

# 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<sup>a</sup>\*, E. Martínez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CONICET-CNEA – Godoy Cruz 2290 – (C1425FQB) CABA– Argentina

<sup>b</sup> Material Science and Technology Division – MST-8 – Los Alamos National Laboratory – Los Alamos – 87545 NM – USA

Recibido:06/07/2016, Aceptado: 16/08/2016

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 en una matriz de Fe con 1%Ni-1%Mn. Los resultados muestran que la tensión requerida para mover las dislocaciones aumenta sustancialmente con la presencia de solutos segregados.

*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 to move dislocations 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*")<sup>1-3</sup>. Resultados experimentales mediante APT (Atom Probe Tomography) revelan la precipitación de dichos solutos en la zona de la dislocación, obstruyendo su movimiento<sup>4</sup>. Aún en ausencia de Cu la técnica APT predice la formación de precipitados de MnNi que causan un severo endurecimiento<sup>5</sup>. 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 dislocaciones<sup>6</sup>. La movilidad de anillos de dislocaciones ha sido estudiada por Terentyev y col.<sup>7</sup> 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) en el ensamble VC-SGC (variance constrained semi grand canonical ensemble) desarrollado por Sadigh y col.<sup>8</sup> El estado de

---

*pascuet@cnea.gov.ar*

equilibrio local alcanzado en las simulaciones representa un estado que puede producirse durante la evolución del sistema bajo irradiación, y es usado como referencia. A escala atómica simulaciones de sistemas con varios componentes se han estudiado por el método de MC tanto en el ensamble canónico como en el semi-gran canónico. El problema es que en el ensamble canónico la paralelización es poco eficiente debido a que las partículas a intercambiar pueden estar localizadas en cualquiera de los procesadores, es posible realizar un algoritmo para localizarlas pero es un proceso lento. El MC en el ensamble semi-gran canónico es fácilmente paralelizable pero no sirve para estudiar precipitación y formación de interfases. El método de DM-MC en el ensamble VC-SGC es fácilmente paralelizable, puede usarse con sistemas de millones de partículas y permite estudiar la precipitación. La transmutación de partículas se realiza de forma eficiente y escalable permitiendo el intercambio en zonas de muchas fases. El método es ideal para el estudio de sistemas que contienen varios millones de átomos dado que, aumentando el número de procesadores, cuenta con un mejor ajuste para la probabilidad de aceptación que otros métodos<sup>8</sup>.

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 LAMMPS<sup>10</sup>. Las interacciones se modelaron con un potencial interatómico del tipo EAM (Embedded Atom Method) para cuatro elementos Fe-Cu-Ni-Mn<sup>9</sup>.

## II. MÉTODOS

Se simula la precipitación de átomos de Cu, Ni y Mn en Fe-bcc usando un algoritmo MD-MC en el ensamble VC-SGC implementando en el código LAMMPS<sup>10</sup>. Dicho método 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  $\phi$  y  $\kappa$  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.<sup>8</sup> es usada para sistemas multicomponentes con varias fases coexistiendo:

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

donde  $\phi$  y  $\kappa$  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

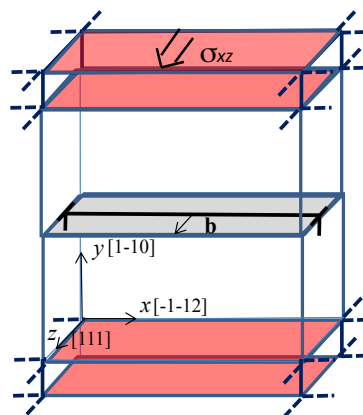


Figura 1. Esquema de la celda utilizada para el movimiento de la dislocación.

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  $\Delta U$  y el cambio de concentración  $\Delta c$ . 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:  $[1\bar{1}0]$ ,  $[111]$  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  $\mathbf{b}_2 = a_0/2 [1\bar{1}\bar{1}]$ , donde  $a_0$  es el parámetro de red de Fe-alfa<sup>6</sup>. 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 para las concentraciones pedidas son: -0.69 para Cu, 0.29 para Ni y -1.38 para Mn, con  $\kappa = 1000$  en todos los casos. Estos valores surgen de aplicar el método de Sadigh y col.<sup>8</sup> para obtener celdas de simulación con las concentraciones de soluto pedidas en cada caso. Una vez fijados estos valores se realiza un ciclo de MC 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, a velocidad constante, de  $10^9 \text{ s}^{-1}$  para dos temperaturas: 300K y 600K. Para esto se divide la muestra en dos partes,

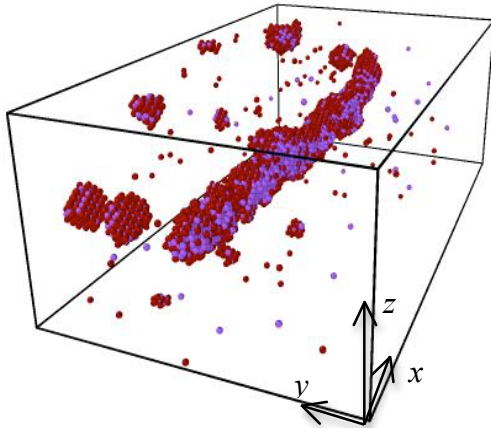


Figura 2. Distribución de solutos en una matriz de Fe-bcc conteniendo una dislocación de borde,  $\mathbf{b}=1/2[111]$  a. Concentración de solutos: 1%Ni (rojo) y 1%Mn (violeta).

conteniendo una dislocación cada una de ellas y se elige solo una de ellas. Dos capas de  $12\text{\AA}$  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  $\sigma_{xz}$  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 aplicación<sup>11</sup>.

### 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 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 solubilidad<sup>6</sup>. 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.<sup>9</sup> 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 ternarios<sup>12</sup>. 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 irradiación<sup>7</sup>.

Para la muestra conteniendo Cu, éste se ubica principalmente en la zona dilatada cercana al núcleo de

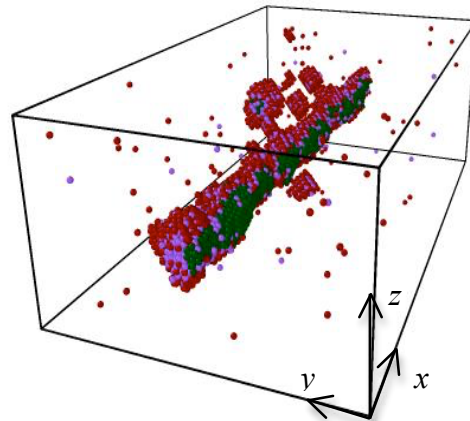


Figura 3. Distribución de solutos en una matriz de Fe-bcc conteniendo una dislocación de borde,  $\mathbf{b}=1/2[111]$  a. Concentración de solutos: 0.5%Cu (verde), 1%Ni (rojo) y 1%Mn (violeta).

la dislocación, y el resto de los precipitados son de NiMn con estructura B2 (ver Figura 3). El corte 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.<sup>6</sup> 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.

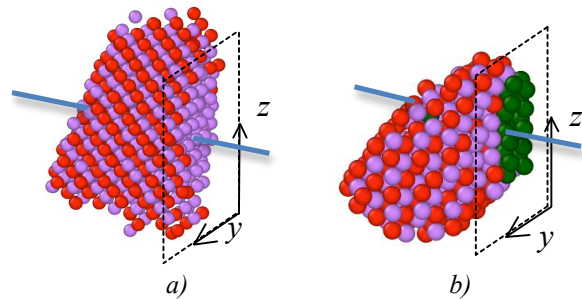


Figura 4. Corte del precipitado a) NiMn y b) CuNiMn. Átomos en verde: Cu, en rojo: Ni y en violeta: Mn. La línea celeste es la dislocación.

Las curvas de tensión-deformación para las dos cajas a temperaturas de 300K y 600K se muestran en la Figura 5. Es importante notar cómo los solutos segregados alrededor de la dislocación modifican la tensión, aumentando su máximo. Estos actúan de anclaje, como ocurre con los lazos de dislocaciones<sup>7</sup>, 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<sup>13,14</sup>. Es claro que la presencia de Cu aumenta la resistencia considerablemente. Además, en todos los casos los valores son dos órdenes

de magnitud superiores al Fe puro porque prácticamente todos los solutos presentes segregan en la zona del núcleo de la dislocación impidiendo su movimiento y aumentando considerablemente las tensiones.

Al incrementar la temperatura a 600K los picos máximos disminuyen muy poco en ambos casos. Este resultado indica que la presencia de Cu aumenta la tensión mas significativamente que el incremento en temperatura. El gráfico también muestra que las curvas son prácticamente lineales antes del máximo lo cual implica que es muy poca la deformación plástica antes que la dislocación consiga moverse. Al aumentar la temperatura las pendientes disminuyen debido al cambio en las constantes elásticas.

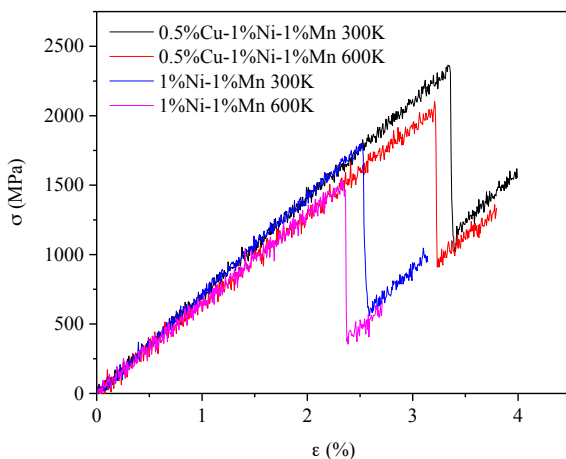


Figura 5. Curva de tensión-deformación (en negro CuNiMn a 300K, en rojo CuNiMn a 600K, en azul NiMn a 300K y en rosa NiMn a 600K).

#### IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia el efecto de la segregación de solutos de Cu, Ni y Mn en el movimiento de las dislocaciones de borde  $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle \{110\}$  en matriz de Fe bcc mediante el método de Sadigh y col.<sup>8</sup> Primero se obtienen las celdas de simulación con los solutos segregados para 1%Ni-1%Mn y 0.5%Cu-1%Ni-1%Mn en equilibrio térmico a una temperatura de 300K. En ambos casos los solutos se ubican alrededor del núcleo de la dislocación, los átomos de Cu en la zona dilatada y los átomos de Mn, rodeados del intermetálico MnNi con estructura B2, en la zona comprimida. Las dislocaciones actúan como puntos de nucleación para la segregación de solutos que se ubican alrededor de su núcleo, estos resultados concuerdan con estudios previos<sup>6,7</sup>. Resultados experimentales muestran que, en el caso de anillos de dislocaciones, estos también actúan como puntos de nucleación en aleaciones de FeMnNi<sup>15</sup>. En segundo lugar se estudia la movilidad de las dislocaciones con los solutos segregados a su alrededor encontrando un fuerte endurecimiento causado por los precipitados de Ni-Mn y Cu-Ni-Mn. Al igual que los resultados en anillos de dislocaciones<sup>7</sup> los átomos de Mn segregados alrededor del núcleo de la dislocación aumentan el endurecimiento incrementando el punto de

fluencia. Además la presencia de Cu tiene un efecto importante provocando que el endurecimiento sea aún mayor, anclando prácticamente la dislocación. Todos estos resultados sugieren que se utilice una temperatura para la segregación más cercana a la temperatura de trabajo del reactor y así obtener 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. J.Nucl.Mat. **457**, 173-181 (2015).
- 8- Sadigh, 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).
- 15- E.Meslin, E.Radiguet, M.Loyer-Prost, Acta Mater. **61** 6246 (2013).