\} \quad (2)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, N es el número de partículas y $\Delta\mu$ es la diferencia de potencial químico entre las dos especies.

Para estudiar la precipitación mediante el método VC-SGC-MC/MD se genera una celda de aproximadamente $N_{at} = 600000$ átomos de Fe-bcc. El cristal está orientado según las direcciones: $[1\bar{1}0]$,

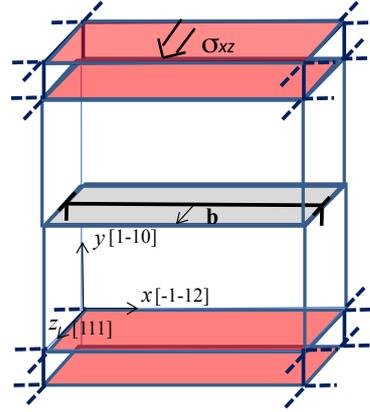


Figura 1. Esquema de la celda utilizada para el movimiento de la dislocación.

$[111]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$. Las dimensiones son aproximadamente: 28 nm en la dirección x , 30 nm en y y 10 nm en z . Se aplican condiciones de borde periódicas en todas las direcciones. En dicha celda se genera un dipolo de dislocaciones de borde de vector de Burgers: $\mathbf{b}_1 = a_0/2 [111]$ y $\mathbf{b}_2 = a_0/2 [\bar{1}\bar{1}1]$, donde a_0 es el parámetro de red de Fe-alfa⁶. Las líneas de las dislocaciones se ubican a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$ suficientemente alejadas para que no interfieran entre sí. La variación de potencial químico $\Delta\mu$ usado es: -0.69 para Cu, 0.29 para Ni y -1.38 para Mn, con $\kappa = 1000$ en todos los casos. Un ciclo de MC se realiza cada 500 pasos de MD. Los átomos de Cu, Ni o Mn se insertan a expensas de los átomos de Fe y se ubican de manera que disminuya la energía libre del sistema, llegando a las concentraciones especificadas en el MC.

Una vez obtenidas las celdas se estudia la tensión resultante al aplicar una deformación constante de 10^9 s^{-1} para dos temperaturas: 300K y 600K. Para esto se divide la muestra en dos partes, conteniendo una dislocación cada una de ellas y se elige solo una de ellas. Dos capas de 12\AA cada una se fijan como se muestra en la Figura 1 en color rojo. Se aplican condiciones periódicas en las direcciones $[111]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$. La densidad de dislocación de la celda resultante es de $25 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Se deforma la zona libre inferior de la celda en la dirección del vector de Burgers y se estudia la tensión resultante en la zona libre superior. La correspondiente tensión de corte σ_{xz} es calculada como $\sigma_{xz} = F_z / A_{xz}$, donde F_z es la fuerza total en dirección z y A_{xz} es el área de aplicación¹¹.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

La Figuras 2 y 3 muestran la precipitación resultante para la caja con la aleación Fe-1%Ni-1%Mn y Fe-0.5%Cu-1%Ni-1%Mn respectivamente. Como se ve en

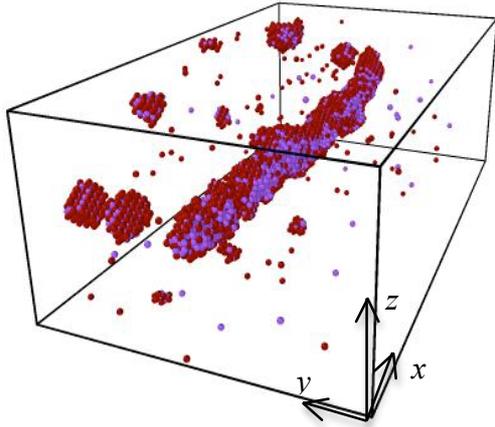


Figura 2. Distribución de solutos en una matriz de Fe-bcc conteniendo una dislocación de borde, $b=1/2[111]$ a. Concentración de solutos: 1%Ni (rojo) y 1%Mn (violeta).

ambas figuras los solutos precipitan en la zona de la línea de la dislocación formando clusters de NiMn en el primer caso y de CuNiMn y NiMn en el segundo. Se observa también que prácticamente todo el soluto precipita en la zona de la dislocación, de acuerdo con las curvas de solubilidad⁶. En el caso de la caja con Ni y Mn los precipitados resultantes son intermetálicos con una estructura B2, en concordancia a lo ya estudiado por Bonny y col.⁹ En dicho trabajo presentan los resultados obtenidos para distintas concentraciones de Ni y Mn en una matriz de Fe utilizando el método de metrópolis Monte Carlo en un ensamble gran canónico isobárico (N,P,T) para sistemas ternarios¹². En el presente trabajo se obtuvieron precipitados de forma esférica y con estructura B2. La presencia de la dislocación se aprecia al realizar un corte transversal de los precipitados, revelando que en su interior se encuentra Mn puro y rodeándolo NiMn con estructura B2 como se muestra en la Figura 4.a, este resultado podría explicar porqué, a mayor concentración de Mn, aumenta el endurecimiento del material bajo irradiación⁷.

Para la muestra conteniendo Cu, éste se ubica principalmente en la zona dilatada cercana al núcleo de la dislocación, y el resto de los precipitados son de NiMn con estructura B2 (ver Figura 3). El corte

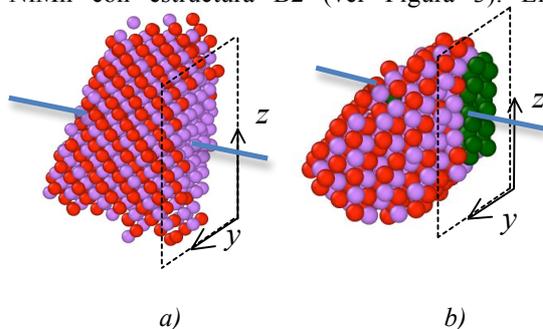


Figura 4. Corte del precipitado a) NiMn y b) CuNiMn. Átomos en verde: Cu, en rojo: Ni y en violeta: Mn. La línea celeste es la dislocación.

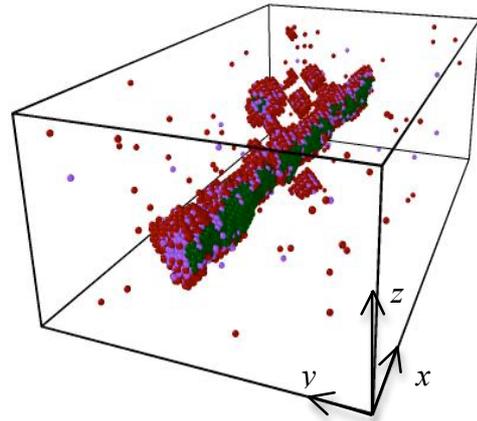


Figura 3. Distribución de solutos en una matriz de Fe-bcc conteniendo una dislocación de borde, $b=1/2[111]$ a. Concentración de solutos: 0.5%Cu (verde), 1%Ni (rojo) y 1%Mn (violeta).

transversal de los precipitados también revela la presencia de Mn en su interior como se muestra en la Figura 4.b. En el trabajo de Bonny y col.⁶ estudian la interacción de clusters con dislocaciones de borde $\langle 100 \rangle \{010\}$ y encuentran una precipitación heterogénea de CuNiMn ubicados en la zona de compresión, aunque no muestran un corte mostrando su interior.

Las curvas de tensión-deformación para las dos cajas a temperaturas de 300K y 600K se muestran en la Figura 5. Es importante notar como los solutos segregados alrededor de la dislocación modifican la tensión, aumentando su máximo. Estos actúan de anclaje, como ocurre con los lazos de dislocaciones⁷, debido a que la ligadura entre los solutos y la dislocación es considerable. A 300K la tensión requerida para mover la dislocación es aproximadamente de 2300 MPa para la muestra con Cu y es de aproximadamente 1800 MPa para la muestra sin Cu. En el caso de Fe puro este valor es aproximadamente 25 MPa^{13,14}. Es claro que la presencia

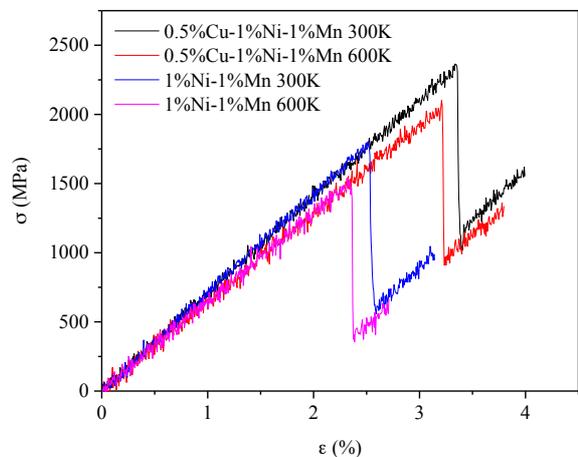


Figura 5. Curva de tensión-deformación para Fe-0.5%Cu-1%Ni-1%Mn y Fe-1%Ni-1%Mn a 300K y 600K.

de Cu aumenta la resistencia considerablemente. La diferencia entre máximos a 600K disminuye muy poco indicando que el importante efecto de los solutos segregados al movimiento de la dislocación. Los gráficos también muestran que la curva es prácticamente lineal antes del máximo lo cual implica que es muy poca la deformación plástica antes que la dislocación consiga moverse. Al aumentar la temperatura la pendiente disminuye debido al cambio en las constantes elásticas.

IV. CONCLUSIONES

El nuevo método aplicado para estudiar la segregación de Cu, Ni y Mn en Fe-bcc en presencia de un dipolo de dislocaciones de borde da resultados similares a los obtenidos por Bonny y col.⁶ Este método resulta más eficiente y rápido. Los resultados obtenidos muestran que existe precipitación de solutos en las inmediaciones de la dislocación. Dichos solutos impiden el movimiento de las dislocaciones, endureciendo el material. En concordancia con resultados previos se encuentra que, el principal responsable de dicho endurecimiento es el Mn que se ubica en el núcleo de la dislocación, también alineado con los resultados experimentales de Miller y col.^{4,5} La presencia de la dislocación favorece la segregación de Cu en la zona dilatada cercana al núcleo provocando el endurecimiento del material. Los valores obtenidos para las tensiones resultantes de las muestras segregadas a 300K son tan altos que las dislocaciones están casi ancladas. Este resultado sugiere realizar nuevas simulaciones para obtener la segregación de los solutos en las celdas a una temperatura mas cercana a la temperatura de trabajo del reactor para obtener los resultados más realistas.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina y al Centro de Estudios de la Energía Nuclear (SCK-CEN) de Bélgica. LANL, an affirmative action/equal opportunity employer, is operated by Los Alamos National Security, LLC, for the National Nuclear Security Administration of the U.S. DOE under contract DE-AC52-06NA25396.

VI. REFERENCIAS

- 1- Odette, G.R. Res.Soc.Symp.Proc **373**, 137-148 (1995).
- 2- Odette, G.R.; Lucas, G.E. Rad.Eff.Def.Sol. **144**, 189-231 (1998).
- 3- Odette, G.R.; Nastad, R.K. JOM **61**, 17-23 (2009).
- 4- Miller, M.K.; Russell, K.F. J.Nucl.Mat. **371**, 145-160 (2007).
- 5- Miller, M.K.; Powers, K.A.; Nanstad, R.K.; Efsing, P. J.Nucl.Mat. **437** 107-115 (2013)
- 6- Bonny, G.; Terentyev, D.; Zhurkin, E.E.; Malerba, L. J.Nucl.Mat. **452**, 486-492 (2014).

- 7- Terentyev, D.; He, X.; Bonny, G.; Bakaev, A.; Zhurkin, E.; Malerba, L. **457**, 173-181 (2015).
- 8- Sadhig, B.; Erhart, P.; Stukowski, A.; Caro, A.; Martinez, E.; Zepeda-Ruiz, L. Phys.Rev.B, **85**, 184203 (2012).
- 9- Bonny, G.; Terentyev, D.; Bakaev, A.; Zhurkin, E.E.; Hou, M.; Van Neck, D.; Malerba, L. J.Nucl.Mat. **442**, 282-291 (2013).
- 10- Plimpton, S. J.Comp.Phys. **117**, 1-19 (1995).
- 11- Osetsky, Y.N.; Bacon, D.J. Modelling Simul.Mater.Sci. Eng. **11**, 427- 446 (2003).
- 12- Allen, M.P.; Tildesley, D. in "Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford (1987).
- 13- Queyreau,S.; Marian, J.; Gilbert, M.R.; Wirth, B.D. Phys.Rev.B **84**, 064106 (2011).
- 14- Imoto, T., L.N. Johnson, A.C.T. North, D.C. Phillips and J.A. Rupley. in "Physics", Boyers, P.D., Ed., Academic, New York (1972).