UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES



Especies ligeras en materiales de interés para aplicaciones energéticas

TESIS DOCTORAL

Pablo Díaz Rodríguez

Licenciado en Química por la Universidad Complutense de Madrid

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

Especies ligeras en materiales de interés para aplicaciones energéticas

Pablo Díaz Rodríguez

Licenciado en Química por la Universidad Complutense de Madrid

Directores de Tesis:

Dr. Antonio Rivera de Mena Profesor del Departamento de Ingeniería Energética

Universidad Politécnica de Madrid

Dr. Ovidio Y. Peña Rodríguez

Profesor del Departamento de Ingeniería Energética

Universidad Politécnica de Madrid

Tribunal nombrado por el Magnífico y Excelentísimo Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día ____ de _____ de 2020.

Presidente:

Secretario:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Suplente:

Suplente:

Opta a la mención de "Doctor Internacional".

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis el día ____ de _____ de 2020 en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.

CALIFICACIÓN:

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis directores de tesis, Antonio Rivera y Ovidio Peña, así como al director del Instituto de Fusión Nuclear "Guillermo Velarde" (UPM), Jose Manuel Perlado, por darme la oportunidad de realizar este proyecto, por la ayuda recibida a lo largo de la tesis y todo el trabajo realizado.

Estoy muy agradecido a Francisco Muñoz y a Rafael González, que hicieron posible mi estancia doctoral en Chile. Tanto el viaje como la experiencia fueron inolvidables. Muchísimas gracias por abrir la puerta del Departamento de Física de la Universidad de Chile y el Centro de Nanotecnología Aplicada de la Universidad Mayor, fue un verdadero placer trabajar codo con codo con ustedes. Quiero también dar las gracias al equipo de Cedenna, de la Universidad de Chile y la Universidad Mayor, especialmente a Alejandro Prada y Felipe Valencia, que me enseñaron Chile.

Gracias a todos los integrantes del Instituto de Fusión Nuclear "Guillermo Velarde", especialmente a Iván Fernández y Ambiorn Wennberg de Nano4Energy, por toda la ayuda prestada en el laboratorio, a Raquel González, por sus consejos en lo referente a las medidas experimentales de wolframio nanoestructurado, y a Elena y Nuria por todas las gestiones y ayuda prestada. No quiero olvidarme de dar las gracias a Eduardo Gallego y a la Cátedra Goded, ya que han hecho posible mi asistencia a congresos y conferencias que han permitido el desarrollo de esta tesis. Quiero dar las gracias a César González y Roberto Izquierdo, tanto por el trabajo desarrollado con las medidas de DFT que posibilitan esta tesis como por los comentarios y propuestas realizadas durante estos años.

Mil gracias a todos los alumnos de doctorado del Instituto de Fusión Nuclear "Guillermo Velarde" y del Departamento de Energía de la UPM, así como al resto de estudiantes de Master o Grado. Creo poder afirmar que hay demasiados momentos y razones por las que daros las gracias, ya que habéis sido un apoyo mayor de lo que imagináis. Quiero hacer una mención especial a Miguel Panizo, José Antonio Santiago y Pablo Díaz Núñez, que me han guiado en el territorio ingenieril desde que comencé este proyecto y sin ellos habría sido imposible sobrevivir.

También quiero dar las gracias a todos aquellos que me han ayudado a lo largo de estos años, muchas gracias por vuestro apoyo, vuestras aportaciones y vuestra confianza en mí.

Finalmente, tengo que dar las gracias a mis padres, mi hermana y mi pareja. Habéis estado ahí pasara lo que pasara, y no tengo suficientes vidas para agradecéroslo.

Resumen

Uno de los principales problemas a solventar en el desarrollo de instalaciones de fusión nuclear es la falta de materiales capaces de soportar la exposición al plasma. De entre las distintas alternativas propuestas, el wolframio destaca como principal candidato gracias al atractivo de sus propiedades físicas, como alto punto de fusión, elevada conductividad térmica, buena resistencia química y baja retención de tritio. A pesar de todo, las condiciones de operación esperadas suponen un reto, tanto a nivel termomecánico como atomístico, ya que las condiciones de irradiación previstas pueden provocar una serie de efectos perjudiciales, destacando agrietamiento, hinchamiento, exfoliación, y, bajo ciertas condiciones, el crecimiento de nanoestructuras superficiales de baja densidad, conocidas como "fuzz".

Las simulaciones computacionales han demostrado ser una buena herramienta para analizar el comportamiento de distintos materiales ante la irradiación iónica. Típicamente, se emplea el modelado multiescala secuencial, basado en el uso de diferentes metodologías computacionales de forma sucesiva, empleando los resultados obtenidos en cada paso como información de entrada para el siguiente, permitiendo acceder a regímenes imposibles de otra manera. Por ejemplo, un modelado multiescala secuencial que emplee cálculos de la teoría de la densidad del funcional (DFT), dinámica molecular (DM), aproximación de colisiones binarias (BCA) y Monte Carlo cinético de objetos (OKMC) es capaz de cubrir un espectro muy amplio en términos temporales (de picosegundos a horas, o incluso días) y espaciales (desde nanómetros hasta micrómetros).

El trabajo desarrollado en esta tesis se basa principalmente en el empleo de simulaciones computacionales de Monte Carlo cinético de objetos para analizar el efecto de las especies ligeras H y He en W, en su papel como material expuesto al plasma, prestando especial atención a la microestructura de la muestra y, más concretamente, a las fronteras de grano.

En primer lugar, se estudió la influencia de la densidad de fronteras de grano y la temperatura en la retención de H en W, reproduciéndose mediante OKMC experimentos de irradiación secuencial de C e H tanto en wolframio monocristalino (MW) como en wolframio nanoestructurado (NW), sometiendo las muestras a un calentamiento posterior a 473 K y 573 K. Los resultados mostraron que la presencia de fronteras de grano tiene una gran influencia en el número y distribución de vacantes generadas, siendo la concentración de las mismas superior en las muestras NW en el rango de temperaturas analizado. Además, el efecto de la temperatura se hace patente alrededor de los 573 K, momento en el que se activa la movilidad de las vacantes, reduciéndose la concentración de vacantes en muestras con fronteras de grano. En cuanto a la retención de hidrógeno, este se acumula en las vacantes presentes en el

interior de los granos, formando aglomerados dependientes tanto de la temperatura como de la densidad de fronteras de grano. Finalmente, la comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante simulaciones OKMC permitieron deducir que las fronteras de grano estudiadas son capaces de actuar como canales preferenciales para el transporte de hidrógenos bajo las condiciones experimentales usadas, por lo que, en principio, se espera una mejor respuesta del material NW que el MW.

Con el objetivo de obtener una mejor interpretación de la fenomenología asociada a las fronteras de grano en NW, se realizaron una serie de medidas experimentales de permeación de hidrógeno en muestras de NW en un rango de temperaturas de 520 K a 705 K, y un rango de presiones de 10⁵ Pa a 10⁶ Pa. Los valores de permeabilidad obtenidos fueron superiores a los encontrados en bibliografía para muestras de W de tamaño de grano ostensiblemente mayor. Además, se llevaron a cabo diversas simulaciones OKMC empleando un modelo de intercara que permitía el atrapamiento y migración de los átomos de H a lo largo de las fronteras de grano, así como la modificación de la densidad de ocupación máxima de las mismas. Lo que permitió emular los experimentales, confirmando el papel de canales preferenciales para la migración de hidrógeno jugado por las fronteras de grano en esas muestras en el rango de temperatura indicado.

Por último, y teniendo en cuenta los prometedores resultados obtenidos con los materiales nanostructurados, se analizó teóricamente el comportamiento de un material nanoestructurado de alta porosidad basado en wolframio, nanoesferas huecas de wolframio (hNPs), en escenarios de irradiación realistas de instalaciones de fusión nuclear, tanto de confinamiento magnético (MCF) como de confinamiento inercial (ICF), empleando H y He. Se analizó la evolución de los defectos causados por irradiación mediante OKMC mientras que las propiedades termomecánicas de las hNPs fueron extraídas mediante simulaciones de DM. Las hNPs diseñadas son capaces de resistir temperaturas y presiones internas muy elevadas, presentando un comportamiento de autosanado ante la irradiación iónica fruto de sus pequeñas dimensiones y la presencia del hueco en la estructura, que permite la eliminación de H y He hacia el interior, lo que contribuye a disminuir el daño por irradiación y a mejorar sus propiedades mecánicas. Los análisis realizados arrojaron resultados prometedores en lo que a ICF se refiere, ya que las hNPs demostraron ser capaces de sobrevivir sin daños estructurales en condiciones atenuadas de ICF gracias al llenado lento de la cavidad y a la recuperación de su integridad estructural tras la liberación de la presión interna. Por el contrario, en condiciones MCF, aunque la hNP es capaz de eliminar el daño causado por la irradiación pese al elevado número de iones, el llenado de la hNP es excesivamente rápido, y provoca el colapso de la misma. Este estudio permitiría, de

confirmarse experimentalmente los resultados, el establecimiento de nuevas rutas para el desarrollo de materiales nanoestructurados expuestos al plasma.

Abstract

The lack of materials able to withstand the harsh conditions expected in future nuclear fusion facilities is one of the main bottlenecks to solve. Among the different alternatives proposed, tungsten is considered one of the best candidates thanks to its attractive properties, such as high melting point and thermal conductivity, good chemical resistance and low tritium retention. However, the conditions expected still pose a great challenge, both in the thermomechanical approach as well as in the atomistic approach, since the irradiation conditions might trigger several detrimental effects, highlighting cracking, blistering exfoliation, and, under certain conditions, the growth of a series of low-density surface nanostructures globally known as "fuzz".

Computational simulations have proven to be a useful tool to analyse the behaviour of different materials when exposed to ionic irradiation. One of the most commonly employed techniques is the sequential multiscale modelling, which relies on using different computational methodologies successively, and inputting the results attained with one method to the following one. This way, it is possible to access to time and space regimes that would be out of reach otherwise. An example of this kind of modelling might be based on density functional theory (DFT) calculations, molecular dynamics (MD), binary collisions approximation (BCA) and object kinetic Monte Carlo (OKMC) simulations to cover a wide time and space range (from picoseconds to hours, and from nanometres to micrometres).

In this thesis, the vast majority of the work performed is based on OKMC simulations to analyse the effect of light species (H and He) on W, as a plasma facing material, focusing on the influence of the sample microstructure, and more specifically, the grain boundaries (GBs).

Firstly, the influence of the GBs and the temperature in H retention was studied, employing OKMC simulations to reproduce the irradiation experiments on different tungsten samples. Sequential irradiation of C and H over both monocrystaline (MW) and nanostructured (NW) tungsten was performed, followed by the annealing of the samples at 473 K and 573 K. The results shown a great influence of the GBs on the quantity and distribution of the generated vacancies, being the concentration of this defect higher in the NW samples in the range of temperature analysed. Moreover, the role of the temperature becomes clear over 573 K, when the vacancies mobility is activated, and their concentration is reduced in the NW samples. Regarding the H retention, it accumulates in the vacancies that can be found inside the grains, giving place to the formation of clusters depending on the temperature and, also, the density of GBs. Finally, the comparison between the experimental results and the computational ones allowed to deduce the behaviour of the GBs analysed, which act as

preferential paths for H transport under the experimental conditions. Therefore, a better response against ion irradiation is expected from NW than from MW.

In order to attain a better interpretation of the phenomenology associated to GBs in NW, several hydrogen permeation experimental measurements were carried out in NW samples, in the range of temperature of 520 K to 705 K, and under pressures of 10⁵ Pa to 10⁶ Pa. The permeability values obtained were higher than the ones previously reported on literature for W samples with greater grain dimensions. In addition, OKMC simulations were performed employing a new interface model that permits both trapping and migration of H atoms in and along the GBs, as well as controlling the maximum occupation density of H in the GBs. The implementation of this model allowed to emulate the permeation experiments. The simulations reproduced the experimental results, confirming the role played by the GBs as preferential paths for H transport in the temperature range analysed.

Finally, and considering the promising results attained with the nanostructured materials, a theoretical study on the behaviour of a nanostructured, high-porosity tungsten-based material, hollow tungsten nanoparticles (hNPs), was conducted, analysing different realistic irradiation scenarios of both magnetic confinement (MCF) and inertial confinement (ICF) fusion nuclear facilities, employing H and He. The evolution of the defects caused by the ionic irradiation was studied by means of OKMC simulations, while the thermomechanical properties of the hNPs were obtained by DM simulations. It was found that the designed hNPs are able to resist huge temperatures and inner pressure values, presenting a self-healing behaviour against ionic irradiation thanks to their reduced dimensions and the inner cavity, which facilitates the elimination of H and He atoms to the interior of the structure, thus contributing to reducing the damage caused by the ionic irradiation and improving the mechanical properties of the hNPs. The analysis performed shown promising results regarding the ICF approach, as the hNPs were able to survive under attenuated ICF conditions without structural damage thanks to the slow filling of the cavity and the recovering of their structural integrity after the liberation of the internal pressure. On the contrary, although the hNPs were able to remove the damage caused by ion irradiation in spite of the enormous quantities of ions, the filling of the hNP is excessively quick, causing the collapse of the structure. This study, if these results are experimentally confirmed, might allow to stablish new routes for the development of plasma facing nanostructured materials.

Índice de contenidos:

Resumen	i
Abstract	v
Índice de contenidos	vii
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xix
Abreviaturas	xxi

1	Int	roducción	1
	1.1	Motivación de la tesis	1
	1.2	Objetivos y contribuciones originales de la tesis	7
	1.3	Estructura de la tesis	8
2	Mé	todos de simulación	11
	2.1	Monte Carlo cinético de objetos	12
	2.2	Dinámica molecular	15
	2.3	Método de aproximación de colisiones binarias	15
	2.4	Método de la teoría del funcional de la densidad	16
3	En	sayos de permeación de gases en materiales	19
	3.1	Permeación de gases en materiales	20
	3.2 mate	Métodos experimentales para la determinación de la permeabilidad riales.	de 22
	3.3	Ensayos de permeación	23
4	Elo	código MMonCa	29
	4.1	Fundamentos.	30
	4.1	.1 Parametrización defectos propios en W	31
	4.1	.2 Parametrización H en W.	32
	4.1	.3 Parametrización He en W	35
	4.2	Implementación del código MMonCa	39
	4.2	.1 Partículas móviles	42

4.	2.2	Aglomerados de defectos	43
4.	2.3	Intercaras	43
4.3	Par	ametrización de la intercara: aplicación a GBs	44
5 Ir	radia	ción de hidrógeno en wolframio: densidad de bordes de grano y	
tempe	ratur	a	49
5.1	Int	roducción	50
5.2	Exp	perimental	53
5.3	Mé	todos de simulación	54
5.4	Res	sultados	58
5.5	Dis	cusión	65
5.6	Сот	nclusiones	70
6 In	ıfluen	cia de los bordes de grano en la permeación de hidrógeno en wolframi	o.73
6.1	Int	roducción	74
6.2	Ма	teriales y métodos	74
6.	2.1	Preparación de la muestra	74
6.	2.2	Medidas de permeación	75
6.	2.3	Simulaciones DFT	76
6.	2.4	Simulaciones OKMC	77
6.3	Res	sultados y discusión	79
6.	3.1	Medidas de permeación	79
6.	3.2	Simulaciones DFT	81
6.	3.3	Simulaciones OKMC	83
6.4	Сот	nclusiones	88
7 N	uevos	s materiales para aplicaciones de primera pared en plantas de fusión	
nuclea	r		91
7.1	Int	roducción	92
7.2	Esc	enarios de irradiación planteados	93
7.	2.1	Diseño de nanopartículas huecas	94
7.	2.2	Fusión nuclear por confinamiento inercial por blanco directo	95
7.	2.3	Fusión nuclear por confinamiento magnético: el divertor	98
7.3	Mé	todos	99

7.3	8.1	Simulaciones atomísticas.	99
7.3	8.2	Simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos	101
7.4	Res	ultados	102
7.4	l.1	Efecto de la temperatura y la presión en nanopartículas huecas	102
7.4 hu	ł.2 ecas.	Evolución del daño causado por irradiación con iones en nanopart 110	ículas
7.5	Disc	cusión	113
7.6	Con	clusiones	115
8 Co	nclus	siones y trabajo futuro	117
8.1	Tra	bajo futuro	118
Bibliog	rafía.		120

Listado de figuras:

 Figura 1.1. Imágenes de SEM Ejemplos de superficies micromodificadas con (a) y (b) micropilares de W cilíndricos y (c) micropilares cónicos de W, crecidos mediante la técnica de deposición química de vapor (CVD) por Gao et al. [61]. 	5
Figura 1.2. Esquema de los rangos espaciotemporal propios de las técnicas de simulación DFT, MD, BCA y OKMC	7
Figura 2.1 Diagrama energético de una transición simulada en OKMC, donde se muestran dos estados, <i>i</i> y <i>j</i> , junto a las respectivas energías de formación y las barreras de energía [113]	13
Figura 2.2. Representación esquemática del funcionamiento del algoritmo OKMC general.	14
Figura 3.1 Diagrama del proceso de permeación seguido moléculas diatómicas a través de un metal, ilustrando los pasos siguientes: 1) llegada de la molécula a la membrana, 2) adsorción en la superficie y 3) disociación de la molécula de gas, 4) disolución del gas en el material, 5) migración a través del mismo, 6) transferencia del gas disuelto a la superficie de desorción, y 7) desorción del gas (con recombinación de dos átomos para formar una molécula diatómica).	20
Figura 3.2 Esquema del equipo de permeación empleado. Consta de (1) línea de gases, (2) válvulas de control de acceso de gas al sistema, (3) sensor de presión de entrada al sistema, (4) línea de evacuación de la presión de entrada, (5) Bomba de membrana (P \approx mbar), (6) zona de análisis, (6a) horno a T _{max} = 773 K, (6b) portamuestras de acero, (7) línea de evacuación general del sistema, (8) cámara de medida, (8a) sensor de presión de salida, (8b) espectrómetro de masas con detector de cuadrupolo, (9) válvula de separación sistema – bomba turbomecánica, y (10) bomba turbomecánica de vacío (P \approx 10 ⁻⁶ Pa)	24
 Figura 3.3 (a) Señal correspondiente al flujo de permeación obtenido para una muestra multicapa (sustrato de níquel puro, 100 μm, recubrimiento de wolframio nanostructurado, 2 μm) a lo largo de todo un experimento desarrollado a una temperatura de 520 K y diversas presiones. En (b) se muestra en detalle el análisis a las distintas presiones de H2: (i) 7776 mbar, (ii) 6136 mbar, (iii) 4181 mbar, (iv) 2178 mbar, y (v) 993 mbar. 	25
Figura 3.4 Aiuste de los valores de fluio en estado estacionario a la raíz cuadrada	

Figura 3.4. Ajuste de los valores de flujo en estado estacionario a la raíz cuadrada de las presiones estudiadas durante el análisis de una muestra

- Figura 4.4. Representación de la evolución de la población de defectos durante la irradiación de una hNP de W según las condiciones de fusión nuclear magnética (MCF) durante un evento de modo localizado en el borde del plasma (ELM), según el escenario analizado en [72] (descargas de 3500 MW/m² que resultan en la implantación de aproximadamente 70×10³ iones He de baja energía en 200 µs. Las esferas blancas representan vacantes, esferas rojas, átomos de He, y esferas amarillas y azules a aglomerados HeI y HeV, respectivamente. (a) Muestra el inicio de la irradiación, pudiendo observarse tanto átomos de He como aglomerados, (b) muestra una etapa más avanzada, donde predominan los aglomerados frente a átomos de H solitarios, (c) recoge un momento posterior en el que, debido a la elevada temperatura, la mayor parte de los aglomerados han emitido los defectos que los componían y, tras alcanzar las superficies de la hNP,

son desorbidos y (c) muestra el estadío final, en el que todo el daño sufrido durante la irradiación es eliminado siguiendo este proceso de vaciado y desorción
Figura 4.5 Esquema de la estructura general del simulador MMonCa. La interfaz de usuario se basa en el intérprete de TCL, ampliado para incluir OKMC. Esta ampliación consiste en módulos especializados que controlan el espacio, el tiempo, y los defectos [113]
Figura 4.6 Esquema de selección de eventos del algoritmo OKMC de MMonCa. Dicho algoritmo contiene una lista de todas las transiciones posibles asociadas a los elementos existentes en la simulación. Tras generar un número aleatorio en el intervalo [0, R _n) de forma uniformemente distribuida, se escoge el evento relacionado con dicho número [113] 41
 Figura 4.7 Esquema de mallado en MMonCa, con elementos de la malla en forma de prisma (2D en el esquema). Además, en la figura se incluyen: (a) intercaras, que constituyen la unión de todas las caras de los elementos enfrentadas a materiales diferentes, (b) radio de captura, r_c, definido de forma independiente para cada partícula y dependiente de la reacción que tiene lugar, y (c) distancia de captura de un clúster de partículas, construido como la unión de las distancias de captura de las partículas individuales que lo constituyen
Figura 4.8 Representación de los distintos procesos que pueden tener lugar en las proximidades de la interacara. Las cruces rojas marcan procesos prohibidos, como (a) migración dentro de la intercara a una posición ocupada, y (b) acceso a una posición ocupada de la intercara desde el exterior; y las señales verdes, procesos permitidos, como (c) emisión desde la intercara al grano, (d) migración dentro de la intercara a posiciones no ocupadas o por debajo del límite de ocupación, (e) acceso a posiciones no ocupadas o por debajo del límite de ocupación desde el grano, y (f) desorción de una partícula en la intercara al exterior. Los eventos posibles en el interior de los granos no se ven modificados respecto a la configuración original de MMonCa
Figura 4.9. Representación del diagrama de energía del paso del interior del grano a la intercara del material. Por comodidad, sólo se representa uno de los granos, ya que el adyacente presenta el mismo diagrama. En el

de energías $E_{Intercara-grano} = 1,05 \text{ eV}$, y las energías de migración tomarían los valores $E_{m, grano} = 0,205 \text{ eV}$ y $E_{m, intercara} = 0,12 \text{ eV}$45

caso del H en W y la GB estudiado por González et al [47], la diferencia

- Figura 5.4 Perfil de implantación de hidrógeno obtenido mediante el código de aproximación de colisiones binarias (BCA) SRIM para wolframio no recocido, incluido en (a), (e), e (i) para mejor comparación. Perfiles de profundidad de H obtenidos por simulación con MMonCa o experimentalmente, conjuntamente con la distribución en

- Figura 6.2. Diagrama de energía de un átomo de H en una muestra de wolframio nanoestructurado donde se muestran las energías de migración en dirección transversal a una frontera de grano y a través de la misma, así como la energía de enlace a la frontera de grano......78

- Figura 6.4. Permeabilidad de hidrógeno en W obtenida a partir de las muestras analizadas en los experimentos indicado, y comparadas con los valores obtenidos por Frauenfelder [223], Zakharov[224], Esteban *et al.* [103] y Zhao *et al.* [225]. Las líneas continuas representan ajustes a los datos experimentales obtenidos a partir de muestras con diferentes microestructuras. En el caso de Esteban *et al.* [103], la línea continua se corresponde con la permeabilidad de wolframio masivo, tal y como se estima a partir de sus resultados tras considerar el efecto de las trampas.

- Figura 7.1. Representación esquemática de la cámara de fusión de HiPER para los escenarios Prototipo y Demo. Consiste en una cámara de paredes secas evacuada de radio 6.5 m con 48 lentes cuadradas a una distancia de 8 16 m del centro de la cámara. A la derecha se muestra un boceto de la pared que, para los objetivos de este trabajo, consiste en una

primera pared de partículas huecas de wolframio depositadas sobre un sustrato estructural y rodeadas por el manto reproductor. Se incluye también un detalle de la W-hNPs estudiadas (esquina Figura 7.2 Perfil de implantación, daño generado y energía depositada por irradiación de iones de D 300 keV (fila superior) y He 2 MeV (fila inferior) en la primera pared compuesta por wolframio masivo o por W-hNPs obtenido para los casos modelo......97 Figura 7.3 Temperatura alcanzada por una primera pared compuesta por W-hNPs en función del tiempo (tras la explosión del blanco de combustible) para los escenarios Demo (blanco de 154 MJ, en azul) y Prototipo (blanco de 50 MJ, resto de curvas). En el caso del escenario Prototipo, se muestran los valores de temperatura alcanzados en la superficie (en negro) y a 5,5 µm bajo la misma (en rojo). La temperatura se estimó asumiendo dos contribuciones diferentes: el pulso de He rápido producto de la reacción, seguido de un pulso más lento de debris D+T, lo que genera los dos máximos observados. Los cálculos se realizaron con diferentes valores de conductividad térmica, 1/3 y 1/7 (líneas continuas y discontinuas, respectivamente). La región sombreada en la zona superior marca el punto de fusión del W y Figura 7.4 Valores de temperatura alcanzada en la superficie del divertor de ITER en función del tiempo tras una descarga de ELM. Se consideran dos casos, la descarga de ELM esperada (5000 MW/m2) y un caso en condiciones atenuadas en las que el divertor recibe únicamente un 70% de la potencia (i.e. 3500 MW/m2). Se supone que el divertor está construido de wolframio recubierto de una capa de W-hNPs, por lo que la conductividad térmica empleada en los cálculos se considera Figura 7.5. (a) Energía potencial por átomo presente en la nanopartícula en función de la temperatura. Los números 1-4 indican el momento de capturar las imágenes en (b), que muestran la sección transversal de 1 nm de grosor de la nanopartícula. Los colores representan la estructura atómica local obtenida con el método de plantilla de correspondencia poliédrica (Polyhedral Template Matching Method), correspondiendo azul, rojo y verde a átomos en configuración bcc, hcp

Figura 7.6 (a) Energía potencial promedio y MSD de una W-hNP sometida a una temperatura de 2500 K durante 10 µs. La curva ha sido construida

- Figura 7.7 Energía potencial de una W-hNP durante cinco ciclos de cargas térmicas. La rampa de temperaturas impuesta consistió en (i) aumento de temperatura de 300 K a 2000 K en 3 ns. seguido de (ii) 0,3 ns a temperatura constante de 2000 K, y (iii) descenso a la temperatura inicial de 300 K en 3 ns. Nótese que la energía potencial no varía entre ciclos.
- Figura 7.8. (a) Fracción de iones He capturada en el interior de las W-hNP a diferentes energías de los iones. (b) Representación de la captura de iones en el interior de la cavidad en el tiempo indicado. Con fines ilustrativos se muestra una sección de la nanopartícula estudiada. Las esferas rojas representan átomos de W, las esferas azules, He, y la línea azul, la trayectoria seguida por estos últimos.......107
- Figura 7.9 Ruptura de la hNP debido a un exceso de presión causado por el acceso de átomos de He (en azul) la interior de la cavidad a 3000 K......108
- Figura 7.11. Evolución de los defectos en una W-hNP sometida a condiciones más estrictas que las esperadas en el escenario ICF Prototipo, según simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos. La temperatura se modificó de acuerdo al perfil recogido en la Figura 7.3 para nanopartículas a una profundidad de 5,5 μm. Durante los primeros 500 ns, 2 átomos de He y 22 vacantes se introducen en la nanopartícula. Además, 3 átomos de H se añaden durante los primeros 2 μs.
- Figura 7.12. Evolución de los defectos en una W-hNP en la superficie del divertor de ITER sometida a un evento ELM en condiciones atenuadas (i.e. descargas de 3.500 MW/m2 que dan lugar a la implantación de 7.0×104 iones de He de baja energía en 200 μs, según simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos. La temperatura se modificó de acuerdo al perfil recogido en la Figura 7.4. Las esferas blancas se corresponden con vacantes, esferas rojas a átomos de He, esferas amarillas a agregados HeI y esferas azules a agregados HeV.

Listado de tablas:

Tabla 1.1. Previsión de las condiciones esperadas en el divertor de ITER y en un caso típico de confinamiento inercial en modo de funcionamiento de blanco directo (para un rendimiento de 154 MJ) [10].	3
Tabla 4.1. Prefactores y energías de migración (Em) para vacantes (V) y átomos de W en posición intersticial (I) y sus respectivos aglomerados en W. La migración de los aglomerados de intersticiales (Im) es un proceso monodimensional a lo largo de la dirección cristalográfica <111>. Los valores de las constantes mostradas son $v0 = 6 \times 1012s - 1$, q = 1000 y s = 0,5 [140]	1
Tabla 4.2. Valores de la energía de enlace (E _b) para aglomerados de vacantes y átomos de W en posición intersticial obtenidas por DFT (hasta V ₈ e I ₇ , respectivamente). Se incluye también la aproximación capilar empleada para calcular la energía de enlace de aglomerados de mayor tamaño, con E _f (V ₁) = 3,23 eV y E _b (V ₂) = -0,10 eV para vacantes, y E _f (I ₁) = 9,96 eV y E _b (I ₂) = 2,12 eV para intersticiales [140]3	2
 Tabla 4.3. Energía de enlace de un átomo de H a aglomerados mixtos HnVm o a aglomerados de vacantes Vm, calculadas mediante simulaciones DFT. El valor correspondiente a átomos de H enlazados a una vacante individual provienen de la Ref. [40]	4
Tabla 4.4. Parámetros de migración para átomos de He (He), aglomerados puros de He (Hen) y aglomerados mixtos HeVm móviles. Recuérdese que $v0 = 6 \times 1012s - 1$	6
Tabla 4.5. Valores de las energías de enlace de un átomo de He a un aglomerado puro de He (Hen) obtenidos por DFT	7
Tabla 4.6. Energías de enlace de un átomo de He a un aglomerado HenVm, o a un aglomerado Vn obtenidas mediante cálculos DFT [163], y energías de enlace de una V a un aglomerado HenVm, o a un aglomerado Hen., obtenidas a partir de los cálculos de DFT citados	8
 Tabla 5.1. Breve resumen del código de muestra empleado, tipo de estudio realizado (experimento o simulación), tiempo y temperatura de recocido, y fracción de hidrógeno retenido obtenido de los experimentos y simulaciones en wolframio nanocristalino (NW), experimentos en wolframio comercial de grano grueso (CGW), y simulaciones en muestras de wolframio monocristalino (MW). Todas las muestras fueron irradiadas previamente con iones de carbono (665 keV) e hidrógeno (170 keV) [184], ambos a una fluencia de 5 x 	

10 ¹⁶ cm ⁻² , empleándose los mismos parámetros para las simulaciones	8
Tabla 7.1. Escenarios de irradiación Prototipo y Demo del provecto HiPER [30]	Ŭ
considerados en este trabajo para plantas de fusión nuclear por	
confinamiento inercial con una cámara evacuada de 6,5 m de radio9	6
Fabla 7.2 Condiciones de ruptura, en términos de temperatura, número de átomos	
de He en el interior de la cavidad y presión alcanzada momentos antes	

de que esta se produzca (determinada siguiendo la Ecuación (7.2)......108

Lista de abreviaturas:

BCA	Aproximación de colisiones binarias
CGW	Wolframio comercial de grano grueso.
DEMO	Demonstration power station
DFT	Teoría del funcional de la densidad
ELM	Modo localizado en el borde del plasma
ЕКМС	Monte Carlo cinético de eventos
FPKMC	Monte Carlo cinético de primer paso
GB	Frontera de grano
hNP	Nanopartícula hueca
I	Átomo de red en posición intersticial
ICF	Fusión nuclear por confinamiento inercial
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
JET	Joint European Torus
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
LMJ	Laser Megajoule Facility
MCF	Fusión nuclear por confinamiento magnético
MD	Dinámica molecular
MW	Wolframio monocristalino
NIF	National Ignition Facility
NP	Nanopartícula
NW	Wolframio nanoestructurado
ОКМС	Monte Carlo cinético de objetos
PFM	Material expuesto al plasma
PRF	Permeation reduction factor

SEM	Microscopía electrónica de barrido
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
TRIM	Transport of Ions in Matter
V	Vacante
VASP	Vienna Ab Initio Simulation Package

1.1 Motivación de la tesis

Debido al incremento de la demanda energética global y la consecuente dependencia de los combustibles fósiles, la obtención de energía eléctrica a partir de la fusión nuclear se plantea como una solución alternativa que permitiría, además, reducir la emisión de CO₂ y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera [1–5]. Comparada con las fuentes de energía renovables, la fusión nuclear no presenta la naturaleza intermitente y estacional, ni los problemas de eficiencia en el almacenamiento que tanto caracterizan a estas primeras [1,3,5]. Aunque la gran ventaja que presenta la fusión nuclear es el empleo como combustible de deuterio y litio, ambos disponibles en cantidades virtualmente inagotables, hay también otra serie de argumentos a su favor: además de no producir gases de efecto invernadero, durante el proceso no se generan residuos radioactivos de vida larga, o son muy limitados, y es inherentemente seguro, ya que la reacción de fusión puede detenerse fácilmente si fuera necesario [1,3].

Sin embargo, a pesar de que los primeros diseños de reactores de fusión nuclear datan de principios de la década de 1950 (el *Tokamak* en ese mismo año, y el *Stellarator* en 1951), no todas las dificultades científicas y técnicas que han de resolverse para lograr disponer de esta prometedora fuente de energía han logrado solventarse a día de hoy, entre las que destacan el calentamiento y confinamiento del plasma, el suministro de combustible, la compatibilidad entre los iones y neutrones presentes en el plasma con los materiales estructurales y de contención, la seguridad radiológica, o incluso la propia percepción del público [1,4,6].

Los problemas previamente mencionados surgen intrínsecamente de los procesos que tienen lugar en el interior del reactor de fusión: el combustible se calienta hasta ser ionizado, formando un plasma que ha de ser confinado para que, en su seno, se produzcan una serie de colisiones entre los iones que superen las fuerzas repulsivas y alcancen la fusión nuclear. Esta reacción produce una cantidad de energía muy superior a la empleada para desencadenarla, que puede ser aprovechada para la generación de electricidad [1,7]. Sin embargo, para que todo este proceso se desarrolle de forma autosuficiente y liberando energía en exceso y, por tanto, aprovechable, deben cumplirse una serie de condiciones, gobernadas por los siguientes parámetros: la temperatura (T), el número de iones presentes en el plasma por unidad de volumen (n), y el tiempo de confinamiento, una magnitud que indica cómo se encuentra confinada la energía en el plasma (τ_E). Teniendo en cuenta estos parámetros, los requerimientos para alcanzar la ignición en fusión han de cumplir el conocido como "Criterio Lawson" o producto triple:

$$nT\tau_E \ge 5 \times 10^{21} keV \, s/m^3 \tag{1.1}$$

Para alcanzar el valor estimado por el producto triple, la alta temperatura es requisito indispensable, pero al menos uno de los otros parámetros (si no ambos) debe también tomar un valor elevado [1,6–8]. Dos de los principales esquemas en desarrollo que tienen por objetivo alcanzar el valor deseado del punto triple y, por tanto, la fusión nuclear, se centran en los extremos de este criterio: maximizar el tiempo de confinamiento o maximizar la densidad de iones. El primero de ellos se conoce como fusión nuclear mediante confinamiento magnético (MCF), y consiste en confinar el plasma mediante campos magnéticos siguiendo distintas configuraciones, entre las que destacan la conocida como Tokamak (del ruso тороидальная камера с магнитными катушками, cámara toroidal con bobinas magnéticas). Se investiga en instalaciones como JET (Joint European Torus) o en los principales proyectos de colaboración internacional ITER y DEMO (International Thermonuclear Experimental Reactor, y Demonstration Power Station, respectivamente). La otra configuración más estudiada MCF es el Stellarator, destacando el construido por el Max-Plank-Institut für Plasmaphysik en Alemania [1,2,6–8]. En la fusión nuclear por confinamiento inercial (ICF) el objetivo es maximizar la densidad de iones en el plasma, empleándose para ello una cápsula de combustible, típicamente de entre 1 y 5 mm de diámetro, sobre la que un láser de alta potencia deposita suficiente energía (de forma directa o indirecta) para calentar la superficie externa (ablator), causando la implosión del combustible por compresión, alcanzando densidades hasta 100 veces superiores a la inicial. La reacción de fusión comienza en los conocidos como "hot spots", para extenderse al resto del combustible por emisión del He producido en la reacción [1,9-11]. Las principales investigaciones respecto a esta alternativa se desarrollan en el NIF (National Ignition Facility), en Estados Unidos de América, y en LMJ (Laser Megajoule Facility), en Francia, respecto al funcionamiento en régimen de blanco indirecto, y las instalaciones Gekko XII y Omega-upgrade, en Japón y Reino Unido respectivamente, orientadas al estudio del blanco directo [9].

Independientemente del esquema empleado para lograr la fusión, uno de los componentes críticos para el desarrollo de la energía de fusión es el material expuesto al plasma (PFM), es decir, aquellos materiales capaces de soportar las condiciones de irradiación extremas que tienen lugar en el interior del reactor, como elevadas cargas térmicas o irradiación iónica en flujos altos [10–14]. Las condiciones específicas a las que se ve expuesto el PFM varían en función del esquema de confinamiento del plasma escogido: en el caso de ICF, estos materiales deberán lidiar con irradiación neutrónica, iones rápidos y rayos X en forma de pulsos intensos, mientras que si se considera MCF, componentes como el divertor deben soportar condiciones de operación notablemente más exigentes, como flujos térmicos estacionarios de alrededor de 10 MW m⁻² y picos de flujos de partículas próximos a los 10²⁴ m⁻² s⁻¹, durante eventos dinámicos (como los llamados *edge-localized modes*, ELMs) y disrupciones [1,2,10–12,15]. Un breve resumen de los principales parámetros y condiciones característicos de ambos tipos de confinamiento se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla	1.1.	Previs	ión	de	las	cond	dicione	S	esperadas	en	el	divertor	de	ITER	l y	en	un	caso	típico	de
confin	amie	ento ine	ercia	ıl en	n mo	odo d	le func	ior	namiento	de b	lan	co directo	o (p	ara u	n re	endi	imie	ento d	e 154	MJ)
[10].																				

		tiempo (s)	Energía depositada (MJ m ⁻²)	Potencia (MW m ⁻²)	Parámetro de flujo térmico (MW m ⁻² s ^{-1/2})	Energía por partícula (eV)	· Flujo de partículas (m-2 s ⁻¹)
	Estado estacionario	1000	-	15	-	1-30	< 10 ²⁴
Divertor	ELM	0,2x10 ⁻³	1	5 x 10 ³	70	1-30	< 10 ²⁴
	Disrupciones	1 x 10 ⁻³	20	$2 \ge 10^4$	600	1-30	< 10 ²⁴
Blanco	Partículas α	200 x 10 ⁻⁹	0,03	1,5 x 10 ⁵	70	2,1 x 10 ⁶	$1 \ge 10^{25}$
directo	DT	1,5 x 10 ⁻⁶	0,06	$4 \ge 10^4$	50	$150 \ge 10^3$	$2 \ge 10^{22}$

Independientemente del esquema considerado, el material escogido como PFM debe poseer un área superficial elevada y una alta conductividad térmica, lo que le permitiría, por un lado, distribuir la energía recibida y favorecer la liberación de la misma, evitando de esta manera la acumulación del calor y el consecuente aumento de la temperatura [10,12].

Alguno de los proyectos planteados representa la única manera de solventar la carencia de estos materiales, representando la solución óptima ante problemas para los que no existe otra alternativa. Incluso los proyectos más "exóticos" constituyen una expresión de la imperiosa necesidad de soluciones para superar la falta de materiales disponibles para asumir el papel de PFM. No obstante, resulta un requisito esencial que las soluciones a diseñar sean capaces de abordar el coste de implementación, la complejidad y el rendimiento exigido, en lugar de afrontar estas consideraciones sólo parcialmente. El empleo de un gas residual inerte en las cámaras de ICF en modo de operación de blanco indirecto para mitigar tanto la llegada de iones como los pulsos intensos de rayos X a la cámara [16,17] puede considerarse un ejemplo exitoso de este tipo de soluciones de ingeniería, si bien todavía existe cierta preocupación con respecto a la posibilidad de daño sufrido por metralla, consistente en grandes aglomerados neutros que pueden alcanzar hipervelocidades, lo que constituye un fenómeno especialmente dañino en el caso de incidir contra la óptica final [18]. No obstante, de confirmarse que estos efectos pueden ignorarse, el gas residual permitiría suavizar las condiciones de irradiación en las paredes de la cámara hasta el punto de ser posible la supervivencia de acero desnudo. En lo que respecta al empleo de blancos directos, aunque el daño por metralla no es relevante, la presencia de gas residual en la cámara no puede considerarse una opción al no ser compatible con la criogenización del blanco durante la inyección [19], por lo que se ha acudido a otras soluciones alternativas [9], como intervención magnética [20] o paredes líquidas [21,22]. Aunque han transcurrido casi cuarenta años desde la primera propuesta referente al uso de paredes líquidas [23], ciertos aspectos como la formación de aerosoles, la presión de vapor en el interior de la cámara, o el mantenimiento de una capa líquida sobre todas las superficies internas

continúan sin ser abordadas de forma satisfactoria [24], aún a pesar de tratarse de situaciones que imposibilitarían su implementación. Por citar algunos ejemplos, la presencia de aerosoles podría hacer imposible el transporte del haz láser, la presión de vapor podría impedir la inyección del blanco, y una protección defectuosa de las superficies internas sería insuficiente para evitar la degradación de la cámara debido a la irradiación. Obviamente, en este tipo de instalaciones, el uso de PFMs apropiados permitiría resolver un problema sobradamente conocido y, aparentemente, difícil de abordar mediante métodos diferentes. Por otro lado, en el caso de MCF, se espera que el divertor se enfrente a condiciones terriblemente hostiles, que dificultan la supervivencia de un divertor sólido, por lo que se ha recurrido a diversas soluciones basadas en materiales líquidos [25], cuyo diseño se encuentra actualmente en etapa de validación.

Actualmente, el wolframio (W) es considerado como una de las alternativas más robustas para cumplir la función de PFM, debido a su elevado punto de fusión (3695 K) y su conductividad térmica (aproximadamente 160 W m⁻¹ K⁻¹), bajo coeficiente de sputtering y baja retención de tritio [12,14,26-29]. Sin embargo, las condiciones de operación (típicamente, de flujos de partículas superiores a 10¹⁹ cm⁻² s⁻¹) suponen todo un reto para la aplicación de este material, tanto por consideraciones termomecánicas [30] como atomísticas, siendo estas últimas de mayor relevancia al ser responsables de una miríada de efectos perjudiciales, como agrietamiento, hinchamiento, exfoliación, y, bajo ciertas condiciones, el crecimiento de nanoestructuras superficiales de baja densidad conocidas globalmente como "fuzz" [31–36]. Estos efectos atomísticos tienen su origen en la nucleación de especies ligeras, productos de la reacción de fusión (tales como hidrógeno, deuterio, tritio y helio) en defectos puntuales, capaces de erosionar la superficie del PFM, o de implantarse en su seno, donde tienden a nuclear en otros defectos [29,31,37–40]. El ejemplo más paradigmático de este tipo de procesos tiene lugar ante irradiación con He, dada la baja solubilidad de esta especie en W y su elevada energía de enlace a vacantes y defectos similares [41], a lo que se suma la formación de agregados de átomos de He, un fenómeno termodinámicamente favorable y posible en W gracias a su elevada movilidad [42]. La capacidad de estos agregados para almacenar átomos de He es tal que, a elevadas temperaturas, puede producirse la creación de pares de Frenkel, lo que implica la emisión de un átomo de W a una posición intersticial (I) y una vacante (V), que es incorporada al aglomerado y, tras la reorganización de los átomos de He en su interior, éste puede continuar su crecimiento de forma indefinida hasta dar lugar a la formación de burbujas. Estas burbujas se asocian, desde un punto de vista estrictamente mecánico, a la presencia de campos de tensión localizados, así como a la nucleación de bucles de dislocación, muy perjudiciales para un material como el W, al provocar la fragilización del material.

Dada la magnitud de la problemática existente, son muchas las iniciativas planteadas para resolver esta situación, si bien muchas de ellas se centran en la búsqueda de materiales o configuraciones capaces de reducir, o incluso eliminar, los daños sufridos

por la irradiación de forma autónoma, es decir, con propiedades de autosanado [43]. Siguiendo este planteamiento, una de las posibles estrategias para mitigar el daño sufrido por el W en su labor como PFM consiste en el empleo de estructuras de W con una elevada densidad de fronteras de grano (GBs) que pueden actuar como sumideros o caminos preferentes para especies ligeras [29,44–47]. Aunque se ha observado experimentalmente que existe una relación directa entre la retención de especies ligeras y la densidad de GBs, la explicación a dicho comportamiento dista mucho de conocerse, siendo foco de controversia debido al gran número de variables que influyen en el proceso, como el tipo y la naturaleza de la GB, la orientación de la misma, el ángulo de formación, o la temperatura a la cual tiene lugar el proceso [29,39,46,48–54]. A pesar del atractivo de este planteamiento en lo que respecta a la eliminación de defectos propios e isótopos de hidrógeno [29], se ha observado que las GBs no favorecen la liberación de He [55,56], por lo que la retención de esta especie sigue siendo una cuestión pendiente de resolver y obliga a recurrir a soluciones alternativas.

Una estrategia que parte de este supuesto y trata de solventar la presencia de He consiste en el desarrollo de microestructuras en la superficie del PFM, tales como dendritas, agujas o espumas, con elevada área superficial [57–60], como los ejemplos mostrados en la Figura 1.1.



Figura 1.1. Imágenes de SEM Ejemplos de superficies micromodificadas con (a) y (b) micropilares de W cilíndricos y (c) micropilares cónicos de W, crecidos mediante la técnica de deposición química de vapor (CVD) por Gao et al. [61].

Este diseño presenta dos ventajas esenciales: por un lado, un material de estas características permitiría una mejor distribución de las cargas térmicas en toda su extensión y, por otro, la microestructuración de su superficie facilitaría la liberación tanto de defectos propios como de especies ligeras, incrementando su capacidad de autosanado [57–60]. Trabajos sucesivos en este ámbito han explorado la reducción de escala de estos materiales, descendiendo del micrómetro al nanómetro, concluyéndose que los materiales nanoestructurados constituyen una posible alternativa para evitar la acumulación de especies ligeras (incluyendo He) y, por tanto, la formación y crecimiento de burbujas, ya que la evolución de los defectos en este tipo de materiales es considerablemente más rápida que en los materiales microestructurados y completamente diferente con respecto a su contrapartida macroscópica: la elevada densidad de GBs, actuando como sumideros de defectos, permite la presencia de estas

estructuras dentro del recorrido libre medio de los defectos móviles como H o He, eliminándolos y reduciendo el número de focos de nucleación, es decir, de precursores de aglomerados y burbujas [62-67]. Las ventajas del uso de materiales nanoestructuradas se hacen patentes en los trabajos de Quin et al. y González et al. [45,68]: el primero de ellos emplea diseños basados en nanocanales en W para retrasar la formación y crecimiento de burbujas de He en el material [45], mientras que el segundo se sirve de inclusiones de nanotubos de carbono en Ni para conseguir un efecto similar [68]. Debido a estas ventajas, recientemente se han comenzado a estudiar las nanopartículas (NPs) y su comportamiento ante la irradiación [44,69], llegando a desarrollarse recientemente materiales muy atractivos debido a su baja densidad, elevada porosidad y nanoestructuración, como pueden ser las nanoespumas [70,71] y, más concretamente, las nanopartículas huecas (hNPs) [72]. El elevado interés que generan tiene su base, principalmente, en los diversos métodos de síntesis existentes, que dan lugar a distintas composiciones, configuraciones, tamaños y formas [73–79], destacando de entre estas estructuras las nanoesferas huecas, compuestas por una corteza delgada que rodea la cavidad interior, vacía, debido a las ventajas que presentan, entre las que pueden destacarse la mejora de su estabilidad mecánica, fruto de la combinación de fuerza y flexibilidad [80-83], o el incremento de la cinética de eliminación de defectos [84,85], lo que las dota de gran interés para diversos campos, desde aplicaciones energéticas a médicas [86-93]. Un mayor estudio y desarrollo de estas NPs podría dar como resultado el diseño de un material altamente poroso y con un elevado número de fronteras de grano capaz de cumplir la función de PFM en las condiciones esperadas en una futura planta de fusión nuclear.

A pesar de los esfuerzos destinados a la búsqueda y optimización de materiales para su empleo como PFMs, determinar su validez y, por ende, la estrategia de desarrollo y fabricación de los mismos, exige la realización de estudios de irradiación en condiciones similares a las esperadas en futuras instalaciones reales. Esta etapa de validación presenta una serie de dificultades, entre las que pueden destacarse la ausencia de instalaciones específicas dedicadas al régimen de irradiación propio de ICF (tras el desmantelamiento de la instalación HEPP, Sandia National Laboratories, NM, USA, empleada para estos fines [57–60]), o la elevada complejidad de identificación y posterior imitación de las condiciones de irradiación características de MCF (si bien en este caso sí hay disponibilidad de instalaciones específicas), sin olvidar que la fabricación de materiales micro y nanoestructurados se realiza en ocasiones empleando técnicas de nanotecnología del estado del arte, capaces de generar muestras de pequeño tamaño y no siempre preparadas para soportar condiciones extremas de irradiación.

Estas limitaciones han hecho necesario acudir a otros métodos experimentales para tratar de obtener información referente al transporte de especies ligeras en PFMs, como la realización de medidas de permeación o de desorción térmica, capaces de aportar resultados referentes a la influencia de trampas, GBs o defectos generados por

radiación en la solubilidad y difusión de estas especies [94–103]. Sin embargo, dada la naturaleza de los procesos analizados, la correcta interpretación de los resultados obtenidos en estos análisis es compleja. Es por ello que existe una tendencia a emplear, de forma combinada, técnicas computacionales que permitan replicar y entender los resultados experimentales obtenidos [29,33,104,105]. La elección de una técnica computacional viene dictada, principalmente, en función de la escala de longitud y tiempo considerada. De esta manera, se emplearían modelos basados en la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT) para escalas de picosegundos y unos pocos nanómetros, dinámica molecular (*Molecular Dynamics*, MD) para nanosegundos y nanómetros, aproximación de colisiones binarias (*Binary Collision Approximation*, BCA) en el caso de milímetros (esta técnica no simula en términos de evolución temporal) y, finalmente, Monte Carlo cinético de objetos (*Object Kinetic Monte Carlo*, OKMC) para tiempos superiores a la hora (incluso años) y longitudes próximas al micrómetro [38,105], como se recoge en la Figura 1.2.



Figura 1.2. Esquema de los rangos espaciotemporal propios de las técnicas de simulación DFT, MD, BCA y OKMC.

Normalmente, la irradiación iónica se estudia empleando modelado secuencial multiescala, una metodología que consiste en estudiar los distintos fenómenos involucrados con la técnica computacional correspondiente de forma independiente, y utilizar los resultados obtenidos en cada una de estas etapas como información de partida en la siguiente [29,33,104,105].

1.2 Objetivos y contribuciones originales de la tesis

Esta tesis se centra en el estudio del W como PFM, proponiéndose la nanoestructuración del mismo como alternativa para sustituir al material masivo en la primera pared. La influencia de la elevada densidad de GBs que presentan los materiales nanoestructurados se analizó mediante el estudio comparativo de muestras

monocristalinas y nanocristalinas de W expuestas a irradiación con H a distintas temperaturas, si bien también se llevó a cabo un estudio de permeación para obtener información directa del efecto de las GBs en el transporte de H. Finalmente, en lo que respecta a irradiación con He, se desarrolló una propuesta referente a un nuevo material nanoestructurado basado en hNPs como alternativa al empleo de PFM macroscópicos y analizado en condiciones específicas de escenarios concretos de ICF y MCF.

El trabajo realizado en esta tesis se ha basado, principalmente, en el empleo de simulaciones de OKMC y BCA, aunque también se ha recurrido a simulaciones de DFT y MD, siguiendo así la metodología de modelado secuencial multiescala con las diferentes metodologías disponibles.

Además, en la medida de lo posible, los resultados obtenidos mediante técnicas de simulación fueron validados con medidas experimentales, demostrando la fiabilidad y robustez de la metodología de simulación propuesta y profundizando en el conocimiento extraído a partir de los resultados experimentales, lo que nos permitió obtener conclusiones de importancia y la capacidad de realizar predicciones.

Las principales contribuciones originales de esta tesis son:

- Estudio de la influencia de la densidad de GBs y la temperatura en la retención de H en W [39].
- Desarrollo y validación de un modelo de transporte de H en borde de grano en W para el código MMonCa.
- Análisis directo de la influencia del transporte de H a través de GBs en W a través de técnicas experimentales de permeación de gases.
- Propuesta de un nuevo material basado en nanopartículas huecas de W para la primera pared de futuras plantas de fusión nuclear y evaluación del mismo ante escenarios de operación realistas mediante el código MMonCa [72].

1.3 Estructura de la tesis

En el Capítulo 2 se describen los métodos computacionales empleados en el desarrollo de esta tesis: OKMC (Sección 2.1), MD (Sección 2.2), BCA (Sección 2.3) y DFT (Sección 2.4).

En el Capítulo 3 se presenta la técnica experimental de permeación, una breve introducción teórica (Sección 3.1) y la descripción de los métodos de análisis existentes (Sección 3.2), así como del equipo utilizado y el proceso de medida (Sección 3.3).

El Capítulo 4 describe el código OKMC utilizado (MMonCa), incluyendo sus fundamentos teóricos (Sección 4.1), y la parametrización del nuevo modelo de intercara propuesto (Sección 4.2).
Introducción

En el Capítulo 5 se analiza la influencia de la temperatura y la densidad de GBs en la retención de H en W, comparando para ello diferentes muestras de W (monocristalino, comercial y nanoestructurado) bajo dos tratamientos térmicos diferentes.

El Capítulo 6 recoge el estudio realizado respecto a la observación directa de la permeación de H a través de GBs de W mediante la combinación de medidas experimentales y simulaciones OKMC.

En el Capítulo 7 se estudia mediante simulaciones computacionales de OKMC y MD la propuesta de nuevos materiales para aplicaciones de primera pared basados en nanopartículas huecas de W, analizando escenarios realistas basados en las condiciones de irradiación esperadas en futuras instalaciones de fusión nuclear.

Finalmente, el Capítulo 8 resume las contribuciones de esta tesis, resaltando las conclusiones alcanzadas y subrayando la importancia del empleo de materiales nanoestructurados de W como PFM. En este capítulo también se incluyen las propuestas de trabajo futuro a desarrollar a partir del trabajo presentado en esta tesis.

Introducción

Tal y como se ha descrito en el Capítulo 1, la metodología de modelado secuencial multiescala consiste en el estudio de los procesos físicos en distintas escalas temporales y espaciales de forma independiente. En esta tesis el principal método de simulación empleado ha sido OKMC, pero también ha sido necesario recurrir a BCA, MD y DFT. Por tanto, este capítulo se centra en la descripción del método OKMC utilizado (Sección 2.1), además, también se explican brevemente MD (Sección 2.2) ,BCA (Sección 2.3), y DFT (Sección 2.4), que forman parte indispensable del modelado secuencial multiescala desarrollado.

DFT ha sido empleado para el cálculo de energías de formación y migración de átomos de helio e hidrógeno a vacantes. Las cascadas de daño producidas por helio o hidrógeno fueron obtenidas a partir de BCA. Los resultados de ambos métodos se emplean como parámetros iniciales para las simulaciones OKMC. Por otra parte, se usó MD para obtener información referente a las propiedades mecánicas y la integridad estructural ante la temperatura y presión del material propuesto en el Capítulo 7, y también se emplearon las cascadas obtenidas por MD para una comparativa con las generadas por BCA.

A continuación, se incluye una descripción de las bases de la metodología OKMC. Sin embargo, los detalles referentes al código utilizado en esta tesis (MMonCa) y las modificaciones específicas realizadas en el mismo se incluyen en el capítulo dedicado a dicho código (Capítulo 4).

2.1 Monte Carlo cinético de objetos

El método de Monte Carlo cinético (KMC) surge en la década de 1960 [106,107], y el empleo de estas metodologías (destacando su variante orientada a objetos, OKMC) no ha dejado de crecer desde entonces. Esto se debe principalmente a (i) su capacidad de simular una gran diversidad de materiales con excelentes resultados y (ii) que permite realizar simulaciones en grandes escalas espaciales y temporales, del orden de micrómetros y horas e incluso días, respectivamente. Esto último es posible gracias a que OKMC prescinde de los átomos que ocupan las posiciones de la red cristalina del material, considerando exclusivamente aquellos que están fuera de su posición cristalográfica (átomos intersticiales), impurezas (átomos que no pertenecen al material original), vacantes y aglomerados de defectos. En este caso, el término "defecto" hace referencia a objetos que pueden migrar, formar aglomerados o ser emitidos desde ellos, así como ser aniquilados (como es el caso de vacantes y átomos intersticiales). A pesar de estas ventajas, uno de los grandes problemas que presenta el algoritmo OKMC es la dificultad de paralelización, aunque se han realizado importantes esfuerzos para desarrollar algoritmos OKMC paralelizados [108–112].

El algoritmo OKMC estudia la evolución dinámica de un sistema que se encuentra fuera del equilibrio [107,113]. Los estados disponibles son conocidos y se asumen como Markovianos, lo que significa que las tasas de transición de uno a otro, r_{ij} , dependen exclusivamente del estado final j y del estado inicial i. Estas transiciones son independientes del tiempo, siendo parámetros iniciales para el algoritmo. Considerando el caso concreto del código MMonCa, las transiciones se modelan siguiendo leyes de tipo Arrhenius con una energía de activación E_{ij} y un prefactor P_{ij} , asumiendo la teoría del estado de transición armónica [113].

$$r_{ij} = P_{ij} \times \exp\left(-\frac{E_{ij}}{k_B T}\right)$$
(2.1)

Donde r_{ij} representa la tasa de transición, k_B la constante de Boltzmann, y T la temperatura del sistema. En el caso de la energía de activación, la energía necesaria para pasar de un estado *i* a un estado final *j* se obtendría de la siguiente manera:

$$E_{ij} = E_j^f - E_i^f + E_{ij}^b$$
(2.2)

Donde E_i^f y E_j^f son, respectivamente, la energía de formación de los estados *i* y *j*, y E_{ij}^b representa la barrera para alcanzar el estado *j* desde el estado *i*. Las tasas de transición así calculadas son conocidas y se emplean como parámetros iniciales. En esta tesis, el conjunto de parámetros requeridos para realizar una simulación concreta recibe el nombre de parametrización. Para simplificar la notación, las tasas de transición se escriben como r_j , siendo *j* el estado final disponible desde un estado inicial i específico. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama que muestra el significado físico de las transiciones y energías explicadas.



Figura 2.1 Diagrama energético de una transición simulada en OKMC, donde se muestran dos estados, *i* y *j*, junto a las respectivas energías de formación y las barreras de energía [113].

Siguiendo estas directrices, el método OKMC directo se aplica de la siguiente forma [107,113]:

1. Obtención de la función acumulativa de la forma:

$$R_i = \sum_{j=1}^{i} r_j,$$
 (2.3)

Para i = 1 hasta N, siendo N el número total de transiciones en el sistema estudiado.

- 2. Generación de dos números aleatorios, s_1 y s_2 , en el intervalo (0, 1].
- 3. Selección del evento a realizar, *i*, para el cual $R_{i-1} < s_1 R_N < R_i$.
- 4. Llevar a cabo el evento *i* y transformar el objeto escogido de *i* a *j*.
- 5. Aumentar el tiempo simulado en:

$$\Delta t = \frac{\ln\left(\frac{1}{s_2}\right)}{R_N} \tag{2.4}$$

- 6. Recalcular las tasas afectadas (si las hubiera).
- 7. Reiniciar el proceso desde el paso inicial.
- 8. Repetir el proceso hasta que el tiempo real indicado haya sido simulado.

En la Figura 2.2 se muestra una representación esquemática de los pasos principales de este algoritmo OKMC en un sistema ejemplo.



Figura 2.2. Representación esquemática del funcionamiento del algoritmo OKMC general.

Es importante resaltar que este método no es el único disponible para seleccionar eventos en un modelo Monte Carlo, utilizándose algoritmos alternativos en los métodos conocidos como Monte Carlo cinético de eventos (EKMC) y de primer paso (FPKMC) [114]. Por otro lado, estos algoritmos sólo gobiernan la evolución temporal del sistema, por lo que la dependencia espacial debe estar incluida en la propia definición de cada evento. En el estudio de la evolución de defectos causados por irradiación o el transporte de gases a través de materiales es necesario incluir la difusión de estas especies o elementos como una transición posible, y también definir algoritmos que controlen la definición espacial y la interacción entre dichos elementos.

El empleo de los métodos OKMC en el estudio del efecto de la radiación en materiales se basa en la capacidad de estos para relacionar propiedades atomísticas (como energías de migración, de enlace, o incluso distribuciones de defectos) con observaciones experimentales en condiciones temporales y espaciales significativas, y fuera del alcance de otros métodos que se mencionan a continuación. Esto permite validar la información adquirida, así como evaluar su influencia en la evolución de la microestructura del sistema [114].

2.2 Dinámica molecular

La dinámica molecular (MD) es un método de simulación basado en el estudio del movimiento de los átomos a lo largo del tiempo. Para ello, se resuelven las ecuaciones clásicas del movimiento (las ecuaciones de Newton) mediante integración numérica, lo que permite calcular la posición de cada átomo en cada etapa de tiempo a partir de las fuerzas presentes, obtenidas a partir de potenciales interatómicos [115]. Estos potenciales provienen, típicamente, de estudios comparativos con experimentos, como, por ejemplo, el método de átomo embebido y el modelo de Finnish-Sinclair [115]. Sin embargo, la obtención de resultados realistas en el estudio de efectos provocados por la radiación en materiales requiere tener en cuenta fenómenos específicos no considerados en los métodos de MD básicos, como el frenado electrónico, o la modificación del paso de tiempo para adecuarlo tanto a los tiempos característicos de la fase balística de la cascada de daño como a los tiempos normales para los momentos posteriores [116]. A pesar de todo, son muchos los estudios que se apoyan en esta técnica tanto para estudiar el comportamiento de materiales bajo irradiación como para analizar la evolución de la microestructura de los mismos y su efecto en las propiedades termomecánicas [68,117,118].

En MD se calcula la posición de todos los átomos presentes en el material, por lo que esta técnica ofrece información muy detallada. También es la razón por la que las simulaciones realizadas con esta técnica son tan costosas computacionalmente, lo que obliga a emplear cajas de simulación pequeñas (del orden de nanómetros cúbicos) y escalas de tiempo próximas al nanosegundo cuando se trabaja con un código de MD [115]. Uno de los códigos de MD más empleados es LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [119].

En esta tesis, los cálculos de MD se realizaron en colaboración con el Dr. Felipe Valencia para obtener las cascadas de irradiación de helio en wolframio y para determinar las propiedades mecánicas de los materiales nanoestructurados propuestos (Capítulo 7), empleando para ello el código LAMMPS.

2.3 Método de aproximación de colisiones binarias

El método de la aproximación de colisiones binarias (BCA) se emplea para calcular tanto la energía de frenado de los iones como la energía transferida a los átomos del sólido durante la irradiación de sólidos con iones [119,120]. En BCA, la trayectoria seguida por un ion incidente en el interior del material objetivo es calculada como una sucesión de colisiones binarias (ion-átomo) e independientes a lo largo de la trayectoria del ion en el material objetivo escogido. Cuando la energía transferida a los átomos es superior a la energía de desplazamiento umbral, un átomo es desplazado desde su posición de equilibrio en la red, formando un par de Frenkel, es decir, una vacante y un átomo intersticial del propio material, conocido como *primary knock-on atom* (PKA). Mientras posean energía, tanto los iones incidentes como los átomos desplazados

continuarán avanzando a través del material, generando nuevas colisiones con otros átomos de la red cristalina. Si la energía transferida es baja, el PKA terminará termalizándose sin producir nuevos desplazamientos, pero si la energía transferida supera la energía de desplazamiento umbral, desplazará nuevos átomos, dando lugar a una cascada de daño. Mediante simulaciones BCA se puede estimar la posición final de los iones incidentes, los átomos intersticiales del material objetivo y las vacantes generadas, así como la energía transferida al material.

Es importante recalcar que BCA calcula los eventos generados por cada ion incidente de forma independiente respecto a los iones anteriores, lo que implica que, a diferencia de los métodos OKMC, el material irradiado permanece intacto y, por tanto, este método no tiene en consideración efectos temporales. Tampoco ofrece información sobre los efectos térmicos, la interacción entre defectos (como la formación de aglomerados de vacantes) ni la aniquilación de pares de Frenkel (vacante – intersticial). Sin embargo, a pesar de estas limitaciones, los códigos de BCA son ampliamente utilizados para calcular el daño producido por la radiación iónica, porque son ostensiblemente menos demandantes en términos computacionales que la alternativa más precisa, dinámica molecular.

Entre los códigos de BCA más conocidos destacan TRIM/SRIM [121,122] y MARLOWE [123,124]: el primero de ellos se ha utilizado en el desarrollo de esta tesis, a pesar de que dicho código presenta las siguientes limitaciones: (i) considera en sus simulaciones que el material del blanco es amorfo, (ii) no tiene en cuenta efectos de temperatura, y (iii) no considera fenómenos de aniquilación ni de aglomeración. No obstante, trabajos anteriores empleando BCA y OKMC han determinado que su uso es adecuado en las condiciones empleadas , ya que las restricciones impuestas por BCA son compensadas por el uso de OKMC, que sí considera la migración, aniquilación y aglomeración de las diferentes especies presentes [125].

2.4 Método de la teoría del funcional de la densidad

Los métodos DFT fueron ideados en 1964 y 1965 por Hohenberg, Kohn y Sham [119,126,127], convirtiéndose en esenciales en campos como física, química y ciencia de materiales. Estos métodos resuelven ecuaciones de tipo Schrödinger para densidades electrónicas de electrones no interaccionantes (en lugar de las funciones de onda de varios cuerpos correspondientes) para calcular la energía total del sistema. Posteriormente, se emplean unos potenciales de correlación con el objetivo de corregir el error asociado al empleo de electrones hipotéticamente no interaccionantes, dado que el funcional de la densidad exacto no se conoce. Estos funcionales son previamente escogidos por comparación con resultados experimentales, por lo que, estrictamente, DFT no es un método *ab initio* puro, aunque reduce considerablemente las exigencias computacionales para resolver la ecuación de Schödinger [116,119,125].

Aunque los métodos basados en DFT destacan por su gran precisión, son muy exigentes en términos computacionales, por lo que las simulaciones suelen estar limitadas a sistemas formados por cientos de átomos y a escalas de tiempo de unos pocos picosegundos. Aunque estas restricciones hacen que, en la práctica, los problemas relacionados con la irradiación de materiales (tales como la formación de defectos bajo irradiación o la difusión de estos) no pueda abordarse con estos métodos, sí pueden aportar información respecto a las propiedades de defectos puntuales, tales como su energía de formación o la energía de migración (a través del cálculo de la barrera de transición existente entre dos posiciones adyacentes) [116,119]. La determinación de estos parámetros mediante DFT permite el empleo de estos valores en otros métodos, como OKMC o MD, alcanzando de esta forma escalas de tiempo y tamaño que son inabarcables de otra forma.

Dos ejemplos de códigos basados en este método son VASP (*Vienna ab initio simulation package*) [128] y SIESTA (*Spanish initiative for electronic simulations with thousands of atoms*) [129], habiéndose empleado el primero de ellos en colaboración con el Dr. Roberto Iglesias y el Dr. César Gonzalez para el desarrollo de esta tesis. Los resultados obtenidos se han empleado como información inicial para las simulaciones OKMC respecto a energías de formación y migración de helio e hidrógeno en wolframio y en fronteras de grano de dicho metal.

En este capítulo se describe la técnica experimental empleada en el desarrollo de esta tesis, la permeación de gases en materiales, así como el protocolo para la realización de los ensayos correspondientes. Los fundamentos teóricos y las ecuaciones de mayor interés se presentan en la Sección 3.1. En la Sección 3.2 se resumen los principales métodos y técnicas experimentales empleados para estudiar la permeabilidad de materiales. Finalmente, en la Sección 3.3 se detallan los procedimientos específicos empleados en esta tesis para realizar las medidas de permeación. Los detalles referentes a las muestras estudiadas, y los resultados obtenidos se muestran en el Capítulo 6.

3.1 Permeación de gases en materiales

El proceso de permeación implica la difusión de átomos o moléculas a través de una membrana o interfaz, los cuales se desplazarán desde la región de mayor concentración hacia la región de menor concentración. En el contexto de esta tesis, "permeación" hace referencia al proceso por el cual un gas fluye a través de una membrana que separa dos cámaras a distinta presión debido a la diferencia de concentración entre ambos lados de la muestra, consecuencia de la diferencia de presión existente entre ambas superficies de la membrana. En particular, se ha estudiado la permeación de dos isótopos de hidrógeno: el protio (¹H) y el deuterio (²H \equiv D) a través de wolframio nanoestructurado sobre un soporte mecánico de níquel (elegido tanto por presentar buena permeabilidad como por disponer de unas propiedades mecánicas aceptables), con el objetivo de determinar la influencia de las fronteras de grano en la difusión de estos gases.

A continuación, se desarrollan brevemente los principios teóricos de la permeación, así como las ecuaciones más relevantes. El proceso de permeación involucra los siguientes pasos [130], representados en la Figura 3.1:

- 1. Llegada de moléculas de gas a la superficie de la membrana (H₂ o D₂).
- 2. Adsorción de las especies a la membrana.
- 3. Disociación al adsorberse (como es el caso del hidrógeno en metales).
- 4. Disolución en el material, dependiente del equilibrio de solubilidad.
- 5. Migración de los átomos siguiendo el gradiente de concentración, es decir, desde las capas más saturadas del material. Esta etapa constituye difusión en sí misma, siguiendo de forma cuantitativa las leyes de Fick.
- 6. Transferencia del gas disuelto a la superficie de desorción
- 7. Recombinación en la superficie para formar moléculas
- 8. Desorción de las moléculas en forma de gas hacia el lado de baja presión de la membrana.



Figura 3.1 Diagrama del proceso de permeación seguido moléculas diatómicas a través de un metal, ilustrando los pasos siguientes: 1) llegada de la molécula a la membrana, 2) adsorción en la superficie y 3) disociación de la molécula de gas, 4) disolución del gas en el material, 5) migración a través del mismo, 6) transferencia del gas disuelto a la superficie de desorción, y 7) desorción del gas (con recombinación de dos átomos para formar una molécula diatómica).

El gradiente de concentración que se establece entre la superficie del material expuesta a alta presión frente a la superficie opuesta genera un flujo a través de la membrana, gobernado por la primera ley de Fick, que en el caso unidimensional toma la siguiente forma:

$$J_{gas}(\mathbf{x}, \mathbf{t}) = -D \cdot \frac{\partial C(\mathbf{x}, \mathbf{t})}{\partial \mathbf{x}}$$
(3.1)

Donde J_{gas} representa el flujo que se establece a cierta profundidad x de la membrana en un tiempo, t, determinado; D es el coeficiente de difusión del gas a través del material de la membrana, y C es la concentración. El flujo a través de la membrana genera un cambio en la distribución de concentraciones, que se describe según la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{gas}(x,t)}{\partial x}$$
(3.2)

En el caso de difusión de especies monoatómicas o moléculas, es decir, cuando no se produce disociación en la superficie, la concentración en la superficie de una membrana expuesta a alta presión de gas está determinada por la presión a la que se encuentre el gas, tal y como indica la ley de Henry:

$$S_{gas} = \frac{C_{gas}}{P_{gas}},\tag{3.3}$$

donde C_{gas} , P_{gas} y S_{gas} representan, respectivamente, la concentración, la presión y la solubilidad del gas en el material considerado. En el caso concreto de gases diatómicos, como el caso del hidrógeno en wolframio estudiado en esta tesis, las moléculas deben disociarse para poder disolverse, lo que da lugar a una modificación de la ley de Henry, conocida como ley de Sieverts en honor a Adolf Sieverts, un científico que dedicó su carrera al estudio de la solubilidad del H₂ (y otro gases diatómicos, como N₂ y O₂) en metales [131]:

$$S = \frac{C_{H,superficie}}{\sqrt{P_{H_2}}} \tag{3.4}$$

Siendo *S* la solubilidad, $C_{H,superficie}$ la concentración superficial de átomos de H en la membrana y P_{H_2} la presión del gas. Si se combina la Ecuación (3.4) con la Ecuación (3.1) se obtiene una de las ecuaciones más empleadas en los estudios de permeación válida una vez se ha alcanzado el estado estacionario:

$$J = D \cdot S \cdot \frac{P^n}{l} \tag{3.5}$$

Donde *l* representa el grosor de la membrana y, finalmente, el exponente *n*, valor de ajuste que indica el mecanismo limitante de la permeación. Toma el valor 1/2 cuando la permeación está limitada por difusión a través de la membrana, siendo el hidrógeno en wolframio un caso típico; y toma el valor 1.0 cuando el mecanismo limitante es el

acceso del gas a la superficie de la membrana, típico en la permeación a través de polímeros, o en el caso en que la permeación esté limitada por procesos superficiales [130–135]. Con frecuencia se encuentran valores intermedios que indican que la permeación viene limitada tanto por difusión como por efectos superficiales.

De la ecuación anterior, y definiendo la permeabilidad, φ , como el producto de la solubilidad y la difusividad, se obtiene:

$$J = \varphi \times \frac{p^n}{l} \tag{3.6}$$

Así, la permeabilidad es una magnitud que representa la capacidad de un material para permitir el paso de un gas. Tanto la solubilidad como la difusividad pueden expresarse como una ley Arrhenius en un rango amplio de temperaturas. En cuyo caso, la permeabilidad también sigue una ley Arrhenius:

$$\varphi(T) = \varphi_0 \times \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right]$$
(3.7)

Siendo φ_0 el factor preexponencial, poco dependiente de la temperatura, E_a , la energía de activación del proceso de permeación, que es la suma de las energías de solución y migración (provenientes de la solubilidad y difusividad, respectivamente). Finalmente, k_B , la constante de Boltzmann y *T*, la temperatura absoluta.

3.2 Métodos experimentales para la determinación de la permeabilidad de materiales.

En lo que respecta a las medidas experimentales, existen diversos métodos para determinar la permeabilidad de un material [130,132,136]. En general, estos métodos parten de una situación inicial en la que el sistema se encuentra muy alejado del estado estacionario, realizándose la medida del tiempo requerido para alcanzar el estacionario [97,132,137,138]. De entre estas técnicas, hay dos que pueden emplearse en cualquier combinación de membrana y gas. Por un lado, los análisis de sorción-desorción se emplean para obtener medidas directas de permeabilidad y difusividad [132]. En este caso, una muestra del material a analizar se expone al gas, hasta que el material analizado se encuentra saturado y no acepta más moléculas de gas, midiéndose posteriormente la liberación del mismo. A efectos prácticos, el método es aplicable a materiales con alta solubilidad. En el segundo caso, el más empleado para llevar a cabo medidas directas de permeabilidad, se aplica una presión de gas conocida en uno de los lados de la membrana (Figura 3.1), registrando el flujo en el extremo contrario, bien en una cámara cerrada (a volumen constante) o en condiciones de bombeo (presión constante). Este método se conoce como medida de permeabilidad por transmisión [132,136].

Debido a la naturaleza de las medidas a realizar, es de esperar que los flujos de gas observados sean bajos, por lo que estos análisis exigen una solución de compromiso entre el grosor del material sometido al análisis y la presión de gas empleada: el flujo de permeación disminuye al aumentar el grosor y disminuir la presión de gas, como se concluye de la Ecuación (3.6), pero el empleo de presiones elevadas y espesores pequeños puede conllevar la ruptura de la muestra. La alternativa más extendida para realizar este tipo de medidas consiste en la preparación de muestras multicapa, empleando un material de permeabilidad conocida como sustrato y generando un recubrimiento del material de interés sobre éste [39]. Como se ha mencionado, para poder obtener información específica de la capa de interés, es necesario realizar previamente la caracterización del sustrato, ya que el flujo de permeación en estado estacionario de la muestra multicapa está definido por la permeabilidad de cada una de las capas, tal y como se indica en la Ecuación (3.8), cuya validez se encuentra limitada a procesos limitados por difusión [94,95].

$$\frac{J_{sustrato}}{J_{multicapa}} = 1 + \frac{l_{recubrimiento} \cdot \varphi_{sustrato}}{l_{sustrato} \cdot \varphi_{recubrimiento}}$$
(3.8)

Donde J_i hace referencia al flujo en estado estacionario, l_i al espesor de la muestra y φ_i , a la permeabilidad. Los diferentes subíndices hacen referencia al sustrato, a la muestra multicapa total (sustrato + recubrimiento), y al recubrimiento. Esta relación entre flujos de permeación, también conocida como factor de reducción de permeación (PRF, *permeation reduction factor*), permite obtener información referente a la permeabilidad del recubrimiento a partir del análisis del sustrato y la muestra multicapa [94,95,97].

En esta tesis, las medidas de permeación se han realizado empleando un equipo de transmisión a presión constante, diseñado y montado en el Instituto de Fusión Nuclear "Guillermo Velarde", capaz de alcanzar presiones de 1 MPa en la zona de exposición al gas de la membrana, y con una presión de fondo en la cámara de medida del flujo de permeación de alrededor de 2 x 10⁻⁶ Pa. Las principales medidas de permeación se realizaron en muestras multicapa de wolframio nanoestructurado crecido mediante DC magnetrón sputtering empleando los dispositivos de Nano4Energy y empleando como sustrato níquel puro, suministrado por Goodfellow (www.goodfellow.com).

3.3 Ensayos de permeación.

Las medidas de permeación se realizaron empleando el equipo ya mencionado, cuyo esquema se recoge en la Figura 3.2. El esquema del equipo mostrado se corresponde con el estado actual del mismo, tras atravesar varias etapas de remodelado e introducción de nuevos elementos a partir de su diseño original [139]. Estas nuevas modificaciones fueron realizadas en base a las necesidades observadas durante el desarrollo de medidas, como la incorporación de una línea de evacuación del gas en el

área de entrada, que permite modificar libremente la presión directora de la presión directora de la permeación durante los experimentos sin exponer la muestra a la atmósfera.



Figura 3.2 Esquema del equipo de permeación empleado. Consta de (1) línea de gases, (2) válvulas de control de acceso de gas al sistema, (3) sensor de presión de entrada al sistema, (4) línea de evacuación de la presión de entrada, (5) Bomba de membrana (P \approx mbar), (6) zona de análisis, (6a) horno a T_{max} = 773 K, (6b) portamuestras de acero, (7) línea de evacuación general del sistema, (8) cámara de medida, (8a) sensor de presión de salida, (8b) espectrómetro de masas con detector de cuadrupolo, (9) válvula de separación sistema – bomba turbomecánica, y (10) bomba turbomecánica de vacío (P \approx 10⁻⁶ Pa).

El procedimiento de medida se llevó a cabo de manera similar para todas las muestras analizadas, tanto para muestras monocapa como multicapa. Todos los experimentos se realizaron en el rango de temperaturas de 473 K a 773 K, y en el rango de presiones de entre 0,01 y 1 MPa, para medir el flujo con una buena relación señal/ruido. Siempre se realizaron como mínimo cuatro medidas de permeación a distintos valores de presión para una misma temperatura, con el objetivo de determinar el fenómeno limitante a partir del exponente n de la Ecuación (3.6), y así poder emplear el procedimiento matemático ya mencionado para el tratamiento de los datos obtenidos. Además, siempre se realizaron medidas a cinco temperaturas diferentes por cada muestra, para disponer de suficientes puntos experimentales que garanticen un buen ajuste exponencial a la Ecuación (3.7) y reducir así el error de la medida.

Debido a la importancia de alcanzar un estado estacionario válido y evitar la influencia de desviaciones en la temperatura o flujos de gas secundarios, se implementó un protocolo de medida que consta de las siguientes etapas:

- Calentamiento del sistema a temperaturas superiores a las de análisis durante varias horas (mínimo de 24 h) para asegurar la desorción completa de posibles restos de gas adsorbido en las paredes del sistema proveniente de análisis previos.
- 2. Selección de la temperatura de medida aproximada y estabilización del sistema durante varias horas (típicamente, alrededor de 24 h) hasta alcanzar un valor de temperatura constante.
- 3. Carga de gas a la presión deseada en la cámara superior y exposición de la muestra. El sistema se deja estabilizar durante varias horas (al descender la temperatura de análisis se requieren tiempos de estabilización mayores), registrando tanto la temperatura como la presión en la cámara superior.
- 4. Una vez que se ha alcanzado un flujo de permeación estacionario y la temperatura se encuentra en un valor estable, se realizan el resto de medidas modificando la presión en la cámara superior, dejando estabilizar el sistema unos minutos.
- 5. Una vez realizadas todas las medidas, se evacúa el sistema y se mantiene bajo bombeo para evitar la degradación de la muestra entre medidas a distinta temperatura.

En la Figura 3.3 se recoge, a modo de ejemplo, la señal obtenida durante una medida de permeación, correspondiente a las estapas 3 y 4 mencionadas anteriormente.



Figura 3.3 (a) Señal correspondiente al flujo de permeación obtenido para una muestra multicapa (sustrato de níquel puro, 100 μ m, recubrimiento de wolframio nanostructurado, 2 μ m) a lo largo de todo un experimento desarrollado a una temperatura de 520 K y diversas presiones. En (b) se muestra en detalle el análisis a las distintas presiones de H2: (i) 7776 mbar, (ii) 6136 mbar, (iii) 4181 mbar, (iv) 2178 mbar, y (v) 993 mbar.

En la Figura 3.3 puede verse que el ascenso del flujo de permeación es relativamente rápido (aproximadamente en 800 s), si bien la estabilización que asegure un valor exacto de temperatura y flujo requiere de varias horas. La oscilación que se observa en el valor del flujo se corresponde con un descenso en la presión en la cámara superior debido a los largos tiempos de estabilización, así como a fluctuaciones de la temperatura debidas, principalmente, al acceso de gas más frío desde la cámara superior. Las medidas a presiones inferiores requieren menos tiempo de estabilización, ya que al haberse reducido las fluctuaciones de temperatura y presión durante el proceso inicial de estabilización alcanzan más fácilmente un estado estacionario fiable (Figura 3.3b).

A partir de estos valores de flujo estacionario en distintas condiciones de presión, se obtuvo el valor de permeabilidad para las distintas temperaturas empleando la Ecuación (3.6), como se ilustra en la Figura 3.4. Los datos exprimentales se ajustaron según la Ecuación (3.5) para confirmar el valor de $n = \frac{1}{2}$ y asegurar que se trabaja en un régimen en que el proceso de permeación se encuentra limitado por difusión.



Figura 3.4. Ajuste de los valores de flujo en estado estacionario a la raíz cuadrada de las presiones estudiadas durante el análisis de una muestra multicapa (sustrato de níquel puro, 100 μ m, recubrimiento de wolframio nanostructurado, 2 μ m) para una temperatura de 520 K demostrando que se ajustan a la Ecuación (3.5) con un valor de exponente *n* = 1/2.

Los buenos resultados obtenidos confirman que se trata de un proceso de permeación limitado por difusión, tal y como cabría esperar en el caso de la permeación de hidrógeno a través de un metal. La elevada bondad del ajuste, mostrada por el coeficiente de determinación del ajuste $R^2 = 0,999$, se debe principalmente a los largos tiempos de estabilización empleados, que garantizan la obtención de un estado estacionario fiable.

Tal y como se comentaba en la Sección 3.1, la realización de experimentos de permeación a varias temperaturas permite definir los parámetros de la ley de Arrhenius mostrada en la Ecuación (3.7) para la muestra multicapa completa, así como para el recubrimiento preparado empleando la Ecuación (3.8).

En el Capítulo 6 se incluye una descripción más detallada de las medidas de permeación realizadas y los resultados obtenidos, así como las técnicas de simulación empleadas en paralelo para determinar la influencia de las fronteras de grano en el material sometido a permeación.

Por último, se debe destacar que en el desarrollo de esta tesis se realizaron medidas de permeación empleando diferentes gases, entre los que se incluyen hidrógeno, deuterio, helio, y oxígeno; y muestras de diferente naturaleza, destacando metales (distintos aceros, níquel, wolframio comercial y muestras multicapa metálicas), polímeros (distintas resinas epoxi, membranas de teflón y membranas de poliestireno) y materiales cerámicos. Estos análisis responden, por un lado, al conjunto de estudios preliminares destinados a verificar la aplicabilidad y versatilidad del equipo utilizado, así como la detección de errores y otras labores de mantenimiento; y, por otro, a proyectos desarrollados en paralelo. Por tanto, los distintos resultados obtenidos no se recogen en esta tesis.

Una vez expuestos en el Capítulo 2 los fundamentos básicos del método de Monte Carlo cinético de objetos (OKMC) y su relación con el resto de las metodologías computacionales empleadas, en este Capítulo se presentan las principales características del código OKMC utilizado en el desarrollo de esta tesis: MMonCa, tanto sus fundamentos físicos (en la Sección 4.1) como su implementación (en la Sección 4.2). En primer lugar, se abordan los distintos fenómenos físicos que deben modelizarse con este código OKMC, y en la sección siguiente se describe la estructuración del código, las definiciones pertinentes del mismo y la parametrización desarrollada para la correcta representación de la física analizada.

Finalmente, en la Sección 4.3 se discute en mayor profundidad el modelo de intercara y los cambios introducidos en el mismo para estudiar intercaras con funcionalidad de bordes de grano (GB), lo que constituye una contribución original de esta tesis.

4.1 Fundamentos.

Los códigos OKMC usan como parámetros iniciales las energías de formación, migración y enlace de los distintos defectos en el material estudiado, las posibles interacciones entre ellos y los elementos resultantes de las mismas, así como las cascadas de daño por irradiación (es decir, las posiciones de los iones implantados y de las vacantes y átomos intersticiales generados como resultado de la irradiación) sufridos por el material. Este conjunto de parámetros recibe el nombre de parametrización.

Tal y como se ha mencionado en la Sección 2.1, los diferentes eventos que pueden tener lugar, como migraciones o disociaciones, están modelizados en MMonCa según leyes de tipo Arrhenius:

$$\nu = \nu_0 \times exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),\tag{4.1}$$

Donde ν hace referencia a la tasa del evento considerado, ν_0 es el prefactor, E_a , la energía de activación (de migración o disociación), k_B es la constante de Boltzmann y T, la temperatura. Para lograr una correcta representación de los fenómenos físicos simulados, estos son los valores iniciales con los que se debe nutrir el código. En el caso de la disociación de un defecto compuesto (por ejemplo, la disociación de una vacante decorada con un átomo de hidrógeno mediante escape del H, VH \rightarrow V + H), la energía de activación del proceso (energía de disociación) se define como la energía de enlace entre ambos constituyentes (V y H) más la energía de migración del objeto emitido.

En el marco de esta tesis, MMonCa se ha empleado principalmente para estudiar la evolución de especies ligeras (H y He) en W, principalmente en muestras nanoestructuradas en forma de recubrimientos crecidos sobre diferentes sustratos. Por tanto, es necesario conocer los parámetros energéticos de estos elementos (y de sus posibles interacciones) para que el código OKMC disponga de la información necesaria para llevar a cabo simulaciones en estos sistemas.

En este sentido, en lo que respecta a H y He en W, los parámetros necesarios fueron obtenidos en trabajos previos (significando estos una parte importante de la tesis doctoral del Dr. Gonzalo Valles [125]), siguiéndose la metodología de modelado multiescala, basando la parametrización del código MMonCa en información obtenida principalmente gracias a simulaciones de DFT. No obstante, la parametrización correspondiente al comportamiento de las especies ligeras (H y He) en las GBs de wolframio constituye un trabajo original de esta tesis, por lo que, como ya se ha indicado, se incluye en una sección propia posteriormente.

4.1.1 Parametrización defectos propios en W.

Respecto a vacantes (V) y átomos de W en posición intersticial (I), así como sus respectivos aglomerados (V_m e I_m), los valores utilizados se tomaron del trabajo de Becquart *et al.* [140]. Los valores referentes a la migración de estos defectos se recogen en la Tabla 4.1. Todos los prefactores toman un valor constante del orden de la frecuencia de Debye ($v_0 = 6 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ [140]) a menos que se especifique lo contrario.

Tabla 4.1. Prefactores y energías de migración (Em) para vacantes (V) y átomos de W en posición intersticial (I) y sus respectivos aglomerados en W. La migración de los aglomerados de intersticiales (Im) es un proceso monodimensional a lo largo de la dirección cristalográfica <111>. Los valores de las constantes mostradas son $v_0 = 6 \times 10^{12} s^{-1}$, q = 1000 y s = 0,5 [140].

 -		
Defecto	Prefactor (s ⁻¹)	E _m (eV)
 V	ν_0	1,66
V _m (m > 1)	$\nu_0 \cdot (q^{-1})^{m-1}$	1,66
Ι	νο	0,013
I _m (m > 1)	$v_0 \cdot m^{-s}$	0,013 (1D)

Es importante aclarar el comportamiento de los Is en metales con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) como el W al tratar los parámetros de migración, ya que estos defectos se disponen en una configuración tal que dos átomos de W comparten una misma posición cristalográfica [140]. El valor más estable para esta configuración se obtuvo en la dirección cristalográfica <111> mediante simulaciones *ab initio* [141,142], determinándose en otro estudio el valor de la energía de migración de un I ($E_m(I) = 0,013 \ eV$ [143]). Este valor tan bajo de E_m concuerda con la elevada movilidad de los Is reportada a temperaturas tan bajas como 15 K [144].

Aunque la dependencia lineal del coeficiente de difusión con la temperatura (demostrada por Derlet *et al* [143]) no se incluyó en esta parametrización, sí se desarrolló una ley de decrecimiento para los prefactores de migración de los aglomerados I_m (ver Tabla 4.1) [140], tal y como publicaron Osetsky *et al* [145]. En dicho estudio se sugiere que los coeficientes de difusión para aglomerados I_m son, aproximadamente, similares a los de I dividido por la raíz cuadrada del tamaño del aglomerado (*m*).

En lo concerniente a las vacantes, siguen un movimiento tridimensional con una energía de migración elevada ($E_m = 1,66 \text{ eV} [140]$), que se corresponde con los datos experimentales [146]. Este valor de energía implica que, a temperaturas inferiores a aproximadamente 600 K, estos defectos permanecen prácticamente inmóviles. Respecto a los aglomerados de vacantes, si bien estos poseen la misma energía de migración de una vacante individual, los prefactores de migración siguen una ley decreciente con el tamaño de estos aglomerados, provocando que su movilidad sea nula (como se muestra en la Tabla 4.1), ya que la incorporación de cada vacante al

aglomerado provoca una disminución de tres órdenes de magnitud en el valor del prefactor de migración.

En el caso de las energías de enlace (E_b), estos valores suelen determinarse mediante DFT y emplearse como parámetros iniciales en códigos como OKMC. Dado que estas simulaciones son muy exigentes al incrementar el tamaño de las celdas, para obtener valores de aglomerados de gran tamaño suelen emplearse aproximaciones capilares [140,147]. En la Tabla 4.2 se recogen los valores de E_b empleados, tanto los determinados por DFT como la aproximación capilar implementada.

Tabla 4.2. Valores de la energía de enlace (E_b) para aglomerados de vacantes y átomos de W en posición intersticial obtenidas por DFT (hasta V₈ e I₇, respectivamente). Se incluye también la aproximación capilar empleada para calcular la energía de enlace de aglomerados de mayor tamaño, con E_f (V₁) = 3,23 eV y E_b (V₂) = -0,10 eV para vacantes, y E_f (I₁) = 9,96 eV y E_b (I₂) = 2,12 eV para intersticiales [140].

Aglomerado	E _b (eV)
$V + V \rightarrow V_2$	-0,10
$V + V_2 \rightarrow V_3$	0,04
$V + V_3 \rightarrow V_4$	0,64
$V + V_4 \rightarrow V_5$	0,72
$V + V_5 \rightarrow V_6$	0,89
$V + V_6 \rightarrow V_7$	0,72
$V + V_7 \rightarrow V_8$	0,88
$V + V_{m\text{-}1,(m\text{-}8)} \rightarrow V_m$	$E_{f}(V_{1}) + [E_{b}(V_{2}) - E_{f}(V_{1})] \cdot [m^{2/3}-(m-1)^{2/3}]/(2^{2/3}-1)$
$V + V_{m-1, (m>8)} \rightarrow V_m$ $I + I \rightarrow I_2$	$E_f(V_1) + [E_b(V_2) - E_f(V_1)] \cdot [m^{2/3} - (m-1)^{2/3}]/(2^{2/3} - 1)$ 2,12
$V + V_{m-1, (m>8)} \rightarrow V_m$ $I + I \rightarrow I_2$ $I + I_2 \rightarrow I_3$	$E_f(V_1) + [E_b(V_2) - E_f(V_1)] \cdot [m^{2/3} - (m-1)^{2/3}]/(2^{2/3} - 1)$ 2,12 3,02
$V + V_{m-1, (m>8)} \rightarrow V_m$ $I + I \rightarrow I_2$ $I + I_2 \rightarrow I_3$ $I + I_3 \rightarrow I_4$	$E_{f}(V_{1}) + [E_{b}(V_{2}) - E_{f}(V_{1})] \cdot [m^{2/3} - (m-1)^{2/3}]/(2^{2/3} - 1)$ 2,12 3,02 3,60
$V + V_{m-1, (m>8)} \rightarrow V_m$ $I + I \rightarrow I_2$ $I + I_2 \rightarrow I_3$ $I + I_3 \rightarrow I_4$ $I + I_4 \rightarrow I_5$	$E_{f}(V_{1}) + [E_{b}(V_{2}) - E_{f}(V_{1})] \cdot [m^{2/3} - (m-1)^{2/3}]/(2^{2/3} - 1)$ 2,12 3,02 3,60 3,98
$V + V_{m-1, (m>8)} \rightarrow V_m$ $I + I \rightarrow I_2$ $I + I_2 \rightarrow I_3$ $I + I_3 \rightarrow I_4$ $I + I_4 \rightarrow I_5$ $I + I_5 \rightarrow I_6$	$E_{f}(V_{1}) + [E_{b}(V_{2}) - E_{f}(V_{1})] \cdot [m^{2/3} - (m-1)^{2/3}]/(2^{2/3} - 1)$ 2,12 3,02 3,60 3,98 4,27
$V + V_{m-1, (m>8)} \rightarrow V_m$ $I + I \rightarrow I_2$ $I + I_2 \rightarrow I_3$ $I + I_3 \rightarrow I_4$ $I + I_4 \rightarrow I_5$ $I + I_5 \rightarrow I_6$ $I + I_6 \rightarrow I_7$	$E_{f} (V_{1}) + [E_{b} (V_{2}) - E_{f} (V_{1})] \cdot [m^{2/3} - (m-1)^{2/3}]/(2^{2/3} - 1)$ 2,12 3,02 3,60 3,98 4,27 5,39

4.1.2 Parametrización H en W.

El estudio de irradiación con H y el desarrollo de experimentos de permeación de H en W obliga a incluir la parametrización de esta especie en MMonCa, si bien la presencia de H en W sólo da lugar a dos tipos de aglomerados: aglomerados mixtos de H y vacantes (H_nV_m) y aglomerados mixtos de H y átomos de W en posición intersticial (H_nI_m). La ausencia de aglomerados puros de H (H_n) se debe a la elevada repulsión existente entre átomos de H (fenómeno contrario al que se observa en He, como se comenta más adelante).

Respecto a la migración, los aglomerados mixtos H_nV_m y H_nI_m se consideran inmóviles, si bien se ha observado que el aglomerado de menor tamaño HV puede migrar, la energía de migración del mismo es muy elevada, de alrededor de 2,52 eV [148,149], razón por la que esta especie se considera "Partícula móvil" a efectos de MMonCa. La energía de migración de un átomo de H se obtuvo mediante simulaciones *ab initio*, obteniéndose E_m (H) = 0,205 eV, un valor que muestra un buen grado de concordancia con valores publicados previamente [149,150], y que aparece representada en la Figura 4.1. Estos valores implican que, a temperatura ambiente, sólo H e I serían capaces de migrar, mientras que V permanecería inmóvil debido a su elevada energía de migración.



Figura 4.1. Diagrama de energía de H en W. En vacío (lateral izquierdo), el hidrógeno se encuentra en su forma molecular (H₂), adsorbiéndose en la superficie del W y estabilizándose en un valor igual a su energía de adsorción, E_{ads} . Nótese que un átomo de H debe superar una barrera de energía superior para poder solubilizarse y acceder al interior del grano de W que para el proceso contrario, es decir, la liberación de H desde el interior del grano a una posición de adsorción en la superficie sólo requeriría superar una barrera energética, E_{bar} . En el interior del grano, la migración de H vendría limitada por $E_m = 0,205$ eV [149–151].

En cuanto a las energías de enlace, los átomos de H en aglomerados H_nI_m poseen una energía de enlace con el I de 0,33 eV [140], un valor tan pequeño que la capacidad de atrapamiento en estos aglomerados resulta ineficiente incluso a 300 K. Como se ha comentado anteriormente, los aglomerados puros de H no se forman debido a la fuerte repulsión existente entre átomos de H, un fenómeno que fue estudiado tanto mediante DFT y MD por Henriksson *et al.* [152], siendo corroborado posteriormente por Liu *et al.* [153]. Por tanto, sólo las vacantes demuestran ser capaces de atrapar átomos de H según esta parametrización. Los valores de energía de enlace de los aglomerados mixtos H_nV_m se obtuvieron a partir de los valores de energía de formación (E_f) calculados mediante DFT y aplicando posteriormente la siguiente ecuación [154]:

$$E_b(N_{def}) = \sum_{i_{def}=1}^{N_{def}} E_f(i_{def}) - E_f(N_{def}), \qquad (4.2)$$

donde N_{def} se corresponde con el número total de defectos presentes en el sistema. Los valores obtenidos (recogidos en la Tabla 4.3), especialmente aquellos referentes al atrapamiento de H en una vacante individual (H_nV) concuerdan con valores publicados previamente [149,155–158].

Tabla 4.3. Energía de enlace de un átomo de H a aglomerados mixtos HnVm o a aglomerados de vacantes Vm, calculadas mediante simulaciones DFT. El valor correspondiente a átomos de H enlazados a una vacante individual provienen de la Ref. [40].

Aglomerados (formados por adición de H)	E _b (eV)
$H + V \rightarrow HV$	1,20
$H + HV \rightarrow H2V$	1,19
$H + H2V \rightarrow H3V$	1,07
$H + H_3 V \rightarrow H_4 V$	0,95
$H + H_4 V \rightarrow H_5 V$	0,87
$H + H_5 V \rightarrow H_6 V$	0,52
$H + H_6 V \rightarrow H_7 V$	0,50
$H + H_7 V \rightarrow H_8 V$	0,46
$H + H_8 V \rightarrow H_9 V$	0,17
$H + H_9 V \rightarrow H_{10} V$	0,20
$H + V_2 \rightarrow HV_2$	0,97
$H + HV_2 \rightarrow H_2V_2$	0,28
$H + H_2 V_2 \rightarrow H_3 V_2$	2,60
$H + H_3 V_2 \rightarrow H_4 V_2$	0,85
$H + V_3 \rightarrow HV_3$	2,01
$H + HV_3 \rightarrow H_2V_3$	1,29
$H + H_2V_3 \rightarrow H_3V_3$	1,00
$H + H_3V_3 \rightarrow H_4V_3$	0,82
$H + V_3 \rightarrow HV_3$	1,87
$H + HV_3 \rightarrow H_2V_3$	1,71
$H + H_2V_3 \rightarrow H_3V_3$	1,11
$H + H_3V_3 \rightarrow H_4V_3$	0,51

Para aglomerados de defectos de mayor tamaño y, por tanto, fuera del alcance de simulaciones DFT, los valores de E_b calculados se aproximaron a la siguiente ley potencial [125]:

$$E_b(H \to H_{n-1}V_m) = 1,04 \left(\frac{n}{m}\right)^{-0.43},$$
(4.3)

donde $E_b(H \rightarrow H_{n-1}V_m)$ es la energía de enlace del átomo de H al aglomerado $H_{n-1}V_m$ requerida para formar el aglomerado H_nV_m , $n \ge m$ representan, respectivamente, el número de átomos de H y de Vs en el aglomerado. Esta aproximación es necesaria para disponer de todos los parámetros de los aglomerados que han de formarse durante las simulaciones como parámetros iniciales de MMonCa.

En el caso de los aglomerados con una vacante (H_nV) se observa en la Tabla 4.3 que existe una tendencia decreciente, es decir, la adición de átomos de H sucesivos disminuye la energía de enlace de estos al aglomerado. Esto da lugar a un empeoramiento en la capacidad de atrapamiento de estos aglomerados, pudiendo producirse su vaciado a temperaturas altas. Este fenómeno se observó en el trabajo de Panizo *et al.* [39], en el que a temperatura ambiente, los aglomerados predominantes en muestras de W nanoestructurado son H₅V y H₄V. No obstante, el efecto combinado de vacantes vacías próximas y un calentamiento a temperaturas superiores a 473 K provoca un cambio en la distribución de defectos, produciéndose la formación de aglomerados HV, H₂V y H₃V por emisión de H de los anteriores hasta su práctica desaparición al vencerse su energía de enlace. Este ejemplo se ilustra en el diagrama de energía de la Figura 4.2.



Figura 4.2. Diagrama de energía del interior de un grano de W con dos aglomerados: H₄V y HV. Al aumentar la temperatura se supera la energía de enlace del último H en el aglomerado H₄V (Eb = E_{H_4V} = 0,95 eV), por lo que se emite un H. Dicho H se encuentra con un defecto HV, presentando una energía de enlace superior (Eb = E_{H_2V} = 1,19 eV), dando lugar a la formación de un aglomerado H₂V.

El mismo efecto se observa para temperaturas superiores (573 K) en el caso de los aglomerados de vacantes (Tabla 4.2): a temperaturas tan elevadas, los aglomerados H_nV se vacían totalmente y se activa la movilidad de las vacantes, dando lugar a la formación de aglomerados V_n , capaces de atrapar átomos de H (emitidos desde aglomerados H_nV aún en proceso de vaciado) debido a la elevada energía de enlace que presentan (Tabla 4.3).

4.1.3 Parametrización He en W.

Por último, en el caso del He, la irradiación con estos iones genera tres tipos de aglomerados: aglomerados puros de He (He_n), aglomerados mixtos con vacantes

(He_nV_m), y aglomerados mixtos con átomos de W en posición intersticial (He_nI_m). En la Figura 4.3 se muestra el diagrama de energía del He en W obtenido por DFT [72].



Figura 4.3. Diagrama de energía de He en W. A diferencia de lo que ocurría en el caso del hidrógeno, la adsorción del He no supone una estabilización energética, siendo la energía necesaria para su solubilización en W muy elevada, $E_s \approx 6$ eV [48]. Por el contrario, la energía de migración del He (recogida en la Tabla 4.4) en muy baja, $E_m = 0,01$ eV [159].

En lo referente a la migración, los aglomerados mixtos, tanto He_nV_m como He_nI_m se consideraron inmóviles [140], salvo HeV, HeV_2 y HeV_3 [160]. Por el contrario, tanto los aglomerados puros de He como los átomos de He individuales son capaces de migrar, recogiéndose los valores de energía de migración y prefactor de migración en la Tabla 4.4.

Partícula/Aglomerado	Prefactor (s ⁻¹)	E _m (eV)	
Не	$10^{-2} \nu_0$	0,01	
He ₂	$10^{-2} \nu_0$	0,03	
He ₃	$10^{-2} \nu_0$	0,05	
Hen, (n>3)	$10^{-2} \nu_0$	E _m (He _{n-1}) + 0,01	
HeV	νο	4,83	
HeV ₂	ν₀/2	2,04	
	12	1.0.1	

Tabla 4.4. Parámetros de migración para átomos de He (He), aglomerados puros de He (Hen) y aglomerados mixtos HeVm móviles. Recuérdese que $\nu_0 = 6 \times 10^{12} s^{-1}$.

Respecto a la energía de enlace, los valores correspondientes a los aglomerados puros de He fueron calculados por Becquart *et al.* [140,159] y se muestran en la Tabla 4.5. Aunque la migración de He en W ha sido ampliamente estudiada [161,162], la

formación de los aglomerados He_n y su influencia en la movilidad son relativamente recientes [140].

Aglomerado	E _b (eV)
$\text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2$	1,03
$\mathrm{He} + \mathrm{He}_2 \rightarrow \mathrm{He}_3$	1,36
$\text{He} + \text{He}_3 \rightarrow \text{He}_4$	1,52
$\mathrm{He} + \mathrm{He}_4 \rightarrow \mathrm{He}_5$	1,64
$\mathrm{He} + \mathrm{He}_5 \rightarrow \mathrm{He}_6$	2,09
$\mathrm{He} + \mathrm{He}_6 \rightarrow \mathrm{He}_7$	2,18
$\mathrm{He} + \mathrm{He}_7 \rightarrow \mathrm{He}_8$	2,15
$\text{He} + \text{He}_8 \rightarrow \text{He}_9$	2,11

Tabla 4.5. Valores de las energías de enlace de un átomo de He a un aglomerado puro de He (Hen) obtenidos por DFT.

Para los valores de energía de enlace de los aglomerados He_nI_m se tomaron los propuestos por Becquart *et al.* [140], *e.g.* un átomo de He se une a un I o a un aglomerado I_m con una energía de enlace de 0,94 eV. Finalmente, en lo referente a los aglomerados He_nV_m , se siguió la misma metodología que en el caso de los aglomerados de H. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.6. De forma adicional, se incluyó el valor de la energía de enlace para las V.

Tabla 4.6. Energías de enlace de un átomo de He a un aglomerado HenVm, o a un aglomerado Vn obtenidas mediante cálculos DFT [163], y energías de enlace de una V a un aglomerado HenVm, o a un aglomerado Hen., obtenidas a partir de los cálculos de DFT citados.

Aglomerado	Eb	Aglomerado	Eb
(formado por adición de He)	(eV)	(formado por adición de V)	(eV)
$\text{He} + \text{V} \rightarrow \text{HeV}$	4,67	$V + He \rightarrow HeV$	4,67
$\text{He} + \text{HeV} \rightarrow \text{He}_2\text{V}$	3,22	$V + He_2 \rightarrow He_2V$	6,84
$He + He_2V \rightarrow He_3V$	3,17	$V + He_3 \rightarrow He_3V$	8,63
$\text{He} + \text{He}_3 \text{V} \rightarrow \text{He}_4 \text{V}$	3,23	$V + He_4 \rightarrow He_4 V$	10,25
He + $\mathrm{He}_4\mathrm{V}$ \rightarrow $\mathrm{He}_5\mathrm{V}$	2,23	$V + He_5 \rightarrow He_5 V$	9,81
$\text{He} + \text{He}_5 \text{V} \rightarrow \text{He}_6 \text{V}$	2,77	$V + He_6 \rightarrow He_6V$	9,68
$\text{He} + \text{He}_6\text{V} \rightarrow \text{He}_7\text{V}$	2,35	$V + He_7 \rightarrow He_7 V$	8,64
$\text{He} + \text{He}_7 \text{V} \rightarrow \text{He}_8 \text{V}$	2,53	$V + He_8 \rightarrow He_8 V$	8,24
He + $\mathrm{He}_8\mathrm{V}$ \rightarrow $\mathrm{He}_9\mathrm{V}$	2,13	$V + He_9 \rightarrow He_9V$	7,01
$He + V_2 \rightarrow HeV_2$	4,79	$V + HeV \rightarrow HeV_2$	-0,02
$\mathrm{He} + \mathrm{HeV}_2 \rightarrow \mathrm{He}_2 \mathrm{V}_2$	4,93	$V + He_2V \rightarrow He_2V_2$	1,69
$\mathrm{He} + \mathrm{He_2V_2} \rightarrow \mathrm{He_3V_2}$	4,08	$V + He_3V \rightarrow He_3V_2$	2,60
$\mathrm{He} + \mathrm{He_3V_2} \rightarrow \mathrm{He_4V_2}$	4,15	$V + He_4V \rightarrow He_4V_2$	3,52
$\text{He} + \text{V}_3 \rightarrow \text{HeV}_3$	5,43	$V + HeV_2 \rightarrow HeV_3$	0,63
$\mathrm{He} + \mathrm{HeV}_3 \rightarrow \mathrm{He}_2 \mathrm{V}_3$	4,98	$V + He_2V_2 \rightarrow He_2V_3$	0,68
$\mathrm{He} + \mathrm{He}_2 \mathrm{V}_3 \rightarrow \mathrm{He}_3 \mathrm{V}_3$	5,14	$V + He_3V_2 \rightarrow He_3V_3$	1,74
$\mathrm{He} + \mathrm{He}_3 \mathrm{V}_3 \rightarrow \mathrm{He}_4 \mathrm{V}_3$	4,33	$V + He_4V_2 \rightarrow He_4V_3$	1,92
$He + V_4 \rightarrow HeV_4$	5,67	$V + HeV_3 \rightarrow HeV_4$	0,83
$\mathrm{He} + \mathrm{HeV}_4 \rightarrow \mathrm{He}_2 \mathrm{V}_4$	5,34	$V + He_2V_3 \rightarrow He_2V_4$	1,2
$\mathrm{He} + \mathrm{He_2V_4} \rightarrow \mathrm{He_3V_4}$	5,13	$V + He_3V_3 \rightarrow He_3V_4$	1,2
He + He ₃ V ₄ \rightarrow He ₄ V ₄	5,21	$V + He_4V_3 \rightarrow He_4V_4$	2,08

De igual manera que en el caso de los aglomerados con H, se realizó una aproximación de los valores DFT a una ley potencial para estimar los valores de energía de enlace de aglomerados de mayor tamaño [125]:

$$E_b(He \to He_{n-1}V_m) = 4,43 \left(\frac{n}{m}\right)^{-0,28},$$
(4.4)

Los valores presentados pueden llevar a pensar que, debido a la elevada energía de solubilidad del He y su gran movilidad, estos átomos deberían abandonar rápidamente el material. Sin embargo, la formación de aglomerados del tipo He_n, He_nV_m o He_nI_m imposibilitan el escape. En la Ref. [72] se analizan los efectos de la irradiación con He de nanopartículas huecas (hNPs) de W. En los primeros momentos, puede observarse la formación de defectos en las hNPs, correspondientes a átomos de He, Vs e, incluso, Is,

que interactúan dando lugar a distintos aglomerados. Sin embargo, al aumentar la temperatura comienza la emisión de los defectos que integran estos aglomerados, hasta alcanzarse una situación de, o bien vaciado parcial del aglomerado hasta permitirse su movilidad (*e.g.*, en el caso de aglomerados He_n), o bien el vaciado total del aglomerado y la consecuente desaparición del mismo por desorción al alcanzar la superficie. En la Figura 4.4 se recogen, a modo de ejemplo, unas capturas correspondientes a la simulación llevada a cabo en [72].



Figura 4.4. Representación de la evolución de la población de defectos durante la irradiación de una hNP de W según las condiciones de fusión nuclear magnética (MCF) durante un evento de modo localizado en el borde del plasma (ELM), según el escenario analizado en [72] (descargas de 3500 MW/m² que resultan en la implantación de aproximadamente 70×10^3 iones He de baja energía en 200 µs. Las esferas blancas representan vacantes, esferas rojas, átomos de He, y esferas amarillas y azules a aglomerados HeI y HeV, respectivamente. (a) Muestra el inicio de la irradiación, pudiendo observarse tanto átomos de He como aglomerados, (b) muestra una etapa más avanzada, donde predominan los aglomerados frente a átomos de H solitarios, (c) recoge un momento posterior en el que, debido a la elevada temperatura, la mayor parte de los aglomerados han emitido los defectos que los componían y, tras alcanzar las superficies de la hNP, son desorbidos y (c) muestra el estado final, donde todo el daño sufrido durante la irradiación es eliminado siguiendo este proceso de vaciado y desorción.

4.2 Implementación del código MMonCa.

El código MMonCa ha sido implementado principalmente por Ignacio Martín Bragado en C++ con extensiones en TCL [http://www.tcl.tk/], lenguaje ya existente, conocido y de fácil aprendizaje que actúa como interfaz de usuario. TCL se emplea también en los ficheros de entrada, donde se incluyen todos los datos requeridos para realizar la simulación, incluyendo la descripción de la caja de simulación, el tiempo de simulación, el material empleado, la temperatura, defectos implantados, etc. La posibilidad de

aprovechar todas las capacidades de TCL proporciona una enorme flexibilidad a la interfaz de usuario, agilizando la comunicación directa con MMonCa. En la Figura 4.5 se muestra un esquema de la estructura general de MMonCa.



Figura 4.5 Esquema de la estructura general del simulador MMonCa. La interfaz de usuario se basa en el intérprete de TCL, ampliado para incluir OKMC. Esta ampliación consiste en módulos especializados que controlan el espacio, el tiempo, y los defectos [113].

Como se ha introducido en la Sección 4.1, para poder realizar simulaciones con MMonCa es necesario conocer la energía de activación de todas las transiciones posibles como parámetros de entrada para poder aplicar el algoritmo OKMC. Así, sabiendo que en el código MMonCa los procesos se definen según la Ecuación (4.1), es posible construir una lista con las ν de todas las transiciones, desde donde cada transición será seleccionada con una probabilidad proporcional a v. Así, los procesos con mayor v(menor energía de activación) tendrán mayor probabilidad de ser escogidos y, por tanto, tendrán lugar con más frecuencia. Por otra parte, el tiempo transcurrido asociado a la simulación de un evento concreto es independiente del evento en sí, ya que depende del total de eventos posibles en el sistema. El esquema correspondiente al proceso de selección del evento a realizar se muestra en la Figura 4.6. Para evitar analizar todas las tasas en cada iteración, lo que sería extremadamente ineficiente ante un elevado número de eventos posibles, MMonCa no dispone de una barra de transiciones, sino que emplea un árbol binario, por lo que el tiempo de acceso a cada una de las tasas no es proporcional a su número (N), sino a $\log_2(N)$. A pesar de que esto proporciona la ventaja de reducir el tiempo de acceso al evento seleccionado, la contrapartida es que los tiempos de inserción, eliminación y modificación de tasas deja de ser un valor constante, pasando a ser proporcional a $log_2(N)$. No obstante, cuando el número de transiciones disponibles en el sistema es más alto que el número de inserciones, modificaciones o eliminaciones, el balance final es positivo [113].



Figura 4.6 Esquema de selección de eventos del algoritmo OKMC de MMonCa. Dicho algoritmo contiene una lista de todas las transiciones posibles asociadas a los elementos existentes en la simulación. Tras generar un número aleatorio en el intervalo [0, R_n) de forma uniformemente distribuida, se escoge el evento relacionado con dicho número [113].

Por otra parte, MMonCa divide el espacio mediante un mallado formado por elementos con forma de prisma. En el interior de estas unidades, tanto la temperatura como el material y otras propiedades son homogéneas, permitiendo la simulación de formas relativamente complejas empleando diferentes materiales. De forma automática, un objeto "intercara" es construido cuando dos elementos consecutivos de la malla están formados por materiales distintos, situándose entre ellos y definiendo las propiedades existentes entre ambos [113]. Un esquema simplificado del mallado en MMonCa puede verse en la Figura 4.7.



Figura 4.7 Esquema de mallado en MMonCa, con elementos de la malla en forma de prisma (2D en el esquema). Además, en la figura se incluyen: (a) intercaras, que constituyen la unión de todas las caras de los elementos enfrentadas a materiales diferentes, (b) radio de captura, rc, definido de forma independiente para cada partícula y dependiente de la reacción que tiene lugar, y (c) distancia de captura de un clúster de partículas, construido como la unión de las distancias de captura de las partículas individuales que lo constituyen.

Esta forma de dividir el espacio hace de MMonCa una herramienta útil y capaz de reproducir eventos que transcurren bien en geometrías simples como una lámina de

material [29,39] o para estudiar fenómenos en geometrías más complejas, como puede ser el caso del trabajo desarrollado en nanopartículas huecas (Capítulo 7).

En las siguientes subsecciones se describen los tres tipos principales de objetos presentes en MMonCa: las partículas móviles, los aglomerados de defectos y las intercaras.

4.2.1 Partículas móviles.

Esta nomenclatura engloba tanto a los defectos extrínsecos, (átomos intersticiales ajenos al material, *e.g.*, helio e hidrógeno, como a los átomos intersticiales del propio material (I) y las vacantes (V). Incluye, además, las vacantes decoradas con un átomo de helio (HeV) y con un átomo de hidrógeno (HV), así como los aglomerados de defectos externos con intersticiales (HeI y HI). La definición de estas especies compuestas en esta sección responde a criterios de clasificación de versiones anteriores del código, cuando defectos compuestos se correspondían con defectos ajenos al material principal ocupando posiciones sustitucionales o intersticiales en el mismo.

Estas partículas móviles poseen un radio de captura definido, de tal forma que, si dos partículas se encuentran a una distancia inferior a su radio de captura, reaccionan entre sí. Aunque en versiones anteriores del código MMonCa, el valor del radio de captura tan sólo dependía del tipo de partícula móvil considerada, en su versión actual este valor también se ve influenciado por la reacción considerada. Esto quiere decir que el valor del radio de captura será diferente en el caso de un átomo de H que interacciona con una vacante para dar lugar a la reacción H + V \rightarrow HV, frente al radio de captura de un átomo de H que interacciona con un defecto HV, H + HV \rightarrow H₂V. Los radios de captura recogidos por Becquart *et al.* [140] fueron adaptados a estas condiciones para su empleo en MMonCa.

Las partículas móviles pueden migrar, siguiendo una ley Arrhenius, por lo que es necesario definir la energía de migración y el prefactor correspondientes. Estos valores, especialmente las energías de migración, suelen obtenerse mediante cálculos DFT. Los valores de las energías y prefactores de migración empleados en esta tesis se recogen en la Sección 4.1.

En el caso concreto de las partículas móviles con dos elementos, como HV, es necesario definir la energía de enlace existente entre ambos, de tal manera que, si la temperatura es lo suficientemente alta, pueda producirse su disociación. En el caso de HV, esta energía en lo suficientemente alta como para mantener su integridad a 300 K ($E_b = 1,20 \text{ eV}$), no sucede así al considerar HI ($E_b = 0,33 \text{ eV}$), que se disociaría en dos partículas móviles independientes, H e I. El caso concreto de la interacción entre V e I requiere una mención especial, ya que esto conlleva la aniquilación de ambas partículas y su desaparición de la simulación.

4.2.2 Aglomerados de defectos.

MMonCa considera aglomerado de defectos cualquier otra combinación de partículas móviles como, por ejemplo, He₃, V₄, I₂, HeV₂, H₂V, etc. Estos son objetos únicos capaces de migrar como una entidad independiente, con una energía de migración definida, a pesar de estar compuestos por partículas móviles independientes. Sin embargo, la posición de las partículas constituyentes se mantiene guardada y éstas conservan su propio radio de captura cuando interaccionan con otra partícula móvil, independientemente del aglomerado al que pertenezcan. Además, todas las energías de enlace de las partículas que pertenezcan a un aglomerado deben estar definidas o, de lo contrario, dicho aglomerado no puede formarse ni aparecer en la simulación.

Además de las características que comparten con las partículas móviles (migración, reacción, y disociación), hay dos características adicionales exclusivas de los aglomerados: su forma y tipo de migración. En lo que respecta al primer punto, los aglomerados pueden adoptar tres tipos de forma diferentes:

- *Disco*: en este caso, las partículas que acceden al aglomerado sufren una reordenación hasta adoptar la forma de disco.
- *Vórtice*: sigue un proceso similar al disco, con la salvedad de que la estructura final es una esfera.
- *Irregular*: así nombrada porque las partículas móviles se agregan al aglomerado sin un ordenamiento o forma específica.

En cuanto al segundo punto, MMonCa permite seleccionar el comportamiento de migración de diferentes aglomerados, por lo que pueden definirse aglomerados que migren isotrópicamente en las tres dimensiones, o aglomerados que migren siguiendo direcciones cristalográficas específicas, *e.g.*, <111> o <010>.

Los valores de las energías y prefactores de migración empleados en esta tesis, así como una breve descripción del método de obtención de los mismos pueden encontrarse en la Sección 4.1.

4.2.3 Intercaras.

Las intercaras son objetos que se crean automáticamente entre dos materiales diferentes, o entre un material y un borde, cuando dos elementos de la malla son contiguos y están compuestos por materiales diferentes. La función principal de las intercaras es modelizar el cambio de propiedades físicas entre los materiales adyacentes. Inicialmente (Capítulo 5), cuando una partícula móvil accedía a una intercara simplemente se aniquilaba y no se registraba su evolución posterior.

En el trabajo desarrollado en el Capítulo 6, gracias a la flexibilidad del código, se modificó el modelo de intercara implementado en MMonCa para estudiar el comportamiento del H en bordes de grano. Así se tuvo en cuenta el atrapamiento de H

en la intercara, pero solo en caso de quedar sitios disponibles, la subsiguiente migración 2D a lo largo de la misma, la posible emisión desde la GB a los materiales circundantes si la temperatura es lo suficientemente elevada y la desorción una vez alcanzada por migración 2D una superficie externa (o un material sustrato).

4.3 Parametrización de la intercara: aplicación a GBs.

Como se introdujo al inicio de este Capítulo, en esta Sección se describen los cambios realizados para simular el comportamiento de H en GBs a fin de analizar con un mayor grado de detalle su influencia en el transporte de especies ligeras en W (Capítulo 6).

La implementación llevada a cabo requiere considerar no sólo el acceso de los átomos a estas regiones (en caso de existir sitios disponibles), sino también la movilidad de dichas partículas dentro de ellas y su emisión de regreso al interior del grano o, incluso, al exterior siguiendo un proceso de desorción. El modelo propuesto exige, por tanto, una representación fiel de los procesos físicos que tienen lugar, enumerados a continuación y representados en la Figura 4.8.



Figura 4.8 Representación de los distintos procesos que pueden tener lugar en las proximidades de la interacara. Las cruces rojas marcan procesos prohibidos, como (a) migración dentro de la intercara a una posición ocupada, y (b) acceso a una posición ocupada de la intercara desde el exterior; y las señales verdes, procesos permitidos, como (c) emisión desde la intercara al grano, (d) migración dentro de la intercara a posiciones no ocupadas o por debajo del límite de ocupación, (e) acceso a posiciones no ocupadas o por debajo del límite de ocupación de una partícula en la intercara al exterior. Los eventos posibles en el interior de los granos no se ven modificados respecto a la configuración original de MMonCa.

En primer lugar, es necesario simular correctamente el atrapamiento de átomos en la intercara desde el grano y la emisión desde la intercara al grano (efecto inverso). En realidad, debido al diagrama de energías que se describe más adelante, a las temperaturas analizadas en esta tesis, este segundo efecto no es relevante (en el caso del H en W, por ejemplo, se observa una diferencia de un orden de magnitud en estabilidad al ocupar una posición en GB, $E_{f, GB} = -0,09$ eV, frente a encontrarse en el interior del grano $E_{f, grano} = 0,96$ eV) [47]. El diagrama de energías correspondiente a este ejemplo puede verse en la Figura 4.9.
El código MMonCa

Además, debe representarse correctamente el proceso de migración a lo largo de la intercara, siguiendo la estructura 2D de la misma, en lugar de seguir un proceso de migración 3D como en el interior del grano, así como poder definirse los diferentes parámetros iniciales que diferencien el proceso de la migración en el interior del grano. Volviendo al ejemplo del H en W, estudios por DFT han demostrado que la energía de migración de esta especie a través de GBs es inferior a la encontrada en el interior del grano [47,53,164]. En la Figura 4.9 se representa un diagrama de energía con la situación expuesta.



Figura 4.9. Representación del diagrama de energía del paso del interior del grano a la intercara del material. Por comodidad, sólo se representa uno de los granos, ya que el adyacente presenta el mismo diagrama. En el caso del H en W y la GB estudiado por González et al [47], la diferencia de energías $E_{Intercara-grano} = 1,05 \text{ eV}$, y las energías de migración tomarían los valores $E_{m, grano} = 0,205 \text{ eV}$ y $E_{m, intercara} = 0,12 \text{ eV}$.

Igualmente, es necesario incluir la desorción desde la intercara al alcanzar una superficie de desorción (es decir, la superficie de contacto entre el material y el exterior) o, en su caso, la emisión a otro material (sustrato), típicamente níquel gracias a las ventajas que presenta este material como sustrato para análisis de permeación de recubrimientos (Capítulo 3). La inclusión de este fenómeno en el modelo de intercara no supuso ninguna modificación adicional al encontrarse ya implementado en el modelo de intercara original [113].

Por último, y dado que las posiciones disponibles en GB son limitadas, es esencial considerar la imposición de un límite de ocupación de posiciones disponibles en la intercara, tanto al considerar el acceso de nuevas partículas desde el material masivo como al permitir la migración a lo largo de la misma de las partículas que ya se encuentran en su interior. Si bien el modelo de intercara original limitaba el acceso de átomos a la intercara en función de la diferencia de concentración local existente entre la posición original y la final, el objetivo era imponer un criterio más abrupto. Para ello,

El código MMonCa

se recurrió a restringir el número de partículas capaces de acceder a una unidad de mallado de MMonCa a la unidad, de tal forma que el límite de ocupación de la intercara podía definirse en el momento de construir el material, como se muestra en la Figura 4.10. Así, un aumento del 50% en el tamaño de los elementos del mallado permiten disminuir la ocupación de la intercara en un factor 4, permitiendo un control rápido e intuitivo de la cantidad de posiciones accesibles.



Figura 4.10. Representación del mecanismo de control de la ocupación de la intercara mediante el mallado del espacio en MMonCa. La modificación del tamaño de los elementos del mallado permite modificar el nivel de ocupación de forma sencilla e intuitiva.

Este método permite, además, evitar fijar el nivel de ocupación de la intercara, dado que se trata de un parámetro que depende de diversos factores como la naturaleza de la propia intercara, la especie que se considere o la temperatura [48], dotando al modelo de una gran flexibilidad en lo referente a su aplicabilidad a otros materiales o la inclusión de nueva fenomenología de interés para estudios futuros.

De forma similar a lo expuesto en la Sección 4.1, la parametrización de este modelo de intercara en MMonCa hace necesaria la descripción en términos energéticos tanto de la intercara particular considerada como de las partículas capaces de acceder a ella, obteniéndose un esquema similar al mostrado en la Figura 4.11. En el caso de estudiarse una GB de W, la nomenclatura "Material 1" y "Material 2" haría referencia a los granos adyacentes, y no existiría la diferenciación entre energías (1) y (2) indicadas, igualándose. Por el contrario, en el caso de analizarse un proceso de permeación de H en W nanoestructurado con Ni en función de sustrato, la diferencia existente entre las energías de ambos materiales sería la responsable de controlar el proceso de paso de uno a otro.



Figura 4.11. Esquema energético de tres fases: dos materiales y la intercara presente entre ellos. En este caso, la intercara se presenta como una zona de atrapamiento al presentar una energía menor que permite una mayor estabilización de las partículas que accedan a ellas. Aunque este esquema representa dos materiales diferentes, en el caso de representarse una GB en W, los rótulos "Material 1" y "Material 2" harían referencia a dos granos de W adyacentes, por lo que sus energías (E_b, E_m, y E_{barrera}) tomarían el mismo valor. Para poder simular los procesos de migración de partículas en la intercara, es necesario definir también su energía de migración y barrera, si las hubiera. Si bien no se ha incluido en este esquema para facilitar la interpretación, puede acudirse a la Figura 4.9 para ver los detalles referentes a la intercara.

Dentro del trabajo desarrollado en esta tesis se ha prestado especial atención a las especies ligeras H y He, y al W como material, tomando el Ni un papel relevante al haber sido empleado como sustrato de las muestras nanoestructuradas estudiadas [39]. Por ello, la parametrización de este modelo de intercara se realizó para H en una intercara no coherente W $\langle 110 \rangle$ /W $\langle 112 \rangle$ [47,48], empleándose unos valores de energía de migración de 0,205 eV en el interior del grano y 0,12 eV en la GB. Además, la energía de enlace a la frontera de grano en 1,05 eV inferior a la energía de enlace del H al W en el interior del grano. Estos valores muestran una tendencia a ocupar de manera preferencial la intercara frente al interior del grano. En lo que respecta a la migración, los átomos de H presentan una barrera de energía menor, lo que apoya la idea de que las GBs pueden actuar como caminos preferentes para la migración de esta especie en W [29,39,47].

Es importante resaltar que este modelo es una primera aproximación al estudio de intercaras en el papel de GBs. Actualmente, el código MMonCa no permite el acceso de aglomerados a las intercaras, existiendo únicamente la posibilidad de aniquilarlos cuando la alcanzan. El desarrollo de esta funcionalidad y otras similares queda fuera del enfoque de esta tesis, si bien existe la intención de ampliar y universalizar diferentes modelos de intercara para poder abordar situaciones de este tipo. No obstante, para evitar la influencia de este tipo de artefactos en los resultados obtenidos, las

El código MMonCa

simulaciones realizadas empleando el modelo de intercara expuesto en esta Sección se realizaron en condiciones que impidieran la formación y movilidad de aglomerados.

La parametrización del modelo de intercara desarrollado se incluyó en el código MMonCa para realizar todas las simulaciones dedicadas a la observación directa de la influencia de las GBs en el transporte de H en W mediante la comparación con análisis experimentales de permeación, estudio que se encuentra recogido en el Capítulo 6.

En este capítulo se presenta el estudio realizado con respecto a la influencia conjunta de la densidad de GBs y la temperatura en la evolución de los defectos generados en W debido a la irradiación con isótopos de H. La importancia de este estudio reside en el hecho de que el material de primera pared se encuentra expuesto a una combinación de altas temperaturas e irradiación de isótopos de hidrógeno (Capítulo 1). Para poder establecer la influencia de estos factores, se analizaron tres tipos de muestra diferentes, en función de su densidad de fronteras de grano: una muestra de wolframio monocristalina (MW), sin GBs, wolframio comercial de grano grueso (CGW), que presenta granos de dimensiones de micrómetros, por lo que dispone de una densidad de GBs intermedia; y, por último, wolframio nanoestructurado (NW), formado por granos columnares de tamaño del orden de nanómetros, por lo que posee una elevada densidad de fronteras de grano.

Las muestras fueron implantadas con iones de carbono e hidrógeno de forma secuencial, y fueron sometidas a un recocido a distintas temperaturas: 300 K (temperatura ambiente), 473 K y 573 K. De manera paralela, se llevaron a cabo simulaciones OKMC con el código MMonCa emulando los procesos realizados experimentalmente. Del subsiguiente análisis de resultados conjunto, comparando los resultados obtenidos experimentalmente y mediante las simulaciones, se pudo concluir que:

- 1. La densidad de fronteras de grano tiene una gran influencia en el número y distribución de vacantes, siendo además la concentración de las mismas superior en el caso de las muestras NW que las MW en todas las temperaturas analizadas.
- 2. El número de vacantes sólo se ve reducido en muestras con una densidad de GBs elevada a temperaturas en las que se activa la movilidad de las vacantes (alrededor de 573 K).
- 3. El hidrógeno retenido se acumula en vacantes en el interior de los granos, si bien la temperatura y la densidad de fronteras de grano influyen notablemente en la disposición de los aglomerados H_nV_m formados.
- 4. Por comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante simulaciones computacionales, se deduce que las fronteras de grano estudiadas se comportan como caminos preferenciales para la difusión de hidrógeno bajo las condiciones analizadas.

El estudio que se presenta en este capítulo ha sido publicado en la revista Nuclear Fusion [39].

5.1 Introducción.

La retención de especies ligeras, como helio e hidrógeno, en wolframio es una de las principales desventajas que presenta este material, ya que conlleva, entre otros efectos perjudiciales, el deterioro de la superficie, formación de grietas y exfoliación de la misma [165–170]. El umbral de fluencia para este tipo de degradación se encuentra por encima de 10¹⁹ cm⁻² y, a día de hoy, la comunidad científica está invirtiendo mucho esfuerzo en el desarrollo de materiales con una resistencia superior a la radiación [171–173].

Una de las propuestas orientada a mejorar la resistencia a la radiación es la nanoestructuración del material, es decir, reducir el tamaño de grano a la escala nanométrica, puesto que se ha observado que los materiales nanoestructurados presentan una mayor resistencia a la radiación. Esto es debido a su elevada densidad de fronteras de grano (GBs), que favorece la aniquilación de intersticiales y vacantes en fronteras y alrededores, constituyendo un comportamiento dichas de autosanado [62,67,174]. Sin embargo, las condiciones en las que tiene lugar este fenómeno característico de los materiales nanoestructurados son muy concretas, y no están únicamente relacionadas con las condiciones de irradiación (como la temperatura de irradiación o la fluencia), sino también vienen dictadas por las características propias del material, como el tamaño de grano o la configuración y disposición de las GBs. En este sentido, Beyerlein et al. [67] llevaron a cabo un estudio centrándose en el oro, desarrollando un modelo de respuesta a la radiación basado en el efecto de la temperatura, proponiendo tres regímenes distintos. En el régimen de temperatura en el que las vacantes son inmóviles, el daño observado en el oro nanoestructurado era superior al observado en las muestras de oro comercial de grano grueso. Esta observación fue asociada a la elevada movilidad de los átomos de oro intersticiales, que en la muestra nanoestructurada avanzaban a través del grano hasta alcanzar las fronteras de grano, dejando atrás vacantes inmóviles. A temperaturas intermedias, aunque las vacantes permanecen inmóviles, se reduce parte del daño causado, lo que se interpretó como la aniquilación de vacantes por reemisión de átomos de oro desde las fronteras de grano. Por último, a elevadas temperaturas en las que el movimiento de vacantes está activado, éstas pueden difundir hasta las GBs, siendo estas estructuras las responsables de la aniquilación del daño inducido por radiación.

La relevancia de las GBs en materiales expuestos a plasma (PFMs) no se debe únicamente a en su influencia en el daño inducido por radiación, sino que es necesario tener en cuenta el efecto de las mismas en el comportamiento de las especies ligeras. Hasta la fecha, se han llevado a cabo estudios experimentales y mediante simulaciones computacionales, pero el papel que juegan las fronteras de grano en el comportamiento del hidrógeno aún no está claro [94,156,175–179]. Algunos de los artículos publicados concluyen que el transporte de átomos de hidrógeno se ve favorecido cuando se produce a través de ciertas GBs en bicristales, como por ejemplo el trabajo de Von Toussaint *et al.* [180], que indican, empleando simulaciones de dinámica molecular, que

los caminos de migración generados por la red de GBs pueden dar lugar a un incremento en la difusividad del hidrógeno en wolframio. Por el contrario, otros autores avalan la idea de que las GBs actúan como zonas de atrapamiento de estas especies ligeras, siendo un ejemplo de ello las simulaciones de dinámica molecular llevadas a cabo por Yu *et al.* [181], que muestran barreras de difusión de 2,32 eV y 1,65 eV para el hidrógeno en una GB en wolframio de tipo Σ 5(310) en los dos posibles caminos de difusión, respectivamente, siendo estos valores ostensiblemente superiores al equivalente en el interior del grano. Apoyando esta misma idea, pero basándose en cálculos de primeros principios, Zhou *et al.* [53] estudiaron el comportamiento del H en el interior de una GB en wolframio de tipo Σ 5(310), concluyendo que dichas GBs podían actuar como zonas de atrapamiento comparables a una vacante en el interior del grano. Y, por último, Zhao *et al.* [182] lograron reproducir de forma satisfactoria los resultados experimentales de retención de hidrógeno en wolframio con un modelo de dinámica de aglomerados al considerar una energía de unión de 2,0 eV para el hidrógeno en la GB, descartando la difusión en paralelo a través de las mismas.

Las discrepancias encontradas en la literatura respecto a la influencia de las GBs en la difusión y atrapamiento de hidrógeno en wolframio, aunque importantes, pueden atribuirse a la diferencia entre las estructuras estudiadas, el ángulo de encuentro entre granos y los diferentes rangos de temperatura considerados. De hecho, algunos autores han demostrado la influencia del tamaño del borde de grano, observando que, ante muestras de tamaño de grano próximo a los 100 nm, la liberación de hidrógeno se veía favorecida [183], aunque, por lo general, dichas GBs favorecen el atrapamiento de estas especies ligeras [164].

Es importante recalcar que las divergencias señaladas respecto al papel de las GBs en la difusión de hidrógeno no son exclusivas de los metales tipo bcc, sino que también aparecen en metales tipo fcc. Por citar algunos ejemplos, Oudriss *et al.* [184,185] y Osmand Hoch *et al.* [186] han estudiado la permeación electroquímica de hidrógeno en níquel, llevando a cabo experimentos y simulaciones computacionales basadas en modelos de elementos finitos, concluyendo que las GBs pueden constituir sitios de difusión preferencial o de atrapamiento para el hidrógeno, dependiendo de su naturaleza. Concretamente, las GBs de ángulo elevado favorecen la difusión de hidrógeno debido al exceso de volumen libre que presentan. Por el contrario, los resultados presentados por Pendersen *et al.* [187] tras estudiar mediante simulaciones con modelos adaptativos de Monte Carlo cinético en diversas GBs en aluminio mostraron que estas estructuras no suponían una mejora significativa en la difusión de hidrógeno.

Por otra parte, en lo concerniente al comportamiento del H en general, y en su retención en particular, un punto esencial tanto en la selección del material como en la predicción de su ventana de operación, ha de tenerse en cuenta el papel de las vacantes del material. Sin embargo, también aquí pueden encontrarse disconformidades: algunos autores responsabilizan a las vacantes de la acumulación de hidrógeno [40,156–

158,183], mientras otros indican que dicha acumulación de especies ligeras responde a la presencia de GBs [62,67,174].

En este capítulo, se muestra un estudio del comportamiento del hidrógeno a tres valores de temperatura (300 K, 473 K y 573 K) en tres tipos de materiales con diferente densidad de fronteras de grano: NW con gran densidad de fronteras de grano, wolframio comercial de grano grueso (CGW), con menor densidad de fronteras de grano y, por último, MW, sin fronteras de grano. En la Figura 5.1 puede verse un esquema de las muestras. El objetivo es alcanzar un mayor grado de comprensión respecto al papel de las fronteras de grano respecto al comportamiento del hidrógeno y la influencia de la temperatura en el mismo. Para ello, se realizó un estudio comparativo de medidas experimentales con resultados teóricos calculados empleando el código MMonCa [113], descrito en el Capítulo 4.



Figura 5.1. Esquema 2D de las muestras analizadas, donde puede observarse la densidad de GBs y las dimensiones de los mismo.

Se estudiaron un total de tres escenarios, tanto experimentalmente (en el caso de las muestras CGW y NW) como mediante simulaciones OKMC (MW y W): tras una implantación secuencial de C y H, las muestras fueron sometidas a temperaturas de: a) 300 K, b) 473 K. y c) 573 K. Las condiciones de simulación se dispusieron de tal forma que emularan las empleadas en los experimentos. No obstante, debido al elevado tamaño de grano que presenta la muestra CGW, el tiempo y coste de computación necesario para llevar a cabo la simulación correspondiente es excesivo. Por ello, en lugar de este tipo de muestra se empleó MW. La comparación entre los resultados obtenidos para MW (simulaciones) y CGW (experimentos) no es directa debido a las grandes diferencias que presentan (ver esquema en la Figura 5.1), pero puede ayudar a entender el papel jugado por las fronteras de grano, tanto en la distribución de hidrógeno y vacantes en el material, como en el tamaño y tipo de aglomerados H_nV_m formados, por lo que estos defectos fueron analizados al detalle.

5.2 Experimental.

Los recubrimientos de wolframio nanoestructurado fueron obtenidos mediante DC magnetron sputtering a partir de un blanco de wolframio comercial puro (99.95%), con ángulo de incidencia normal en un sustrato de Si(100) pulido por una de sus caras, dando lugar a muestras de fase α pura, orientados preferentemente a lo largo de la dirección cristalográfica α -(110), de un grosor de \approx 1.2 µm, tal y como se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras se componen de columnas de crecimiento perpendicular al substrato, presentando forma piramidal invertida (compatible con la zona T en el diagrama de morfología de Thorton [188]). El diámetro de la superficie recubierta es de \approx 100 nm. Una descripción más detallada concerniente al método de fabricación de los recubrimientos y de sus propiedades morfológicas y microestructurales puede encontrarse en la referencia [189].

Se seleccionaron dos tipos de muestra para estudiar la influencia de la microestructura en el comportamiento del hidrógeno: wolframio nanoestructurado (NW) previamente descrito y wolframio comercial de CGW, con un tamaño de grano en el rango de los micrómetros, suministrado por Goodfellow (www.goodfellow.com). El efecto del daño por irradiación en las distintas microestructuras disponibles se generó mediante implantación de forma secuencial en primer lugar con C y posteriormente con hidrógeno, realizándose el procedimiento en tres muestras CGW y tres muestras NW. Estas implantaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y con energías de 665 keV en el caso del C y 170 keV en el caso del H. La selección de energías de implantación se realizó de tal manera que estas emularan a las energías características de las especies ligeras generadas después de la explosión de una esfera de combustible (deuterio-tritio) en un reactor de fusión inercial en régimen de operación de iluminación directa del blanco [190], encontrándose además por encima del umbral de daño por desplazamiento reportado para wolframio. Por tanto, es necesario aclarar que el daño inducido por radiación planteado en este escenario dista mucho del esperado en el caso de un reactor de fusión magnética, donde la energía de las especies ligeras, como isótopos de hidrógeno, helio o iones provenientes de impurezas en el plasma como C, son ostensiblemente inferiores al umbral de daño por desplazamiento. Esta diferencia de energías hace que el comportamiento del hidrógeno en wolframio en reactores de fusión laser de blanco directo no pueda extrapolarse de forma precisa partiendo únicamente de los resultados obtenidos al evaluar el wolframio bajo condiciones de fusión magnética y viceversa. La fluencia de implantación empleada tanto para C como para H fue 5 x 10¹⁶ cm⁻², muy por debajo del umbral de daño por la aparición de ampollas (blistering) [165,166,171–173]. Las implantaciones descritas se realizaron en el Helmholtz – Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR).

Con el objetivo de conseguir una mayor resolución en profundidad en los experimentos de análisis de reacción nuclear resonante (RNRA) para obtener el perfil de hidrógeno, las muestras CGW fueron pulidas mecánicamente con un paño de pulido. Para el primer paso de pulido se empleó una solución coloidal de alúmina de 0,5 mm, y, para el

segundo pulido, se utilizó una solución coloidal de alúmina de 0,03 mm. Las muestras de NW no sufrieron ningún tratamiento antes de la implantación, ya que su rugosidad cuadrática media era inferior a 3 nm.

Dos sets de muestras, cada uno compuesto por una muestra NW y otra CGW, fueron sometidos a un recocido después de la implantación: el primer set se llevó a 473 K y, el segundo, a 573 K. Ambos procesos consistieron en i) calentamiento de las muestras a una tasa de 16 K min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura objetivo, ii) recocido isotermo durante 30 min, y iii) enfriamiento hasta 300 K en condiciones de vacío. En el último paso se emplean aproximadamente 70 min. Merece la pena mencionar que estudios realizados con anterioridad indicaban que las nanoestructuras fabricadas eran estables en el rango de temperatura estudiado [189]. Para evitar cualquier tipo de contaminación de las muestras o cualquier efecto de la exposición al aire que pudiera afectar la retención de hidrogeno, el calentamiento se llevó a cabo en la misma cámara de vació que las medidas de RNRA, justo antes de realizar los experimentos de análisis del perfil de hidrógeno en profundidad. Con este propósito, se utilizó un portamuestras equipado con un calentador cerámico y un termopar, ambos conectados a un controlador de temperatura PID. La caracterización microestructural de las muestras implantadas antes y después del recocido se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) empleando un difractómetro de cuatro ciclos con fuente de radiación de Cu K_α Phillips X_PERT. Las medidas se llevaron a cabo en la geometría Bragg-Brentano, observándose una total ausencia de carburos después del calentamiento.

El perfil de hidrógeno en profundidad se caracterizó mediante RNRA, empleando la reacción nuclear H(¹⁵N, $\alpha\gamma$)¹²C [191] con un haz ¹⁵N²⁺ impactando sobre la superficie de la muestra con incidencia normal. Esta reacción presenta una resonancia muy intensa a 6.385 MeV. La energía del haz se hizo variar entre 6,425 MeV y 11,033 MeV. Se detectaron rayos γ de 4,43 MeV en el detector BGO de 10x10 cm² montado a continuación de la cámara de vacío, a 1,5 cm detrás de la muestra. Fue necesario tomar una serie de precauciones especiales para llevar a cabo medidas de perfil de hidrógeno en profundidad y evitar difusión de hidrógeno inducida por el haz de iones [192]. En las referencias [193] y [194] pueden encontrarse más detalles respecto a las precauciones consideradas.

5.3 Métodos de simulación.

Las simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos (OKMC) se realizaron empleando el código de acceso libre MMonCa [113,163], empleando una parametrización similar a la utilizada en [183] y mostrada en el Capítulo 4. Además, se incluye a continuación una descripción del origen de ciertos valores considerados de especial interés. Concretamente, para simular la irradiación de H en W se emplearon los valores obtenidos por cálculos de DFT de hidrógeno atrapado en vacantes presentados en [40,47]. Las energías de migración de monovacantes (V₁), aglomerados de vacantes (V_n) y aglomerados de átomos de wolframio en posición intersticial (I_m) se obtuvieron

de [140]. Los aglomerados mixtos H_nV_m y H_nI_m se consideraron inmóviles. Aunque se ha reportado que el aglomerado H_1V_1 puede migrar [149], su energía de migración es lo suficientemente alta como para que no tenga lugar a las temperaturas consideradas (\leq 573 K). Respecto a las energías de migración de defectos puntuales y energías de enlace para un átomo de hidrógeno y un aglomerado mixto H_nV_m o un aglomerado de vacantes V_n , estas pueden encontrarse en [183]. La formación de aglomerados puros de hidrógeno, H_n , no tiene lugar en wolframio debido a la gran repulsión que experimentan los átomos de hidrógeno [152,153]. Finalmente, debido a la baja energía de enlace a los átomos de hidrógeno [140], los átomos de W en posición intersticial no atrapan hidrógeno en el rango de temperatura estudiado [195].

En el caso de la muestra MW, se utilizó una caja de simulación de 10x10x1000 (en profundidad) nm³, imponiéndose condiciones de contorno periódicas (PBC) en las cuatro superficies laterales, evitando por tanto la existencia de GBs. En lo referente a la muestra NW, las dimensiones de la caja de simulación empleada fueron 50x50x1000 (en profundidad) nm³, definiéndose las superficies laterales como sumideros de defectos para representar las GBs. Esto quiere decir que, cualquier defecto (vacantes, intersticiales o átomos de H) que alcanzara estas superficies era automáticamente eliminado de la simulación, representando su acceso al borde de grano y rápida eliminación. Un esquema de la construcción de estas cajas de simulación se expone en la Figura 5.2. En ambas situaciones (MW y NW) se trató la superficie superior como una zona de desorción, mientras que los defectos que migraran hasta la superficie inferior se trataron como si continuaran su avance a regiones inferiores y fueron, por tanto, ignorados. Si bien puede existir cierta preocupación respecto a la influencia del pequeño tamaño de las cajas de simulación en los resultados finales, especialmente en lo que respecta a las dimensiones laterales, esta cuestión fue abordada en trabajos previos, concluyéndose que las desviaciones asociadas a las dimensiones laterales apenas tenían efecto en los perfiles de concentración de H y V, considerándose adecuado el uso de cajas de simulación de los tamaños mencionados [183].



Figura 5.2. Representación esquemática de las simulaciones en W monocristalino (MW) y W nanoestructurado (NW). En la muestra MW se impusieron condiciones de frontera periódicas en las cuatro superficies laterales con el objetivo de emular el cristal completo. En el caso de la muestra NW, se representó la presencia de bordes de grano (GB) seleccionando un comportamiento de sumidero de defectos en las cuatro superficies laterales.

En estudios anteriores se ha mostrado que la presencia de impurezas [195–197] y defectos, tales como dislocaciones [198–201] y fronteras de grano, juegan un papel relevante tanto en la configuración del daño inducido por radiación como en el comportamiento del hidrógeno, por lo que resulta necesario considerar estos defectos en las simulaciones. Sin embargo, esta inclusión conllevaría un incremento en el tiempo de ejecución de las simulaciones OKMC [202], así como requerir de la existencia de datos de DFT referentes a las interacciones posibles. Por tanto, en su lugar deben realizarse una serie de asunciones, teniendo en cuenta que las simplificaciones realizadas no deben resultar inconsistentes con las simulaciones realizadas hasta la fecha y, al mismo tiempo, deben ser capaces de reproducir los resultados experimentales obtenidos. En las simulaciones llevadas a cabo, se realizaron las siguientes asunciones:

1. En lo que respecta a la irradiación con carbono, los iones C no fueron incluidos en la caja de simulación, siéndolo únicamente los pares de Frenkel producidos por dicha irradiación. Esta aproximación se justifica en base a los resultados de DFT publicados que muestran que la energía de enlace entre un átomo de C en posición intersticial y un átomo de hidrógeno es siempre positiva, lo que significa que en su rango de interacción (d \leq 2,5 Å), H y C se repelen mutuamente debido a fuerzas de Coulomb [203]. Según estos resultados, sólo los átomos de C en posición sustitucional, es decir, enlazados a una vacante, puede atrapar átomos de H, tal y como se concluye en la literatura consultada [203,204]. Sin embargo, el C en posición sustitucional sólo puede aparecer en cantidades significativas si el propio C o las vacantes presentes pueden migrar, considerándose inmóviles por debajo de 473 K debido a su elevada energía de migración ($E_m \approx 1,69$ eV en el caso de C [205] y $E_m \approx 1,66$ eV en el caos de las vacantes[174]). A temperaturas superiores, como 573 K, se activa la migración tanto de los átomos de C como de las vacantes, comenzando entonces a producirse la formación de aglomerados C_nV. Este efecto puede considerarse despreciable en el caso de muestras que no presenten fronteras de grano (MW) debido a su baja concentración de vacantes, tal y como se mostrará más adelante. En el caso de las muestras con elevada concentración de fronteras de grano (NW), la concentración de vacantes es mucho mayor y los aglomerados C_nV aparecerían principalmente en torno a 500 nm de profundidad, donde se encuentra el máximo en la curva de implantación en profundidad del carbono [194]. A pesar de esto, la presencia de aglomerados C_nV apenas tiene influencia en la difusión de hidrógeno en muestras NW, ya que, por un lado, la mayor parte del H presente se encuentra implantado a mayor profundidad, y, por otro, se ha comprobado que los átomos de H difunden, principalmente, a través de las fronteras de grano [183].

- 2. Se ignoran los efectos de las impurezas en la configuración del daño inducido por radiación. Aunque se ha observado que la presencia de impurezas disminuye la aniquilación de pares de Frenkel al producirse el atrapamiento de átomos de wolframio en posición intersticial [195], la energía de enlace entre los átomos de carbono y estos átomos intersticiales es tan baja (por debajo de 0,5 eV) que en el rango de temperatura estudiado se ha considerado un efecto despreciable [140,157].
- 3. No se tiene en cuenta el efecto de otros defectos diferentes a las fronteras de grano, como dislocaciones. Debido a que la concentración de vacantes es mucho mayor a la concentración de dislocaciones típica esperada ($\sim 10^{20}-10^{21}$ cm⁻³ vacantes frente a $\sim 10^{11}$ cm⁻³ dislocaciones) [206], se asume que la influencia de estas últimas en la retención de hidrógeno es insignificante.

Las cascadas de daño producidas por la implantación de C y H, emulando las condiciones experimentales ya descritas, fueron calculadas empleando el código de BCA SRIM [121,122]. Dado que este código proporciona la posición final tanto de las vacantes generadas como de los iones incidentes pero no calcula la posición final de los átomos del material desplazados a posiciones intersticiales, esta última se calculó mediante la metodología descrita en [207], asumiendo que la distancia de termalización sigue una distribución gaussiana con los valores de rango y desviación proporcionados por SRIM. Este código tampoco tiene en cuenta el efecto de la temperatura (*e.g.* formación de aglomerados de defectos), función de la que es responsable el código OKMC. No obstante, dado que la irradiación se produce a 300 K, no se forman aglomerados de Vs, y la migración de estos defectos está impedida debido a su alta energía de migración (1,66 eV), salvo en el caso en que, debido a procesos de termalización, dos Vs terminen generándose a muy corta distancia. Además, el escaso

número de estos aglomerados que puedan llegar a formarse debido a la irradiación con C se formarán a profundidades de entre 350 y 450 nm, lejos del máximo de implantación de H en la muestra con mayor número de vacantes (NW, como puede verse en la Figura 5.3), que tiene lugar a profundidades de 600 a 800 nm. Por tanto, la influencia de estos defectos en la retención de H durante la etapa de irradiación puede considerarse despreciable.

Una descripción más detallada de los métodos de simulación empleados puede encontrarse en [183].

5.4 Resultados.

Un breve resumen de los códigos empleados para las diferentes muestras analizadas, así como los procesos de implantación y recocido a los que fueron sometidas las mismas se incluye en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Breve resumen del código de muestra empleado, tipo de estudio realizado (experimento o simulación), tiempo y temperatura de recocido, y fracción de hidrógeno retenido obtenido de los experimentos y simulaciones en wolframio nanocristalino (NW), experimentos en wolframio comercial de grano grueso (CGW), y simulaciones en muestras de wolframio monocristalino (MW). Todas las muestras fueron irradiadas previamente con iones de carbono (665 keV) e hidrógeno (170 keV) [184], ambos a una fluencia de 5 x 10¹⁶ cm⁻², empleándose los mismos parámetros para las simulaciones computacionales.

Código de muestra	Tipo de W	Estudio realizado	Recocido		H retenido/H implantado (%)	
			t (min)	Т (К)	MMonCa	Experimental (RNRA)
NW300	Nanocristalino	Experimental y computacional	-	-	53	48
CGW300	Grano grueso	Experimental	-	-	-	42
MW300	Monocristalino	Computacional	-	-	95	-
NW473	Nanocristalino	Experimental y computacional	30	473	46	39
CGW473	Grano grueso	Experimental	30	473	-	38
MW473	Monocristalino	Computacional	30	473	95	-
NW573	Nanocristalino	Experimental y computacional	30	573	17	25
CGW573	Grano grueso	Experimental	30	573	-	29
MW573	Monocristalino	Computacional	30	573	23	-

Es importante resaltar que, siguiendo la misma metodología empleada en [183], se impuso un comportamiento de sumidero en las fronteras de grano en las simulaciones computacionales, tanto para el hidrógeno como para los átomos de wolframio intersticiales y las vacantes. Los resultados experimentales avalan esta asunción en el

rango de temperaturas considerado, como se discute en esta sección. Por ende, todos los resultados de simulaciones hacen referencia a átomos de hidrógeno o vacantes en el interior del grano, no en las fronteras de grano. No se observaron átomos de wolframio en posiciones intersticial en el interior de los granos al final de las simulaciones.



Figura 5.3 Distribución de vacantes en profundidad inducidas por la irradiación (en rojo), según el código basado en aproximación por colisiones binarias (BCA) SRIM (eje izquierdo), y vacantes supervivientes según lo calculado por el código MMonCa (eje derecho) para las muestras nanoestructuradas (NW) y monocristalinas (MW), tras un proceso de estabilización de 10 días a 300 K (negro), y tras un recocido de 30 min a 473 K (verde) o a 573 K (azul) llevado a cabo diez días después de la irradiación (ver códigos de muestra en la Tabla 5.1).

En la Figura 5.3 se muestra el perfil de vacantes en profundidad generado en wolframio por irradiación secuencial de carbono e hidrógeno, obtenido mediante SRIM, junto al proporcionado por MMonCa tras diez días de estabilización a 300 K. Este proceso se llevó a cabo para reproducir el tiempo transcurrido entre los eventos de irradiación de las muestras y las medidas de RNRA. Como puede verse en la Figura 5.3, el número de vacantes generadas durante la irradiación es dos órdenes de magnitud superior a la cantidad de vacantes que sobreviven tras la estabilización de 10 días, tanto para las muestras NW como para las muestras MW. Además, el número de vacantes remanente tras la estabilización es nueve veces superior para la muestra con densidad de fronteras de grano elevadas (NW300) que para la muestra sin fronteras de grano (MW300), lo que indica que la presencia de fronteras de grano tiene una gran influencia en el número de vacantes supervivientes tras la irradiación. El recocido de las muestras a T = 473 K no afecta en gran medida al perfil de vacantes en profundidad en ninguna de las muestras (NW473 y MW473), mientras que el calentamiento a T = 573 K conllevó una

ligera reducción en la cantidad de vacantes en el caso de la muestra nanoestructurada (NW573) pero no así en la muestra sin fronteras de grano (MW573). A pesar de este descenso, la cantidad de vacantes siempre es superior en las muestras que poseen fronteras de grano frente a su equivalente monocristalino en todo el rango de temperaturas estudiado.



Figura 5.4 Perfil de implantación de hidrógeno obtenido mediante el código de aproximación de colisiones binarias (BCA) SRIM para wolframio no recocido, incluido en (a), (e), e (i) para mejor comparación. Perfiles de profundidad de H obtenidos por simulación con MMonCa o experimentalmente, conjuntamente con la distribución en profundidad de las vacantes, tras la irradiación y estabilización durante 10 días en NW (b), CGW (f) y MW (j), y tras recocido a 473 K en NW (c), CGW (g) y MW (k) o 573 K en NW (d), CGW (h) y MW (l) (véase la nomenclatura de las muestras en Tabla 5.1). La región sombreada en azul entre 0 y 150 nm de profundidad no ha sido tenida en cuenta en los resultados obtenidos ni en la discusión de los mismo debido a encontrarse altamente influenciada por contaminación superficial de las muestras experimentales.

En la fila superior de la Figura 5.4 puede verse el perfil de implantación en profundidad de hidrógeno predicho por SRIM para wolframio, mientras que en el resto de filas se recogen los resultados experimentales y de simulación correspondientes al perfil de hidrógeno retenido en profundidad de todas las muestras estudiadas junto con la distribución de vacantes en profundidad de la Figura 5.3. Es importante recalcar que, en lo concerniente a la discusión de estos resultados, la concentración de hidrógeno

retenido en la región superficial de las diferentes muestras (por debajo de 150 nm de profundidad, sombreado en azul en la Figura 5.4) no ha sido contabilizada por haberse visto expuesta a contaminación. Por ello, el análisis se centró en la región delimitada entre los 150 y 1000 nm de profundidad, donde se genera el mayor número de vacantes en las condiciones de irradiación, tal y como se mostraba en la Figura 5.4.

En primer lugar, se analiza el perfil de hidrógeno en profundidad en función de la temperatura en el caso de las muestras con elevada densidad de fronteras de grano (NW). Así, los perfiles experimentales y simulados de las muestras NW300, NW473 y NW573 se muestran en la Figura 5.4 (b)-(d), observándose en ellos un acuerdo razonable entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante simulaciones para todas las temperaturas estudiadas. Teniendo en cuenta que, tal y como se ha mencionado anteriormente, el hidrógeno considerado en las simulaciones es aquel localizado en el interior de los granos, de los datos obtenidos puede concluirse que asumir un comportamiento de tipo sumidero en el caso de las fronteras de grano constituye una hipótesis razonable. Si bien las muestras NW300 y NW473 muestran un máximo en el perfil de retención de hidrógeno, éste se suaviza o desaparece en los ensayos de simulación y experimentales, respectivamente, en la muestra NW573. La posición de este máximo se desplaza a zonas más superficiales al aumentar la temperatura de recocido, desde aproximadamente 700 nm de profundidad en el caso de la muestra NW300 (que coincide con la posición del máximo de retención de hidrógeno en la estimación de SRIM), hasta prácticamente 600 nm en el caso de la muestra NW473.

Los perfiles de hidrógeno en profundidad medidos para las muestras CGW antes y después de realizar la etapa de recocido se recogen en la Figura 5.4(f)-(h). En este caso también puede observarse en la muestra CGW300 un máximo de retención de hidrógeno próximo a 700 nm de profundidad, al igual que en el caso nanoestructurado correspondiente (NW300), apreciándose también un desplazamiento del máximo del perfil de retención hacia la superficie al aumentar la temperatura, hasta alcanzar profundidades de cerca de 500 nm para la muestra CGW473 y alrededor de 600 nm de profundidad en el caso de la muestra CGW573.

En lo que respecta a las muestras monocristalinas, sin fronteras de grano, los resultados obtenidos por simulación OKMC del perfil de hidrógeno en profundidad se muestran en la Figura 5.4(j)-(l). La muestra sometida a menor temperatura, MW300, presenta un máximo de retención en las proximidades de los 350 nm de profundidad, mientras que la muestra MW473 exhibe dos, uno alrededor de 300 nm de profundidad y otro, a 400 nm de profundidad. Finalmente, la muestra que se llevó a mayor temperatura, MW573, carece de máximo de retención de hidrógeno, observándose en su lugar un decrecimiento gradual del perfil de concentración desde la región superficial al aumentar la profundidad.

Para estimar la influencia de las fronteras de grano en la retención de hidrógeno, se calculó la fracción de hidrógeno retenido en las distintas muestras por integración del área bajo la curva de las gráficas recogidas en la Figura 5.4, mostrándose los resultados de todas ellas en la Tabla 5.1. En el caso de las muestras nanoestructuradas, los valores de hidrógeno retenido obtenidos por simulación se corresponden con, aproximadamente, la mitad del total de hidrógeno implantado en las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 573 K (NW300 y NW473). Este valor decrece hasta el 17% en el caso de la muestra NW573. Estos resultados obtenidos por simulación son muy similares a los obtenidos experimentalmente, corroborando de nuevo que la asunción del comportamiento de las fronteras de grano como sumideros para el hidrógeno es acertada.

En el caso de las muestras con densidad media de fronteras de grano (CGW), la retención de hidrógeno a temperaturas inferiores a 573 K (CGW300 y CGW473) es ligeramente menor a la encontrada en las muestras nanoestructuradas. De igual manera, la muestra recocida a 573 K (CGW573) experimenta un descenso en la retención de hidrógeno hasta alcanzar el 29%.

Por último, la fracción de hidrógeno detenido en las muestras sin fronteras de grano simuladas, la serie MW, es extremadamente alta para temperaturas inferiores a 573 K (95%), siguiendo la misma tendencia que los casos anteriores y cayendo a 23% tras el recocido a 573 K (MW573).



Figura 5.5 Fracción de H retenido acumulado en monovacantes (H_nV_1) y aglomerados de vacantes $(H_nV_m, m > 2)$ obtenida de las simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos con el código MMonCa para (a) muestras nanoestructuradas (NW) y (b) muestras monocristalinas (MW), recocidas a las temperaturas indicadas tras la irradiación y 10 días de recocido a temperatura ambiente.

Tras estudiar la distribución de hidrógeno en profundidad y la fracción retenida del mismo en las diferentes muestras, es esencial analizar la forma en la que los átomos de hidrógeno se encuentran acumulados, y cómo afectan tanto la densidad de fronteras de grano como la temperatura de recocido en dicha acumulación. Así, a partir de los resultados obtenidos de las simulaciones computacionales, se analiza la ocupación por

parte del hidrógeno de los aglomerados de vacantes en las diferentes muestras, tal y como se recoge en la Figura 5.5.

En la Figura 5.5(a) se muestra que, en el caso de muestras con gran densidad de fronteras de grano (serie NW) tratadas a temperaturas inferiores a 473 K, el atrapamiento de hidrógeno tiene lugar, principalmente, en monovacantes (H_nV₁, n \leq 5), mientras que, a temperaturas superiores (573 K), se encuentra mayoritariamente atrapado en aglomerados de vacantes (H_nV_m; m \geq 2). En la Figura 5.5(b) puede verse que en el caso de muestras monocristalinas sin fronteras de grano (MW) no hay una influencia importante de la temperatura, ya que el hidrógeno se acumula esencialmente en monovacantes (H_nV₁; n \leq 5) para todo el rango de temperaturas estudiado.

Además de estudiar la forma de acumulación del hidrógeno retenido, se analiza la concentración de estos defectos en función de la profundidad de la muestra, recogiéndose los resultados obtenidos en la Figura 5.6, tanto para aglomerados mixtos (H_nV_m ; $n \ge 1$; $m \ge 1$) como para aglomerados de vacantes vacías (H_0V_m ; $m \ge 2$) para todas las muestras simuladas.

Comenzando con la muestra NW300, en la Figura 5.6(a), los aglomerados H₁V₁ se concentran entre los 300 y 700 nm de profundidad, alcanzando un máximo justo por debajo de 600 nm de profundidad. En el caso de los aglomerados H₂V₁ y H₃V₁, la mayoría se localizan entre los 500 y 800 nm de profundidad, mostrando un máximo en torno a 600 nm. En el rango de profundidades de 600 nm y 900 nm se encuentran los aglomerados H₄V₁ y H₅V₁, con máximos a mayor profundidad que los anteriores, próximos a 700 y 750 nm de profundidad, respectivamente. En lo que respecta a monovacantes vacías, H₀V₁, estas se distribuyen a lo largo de la muestra hasta valores de profundidad próximos a los 800 nm, con un máximo en torno a 400 nm de profundidad. Además, puede encontrarse una pequeña cantidad de aglomerados de vacantes vacíos, H₀V_m, desde la superficie de la muestra hasta profundidades de alrededor de 600 nm. En la Figura 5.6(b) se recogen los resultados correspondientes a la muestra NW473, sometida a recocido a 473 K, donde se observa la desaparición de los aglomerados H₄V₁ y H₅V₁, si bien la fracción de hidrógeno retenido en la forma de H₁V₁, H₂V₁ y H₃V₁ aumenta, desplazándose la concentración de estos aglomerados hacia profundidades mayores con respecto a los resultados de NW300. En el caso de las monovacantes vacías o los aglomerados de vacantes vacíos, no se observan variaciones en la distribución en profundidad. En la Figura 5.6(c) se encuentran los resultados correspondientes a la muestra recocida a 573 K (NW573), pudiendo apreciarse la completa desaparición de aglomerados de monovacantes H_nV_1 (n \leq 5) y la proliferación de aglomerados de varias vacantes, H_nV_m ($m \le 2$) a profundidades de entre 150 y 700 nm, observándose un máximo próximo a 500 nm. El calentamiento a 573 K también conllevó un importante descenso en la densidad de monovacantes vacías, H₀V₁, distribuyéndose homogéneamente desde la superficie de la muestra hasta profundidades próximas a los 800 nm, que se vio acompañado de un incremento de los

aglomerados vacíos, H_0V_m , extendiéndose hasta los 700 nm de profundidad, con un máximo a 300 nm.



Figura 5.6 Distribución en profundidad del H retenido en forma de aglomerados H_nV_m (n > 0) y monovacantes, y de aglomerados de vacantes (H_0V_1 y H_0V_m , m > 1), obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos (OKMC) con el código MMonCa para muestras nanoestructuradas (NW) y moncristalinas (MW) recocidas a las temperaturas indicadas tras la irradiación. El eje de la izquierda hace referencia a los aglomerados H_nV_m (n > 0) y el eje de la derecha, a los aglomerados H_0V_1 y H_0V_m (m > 1).

Respecto a las muestras monocristalinas (serie MW), en la Figura 5.6(d) puede verse que en las que fueron sometidas a 300 K (MW300) predominan los aglomerados H_5V_1 , extendiéndose desde los 200 nm hasta los 800 nm de profundidad, con un máximo a 400 nm. También se observan aglomerados H_4V_1 entre los 300 y 700 nm de profundidad, con un máximo próximo a los 400 nm, y vacantes vacías, H_0V_1 , desde la región superficial hasta alcanzar los 300 nm de profundidad. Sin embargo, en esta muestra no se observan aglomerados de vacantes vacíos, H_0V_m . Los resultados

correspondientes a la muestra sometida a recocido a 473 K (MW473) se recogen en la Figura 5.6(e), donde destaca la reducción del hidrógeno retenido en forma de aglomerados H₅V₁ (entre 150 y 500 nm de profundidad) en favor de la formación de aglomerados H₄V₁ y H₃V₁, entre 150 y 700 nm de profundidad en el primer caso, y entre 150 y 800 nm en el segundo. De hecho, la etapa de calentamiento es también responsable de desplazar hacia la superficie la posición del máximo en el caso de estos aglomerados: a 200 nm de profundidad en el caso de H₅V₁, a 300 nm de profundidad para H₄V₁, y, finalmente, a 450 nm de profundidad en el caso de H₃V₁, teniendo el mismo efecto en el caso de la distribución de las vacantes no ocupadas, H₀V₁, situándose por debajo de los 200 nm de profundidad. Por último, en la Figura 5.6(f) se presentan los resultados de la muestra tratada a mayor temperatura, 573 K (MW573), observándose que la retención de hidrógeno tras este proceso recae únicamente en aglomerados H₂V₁ y H₁V₁, desde la superficie de la muestra hasta profundidades de alrededor de 650 nm, y en aglomerados H_nV_m (m ≥ 2) en menor medida y tan sólo en los primeros 100 nm de profundidad. La densidad de vacantes vacías, H₀V₁, también se ve afectada, reduciéndose y desplazándose hacia regiones más superficiales (por debajo de 100 nm de profundidad).

5.5 Discusión.

Con respecto a la influencia de la densidad de fronteras de grano y la temperatura en la concentración de vacantes, se observa que incluso diez días después de la irradiación el número de vacantes es mayor en las muestras con alta densidad de fronteras de grano (NW) que aquellas sin fronteras de grano (MW) en el rango de temperatura estudiado (como puede verse en la Figura 5.3), es decir, la concentración de vacantes aumenta al incrementarse la densidad de fronteras de grano. Esto se debe a que la ausencia de fronteras de grano (como en las muestras MW) permite un mayor grado de aniquilación de vacantes con átomos intersticiales de wolframio durante y después de la irradiación. Por el contrario, en muestras con una mayor densidad de fronteras de grano (NW), los átomos intersticiales alcanzan estos defectos antes de poder interaccionar con las vacantes [183]. En el caso concreto de las muestras nanoestructuradas y respecto a la influencia de la temperatura, a temperaturas inferiores o iguales a 473 K, tanto la concentración de vacantes como su perfil de distribución en profundidad permanecen constantes para estas muestras, con elevada densidad de fronteras de grano (NW), al no ser posible el movimiento de vacantes en estas condiciones. Sin embargo, a 573 K tiene lugar una leve disminución de la concentración de vacantes, causada por la activación térmica del movimiento de las vacantes, por lo que algunas de ellas logran alcanzar las fronteras de grano. En lo referente a las muestras sin fronteras de grano (MW), la concentración de vacantes permanece prácticamente constante en el rango de temperaturas estudiado.

Respecto a los resultados obtenidos en las medidas del perfil de hidrógeno en profundidad, la buena correlación existente entre los datos experimentales y las

simulaciones OKMC en las muestras con elevada densidad de fronteras de grano (NW) demuestra que no se produce retención de hidrógeno en las fronteras de grano, sino que estas se comportan como canales preferenciales de difusión para el hidrógeno, ya que en las simulaciones computacionales se considera únicamente el hidrógeno retenido en el interior de los granos. De haberse comportado como sitios de atrapamiento para esta especie, la fracción de hidrógeno retenida en las muestras nanoestructuradas habría sido cercana al 100%, lo que está en claro desacuerdo con los resultados experimentales obtenidos. Al mismo tiempo, el hecho de que la fracción de hidrógeno retenida en las muestras con fronteras de grano (NW y CGW) tratadas a temperaturas no superiores a 473 K sea próxima al 50%, mientras que para las muestras sin fronteras de grano (MW) ese valor supere el 90%, como puede verse en la Figura 5.3, sugiere que, a dicha temperatura, el hidrógeno sólo puede ser liberado de forma significativa a través de la fronteras de grano. Además, y teniendo en cuenta lo indicado en otros estudios por DFT en los que se concluye que la presencia de vacantes en las fronteras de grano contribuye a atrapar átomos de hidrógeno en estas posiciones al formar complejos HV de gran estabilidad [47], los resultados obtenidos muestran que en las condiciones experimentales ensayadas se estudian fronteras de grano libres de vacantes.

Por comparación de los resultados obtenidos entre muestras con diferente densidad de fronteras de grano (NW frente a CGW) puede determinarse que la retención de hidrógeno depende de la concentración de vacantes, aumentando la fracción de hidrógeno retenido al aumentar estas (y al aumentar también la densidad de fronteras de grano). Esto indica que en este tipo de muestras se establece una competición entre el atrapamiento de hidrógeno en las vacantes y una liberación del mismo a través de las fronteras de grano.

Tal y como puede apreciarse en las Figura 5.4(b), (c), (f) y (g), a temperaturas inferiores a 473 K en muestras con fronteras de grano (NW y CGW), existe cierta similitud entre el perfil de hidrógeno retenido y el perfil de implantación de hidrógeno calculado mediante SRIM, lo que revela que los átomos de hidrógeno se encuentran retenidos en regiones próximas a su lugar de implantación, principalmente debido a la elevada concentración de vacantes presentes. Sin embargo, cuando se considera la muestra sin fronteras de grano (MW, en Figura 5.4(j)-(l)), el valor máximo de hidrógeno retenido se encuentra notablemente desplazado hacia regiones más superficiales con respecto al máximo mostrado por el perfil de implantación. La razón de esta diferencia reside en la baja concentración de vacantes presentes en la región de implantación debido a la aniquilación de las vacantes generadas durante la irradiación al impedirse la aniquilación de átomos intersticiales en fronteras de grano. Esta ausencia de vacantes, ligada a la ausencia de fronteras de grano, obliga a los átomos de hidrógeno a difundir a lo largo del material hasta terminar alcanzando una región con mayor concentración de vacantes disponibles, donde acaban siendo atrapados. A 573 K, la práctica totalidad del hidrógeno ha sido liberado de todas las muestras, independientemente de su

densidad de fronteras de grano, como puede verse en las Figura 5.4(d), (h) y (l). Sin embargo, los mecanismos involucrados en la migración de los átomos de hidrógeno son totalmente diferentes: en el caso de las muestras con fronteras de grano (NW y CGW), la mayor parte del hidrógeno escapa de la muestra difundiendo a través de las fronteras de grano, mientras que, en el caso de la muestra sin fronteras de grano (MW), el hidrógeno escapa a través de la superficie tras difundir a través del grano. Este último mecanismo puede confirmarse observando la Figura 5.4 (l), donde el perfil de hidrógeno retenido de la muestra MW573 presenta la forma característica de la solución unidimensional de la segunda ley de Fick de difusión.

Estos resultados corroboran los obtenidos por Roszell et al. [208]: estudiando muestras de wolframio nanoestructuradas, de grano grueso y monocristalinas, observaron que parte del hidrógeno retenido era desorbido a temperaturas próximas a 550 K. No obstante, también muestran cierto grado de discrepancia con el estudio realizado por Zhao *et al.* [182], en el que se empleaba una combinación de modelos de Monte Carlo (IM3D), DFT, dinámica molecular y dinámica de aglomerados (TRadMat), para estudiar la retención de hidrógeno, determinándose que a temperaturas de 873 K la mayor parte del hidrógeno implantado permanecía en muestras nanoestructuradas de tamaño de grano similar a las empleadas. También se encuentran discrepancias en los resultados reportados por Zhou et al. [53], que concluían que las fronteras de grano actuaban como sitios de atrapamiento para el hidrógeno. Si bien ya se ha comentado anteriormente que pequeñas diferencias en la temperatura de desorción pueden deberse a divergencias morfológicas y, particularmente, en el tamaño de grano, la principal razón de la existencia de disconformidades entre los resultados del estudio realizado y los datos de Zhao et al. radica en la localización del hidrógeno retenido, que Zhao et al. asocian a la propia frontera de grano, mientras que en el estudio presentado los resultados obtenidos indican que el hidrógeno retenido se encuentra atrapado en vacantes localizadas en el interior del grano.

En la Figura 5.5 y la Figura 5.6 queda patente que la presencia de fronteras de grano y la temperatura influyen notablemente en la acumulación de hidrógeno en vacantes. Los resultados mostrados en la Figura 5.5 evidencian que, para todas las muestras, independientemente de la densidad de fronteras de grano que presenten, la mayor parte del hidrógeno retenido se encuentra formando aglomerados con monovacantes (H_nV1, con n tomando valores de 1 a 5). Sólo en las muestras con elevada concentración de fronteras de grano y a temperaturas donde la movilidad de vacantes está permitida (NW573) cobran un papel importante los aglomerados de varias vacantes (H_nV_m, con m \ge 2), y únicamente en regiones con alta concentración de monovacantes antes de la etapa de recocido (entre los 150 y 600 nm de profundidad), tal y como puede verse en la Figura 5.6(c). Debido a la menor probabilidad de encuentro de monovacantes, este efecto no tiene lugar en muestras sin fronteras de grano en las mismas condiciones (MW573).

La Figura 5.6 permite realizar un análisis más detallado de la evolución de los aglomerados de hidrógeno y vacantes con la temperatura, pudiendo observarse una correlación clara entre la concentración de vacantes, la fracción de hidrógeno retenido y el estado de ocupación de las vacantes (es decir, el número de átomos de hidrógeno atrapados por cada vacante). Comenzando por la evolución de los diferentes aglomerados en función de la temperatura, en el caso de las muestras con elevada densidad de fronteras de grano (NW), como se muestra en la Figura 5.6(a), correspondiente a la muestra NW300, a 300 K el hidrógeno se encuentra retenido principalmente en aglomerados H₅V₁ y, en menor medida, H₄V₁, a profundidades superiores a 650 nm, debido esencialmente a que en dicha región hay un número limitado de vacantes disponibles para atrapar la gran cantidad de hidrógeno retenido (Figura 5.3), por lo que la mayor parte de las vacantes se ven obligadas a acomodar una cantidad relativamente alta de átomos de hidrógeno, 5. En zonas más superficiales, donde la concentración de vacantes es mayor, la fracción de hidrógeno retenido por vacante es inferior, por lo que el aglomerado H₁V₁ se vuelve dominante, seguido de H₂V₁ y H₃V₁.

Al aumentar la temperatura a 473 K, como se recoge en la Figura 5.6(b), se produce un incremento en la fracción de hidrógeno retenida en forma de H₁V₁, H₂V₁ y H₃V₁ como resultado de la desaparición de los aglomerados H₄V₁ y H₅V₁. Esto último se produce porque las energías de enlace del hidrógeno en los aglomerados H₄V₁ y H₅V₁ es lo suficientemente baja como para que la tasa de emisión de dicho átomo a 473 K sea alta [156]. Cuando estos átomos de hidrógeno son emitidos, son subsecuentemente atrapados por, o bien una monovacante vacía (H₀V₁), o bien un aglomerado con una fracción de ocupación inferior, dando lugar a H₁V₁ en el primer caso o, en el segundo, que tiene lugar en menor medida, H₂V₁. Alternativamente, los átomos emitidos desde estos conglomerados pueden alcanzar una frontera de grano a través de la cual difundir al exterior. A esta temperatura, el aglomerado dominante es H₂V₁ a profundidades superiores a 600 nm, seguido de H₃V₁, lo que demuestra que los átomos de hidrógeno atrapados en los aglomerados H₃V₁ también pueden ser emitidos, dando lugar a los aglomerados H₂V₁ ya mencionados. De no ser así, el clúster dominante sería H₃V₁, resultante de la emisión de hidrógeno por parte de los aglomerados H₄V₁ y H₅V₁. La presencia de aglomerados H₃V₁, no obstante, evidencia que la emisión de hidrógeno desde estos aglomerados no es lo suficientemente efectiva a 473 K como para romperlos a todos en 30 minutos.

En el caso de la muestra sometida a la máxima temperatura estudiada, 573 K (NW573), presentada en la Figura 5.6(c), el aumento de temperatura activa el movimiento de las vacantes, favoreciendo la formación de aglomerados de vacantes (H_nV_m), responsables del atrapamiento de la mayoría del hidrógeno retenido. Así, el recocido a 573 K conlleva la emisión de todo el hidrógeno retenido en monovacantes y el consiguiente llenado posterior de los aglomerados de vacantes recientemente formados. Sin embargo, no todo el hidrógeno emitido es atrapado por estos aglomerados, sino que, tal y como se

recoge en la Tabla 5.1, una importante fracción escapa de la muestra a través de las fronteras de grano. Esta justificación también se encuentra fundamente en los resultados del perfil de hidrógeno retenido, obtenido por simulación (Figura 5.4(d)), que muestra un pequeño pico a 500 nm de profundidad, prácticamente coincidente con la posición donde se localizan la mayor parte de los aglomerados de vacantes H_nV_m .

En lo que respecta a las muestras sin fronteras de grano (MW), el hidrógeno retenido a 300 K (MW300) se encuentra formando mayoritariamente H₅V₁, aunque también H₄V₁ en cantidades muy inferiores. Esto responde a dos causas principales: la mayor fracción de hidrógeno retenido y la menor densidad de vacantes.

Como puede verse en la Figura 5.6(e), cuando estas muestras se llevan a 473 K (MW473), la fracción de hidrógeno retenida como H₅V₁ disminuye, aumentando la concentración de aglomerados H₄V₁ y H₃V₁. Aunque la supervivencia de cierta cantidad de aglomerados H₅V₁ y H₄V₁ en estas condiciones pueda parecer incongruente teniendo en cuenta la discusión previa respecto a las tasas de emisión del hidrógeno de estos aglomerados, en este tipo de muestra sin fronteras de grano puede explicarse debido al reatrapamiento de hidrógeno por parte de los aglomerados H₄V₁ y H₃V₁, un fenómeno que predomina frente a la desorción de hidrógeno desde la superficie del material. De hecho, el desplazamiento del máximo de concentración de H₅V₁ a regiones más superficiales tras el calentamiento a 473 K responde a la emisión de átomos de hidrógeno desde aglomerados H₅V₁ localizados a profundidades inferiores a 300 nm, que se corresponde con la transición entre las regiones con vacantes vacías y vacantes ocupadas. Así, las vacantes en esta región comienzan a llenarse capturando átomos de hidrógeno y dando lugar a la formación de nuevos aglomerados de alta ocupación H₄V₁ y H₅V₁, mientras que, a profundidades mayores, los átomos de hidrógeno emitidos se encuentran lejos de la región con vacantes vacías disponibles, por lo que entran en un proceso cíclico de reatrapamiento y reemisión desde y hasta aglomerados H₃V₁. Debido a este proceso, los átomos de hidrógeno a profundidades superiores a 300 nm disponen de cierta libertad para, lentamente, desplazarse de una vacante a otra y, tras estar sometidos a 473 K durante 30 minutos, algunos de ellos logran alcanzar profundidades próximas a 300 nm, donde son atrapados por aglomerados H₀V₁ y H₁V₁. Una conclusión global que puede extraerse de la Figura 5.6(e) consiste en que, si bien un proceso de calentamiento a 473 K de 30 minutos de duración no es suficiente para reducir la concentración de hidrógeno de las muestras sin fronteras de grano de forma efectiva, un aumento en el tiempo de exposición a dicha temperatura permitiría prolongar la emisión de hidrógeno por parte de los aglomerados H3V1, H4V1 y H5V1 situados a profundidades mayores a 300 nm. Esto permitiría que, llegado cierto tiempo, las vacantes presentes en la región superficial comenzaran a estar ocupadas por 4 o 5 átomos de hidrógeno y, finalmente, el hidrógeno comenzaría a emitirse al exterior desde la superficie de la superficie de la muestra.

En la Figura 5.6(f) se muestra el resultado del tratamiento a máxima temperatura (573 K) de las muestras sin fronteras de grano (MW573), proceso que finaliza con la

totalidad del hidrógeno retenido en forma de H₁V₁ y H₂V₁ (en profundidades inferiores a 700 nm) y la desaparición de aglomerados de mayor tamaño (H₃V₁, H₄V₁ y H₅V₁). Esta diferencia se explica al considerar que, a la temperatura estudiada, la reconstitución de H₃V₁, H₄V₁ y H₅V₁ es poco probable debido a su energía de enlace, relativamente baja [183]. Por el contrario, los átomos de hidrógeno capturados que dan lugar a la formación de H₁V₁ y H₂V₁ no son reemitidos tan rápidamente, lo que, unido a la menor concentración de vacantes que presentan las muestras sin fronteras de grano, impide la proliferación de aglomerados de vacantes, H_nV_m, convirtiendo estos aglomerados en los sitios de atrapamiento de mayor estabilidad, como ocurre en las muestras con alta densidad de fronteras de grano (NW). Comparando los resultados respecto al perfil de hidrógeno retenido (Figura 5.4(c)) con el perfil de concentración de los aglomerados H₁V₁ y H₂V₁ (Figura 5.6(f)), se observa una fuerte correlación entre ellas, lo que indica que el hidrógeno difunde desde la región de implantación hacia la superficie de la muestra, desde donde es desorbido y emitido al exterior. Este proceso de difusión responde al llenado de las vacantes próximas a la superficie del material con 1 o 2 átomos de hidrógeno, provenientes de los aglomerados H5V1 durante los primeros minutos de calentamiento, y, a partir de ese momento, el resto de átomos de hidrógeno liberados por los aglomerados inestables no pueden ser atrapados de forma efectiva por las vacantes, por lo que alcanzan la superficie del material, escapando de la muestra. Estos resultados coinciden con los presentados por Fernández et al. [149], en los que se mostraba el estado de ocupación de los aglomerados H_nV_m en wolframio a distintas temperaturas mediante simulaciones de DFT y métodos estadísticos basándose en la teoría del estado de transición y termodinámica. Si bien en dicho estudio se hace referencia a la existencia de aglomerados H₆V₁ a 300 K, es importante tener en cuenta que la razón por la que en este estudio no se observan reside en su inestabilidad, no sobreviviendo al paso de 10 días a esa temperatura. De hecho, Valles et al. [183] reportaron la existencia de H_6V_1 e incluso aglomerados con un grado de ocupación mayor (H_nV_1 , $n \le 8$) exclusivamente en los instantes inmediatamente posteriores a la irradiación de la muestra.

5.6 Conclusiones.

Con el objetivo de estudiar la influencia de las fronteras de grano y la temperatura en la evolución del daño inducido por radiación y del comportamiento del hidrógeno en wolframio se llevó a cabo la implantación secuencial de carbono e hidrógeno, y posterior recocido a 473 K y 573 K (siendo esta última la temperatura a la cual se activa la movilidad de las vacantes y la mayor parte del hidrógeno implantado es liberado) de dos tipos diferentes de muestras de wolframio: wolframio nanoestructurado (NW) y wolframio comercial de grano grueso (CGW). Asimismo, se realizaron simulaciones OKMC empleando el código de acceso abierto MMonCa emulando las condiciones experimentales (irradiación con C y H, y posterior recocido) de wolframio nanoestructurado (NW) y wolframio monocristalino (MW) con la intención de obtener más información por comparación con los resultados experimentales.

Los resultados obtenidos en las simulaciones revelan que las fronteras de grano cumplen un papel fundamental en la concentración de vacantes producidas por radiación, observándose que un aumento en la densidad de estas fronteras genera un aumento en la concentración de vacantes en todo el rango de temperatura estudiado. Únicamente se observa cierta reducción en la concentración de vacantes en las muestras con elevada densidad de fronteras de grano (NW) por encima de 573 K, es decir, a temperaturas a las que está activada la migración de las vacantes.

La comparación de los resultados experimentales con las simulaciones de las muestras nanoestructuradas permite concluir que las fronteras de grano estudiadas se comportan como canales de difusión preferenciales para el hidrógeno en el rango de temperaturas estudiado, pudiendo atribuírseles una reducción de la fracción de hidrógeno retenido en la muestra de hasta el 50%. Este fenómeno cobra aún más importancia a temperaturas inferiores a 473 K, cuando las fronteras de grano parecen ser la única vía de liberación del hidrógeno de la muestra, mientras que a temperaturas superiores a 573 K también puede producirse la desorción de hidrógeno a través de la superficie del material, presentando este mecanismo una relevancia comparable a las fronteras de grano.

Los resultados experimentales confirman la hipótesis de que el hidrógeno retenido se encuentra confinado en vacantes localizadas en el interior de los granos del material. Esta acumulación de H en vacantes da lugar a la formación de aglomerados H_nV_m ($n \le 5, m \ge 1$), cuya ocupación se ve enormemente influenciada tanto por la presencia de fronteras de grano como por los procesos de calentamiento. Así, la mayoría del hidrógeno retenido se encuentra en monovacantes, formando aglomerados H_nV_1 ($n \le 5$), cambiando esta tendencia sólo en el caso de las muestras con mayor densidad de fronteras de grano (NW) a altas temperaturas (573 K) y dando lugar a una situación en que la mayor parte del hidrógeno se acumula en aglomerados de múltiples vacantes, H_nV_m ($m \ge 2$). Por el contrario, en muestras monocristalinas, la ausencia de bordes de grano provoca que el hidrógeno se acumule en aglomerados poco poblados (H_1V_1 y H_2V_1) a dicha temperatura.

Además, la correspondencia encontrada entre los resultados obtenidos para muestras nanoestructuradas mediante técnicas experimentales y simulación computacional con MMonCa permite afirmar que este código puede emplearse de forma satisfactoria para estudiar este tipo de irradiaciones y tratamientos en las condiciones analizadas.

Por tanto, se puede concluir que, gracias a la concordancia existente entre los resultados experimentales y las simulaciones de las muestras NW, y el estudio comparativo llevado a cabo empleando otros materiales de wolframio, puede afirmarse que los datos presentados apoyan firmemente la hipótesis planteada inicialmente, según la cual la nanoestructuración del wolframio favorece la retención de hidrógeno en la forma de vacantes poco ocupadas, lo que debería permitir desplazar el umbral de

daño en estos materiales a valores mayores, ampliando la ventana operacional para futuras aplicaciones.

En este Capítulo se analiza la influencia de los bordes de grano en el transporte de hidrógeno en wolframio por observación directa a través de experimentos de permeación, empleando simulaciones OKMC parametrizadas mediante resultados obtenidos con cálculos DFT para obtener un mayor grado de comprensión de los procesos involucrados. En el Capítulo anterior se analizó la influencia de la temperatura y la presencia de fronteras de grano en la evolución del daño causado por irradiación y el comportamiento del hidrógeno en wolframio, empleando para ello un modelo de frontera de grano excesivamente simplificado, en el que estas estructuras actúan como sumideros para todo tipo de defectos, eliminándolos de la simulación. Sin embargo, tal y como se introdujo en el Capítulo 4, el código MMonCa permite una gran flexibilidad, siendo posible la definición e implantación de modelos de intercara alternativos capaces de reflejar diferentes procesos físicos con diferentes grados de complejidad. Por ello, en este Capítulo se utilizó el modelo de intercara introducido en el Capítulo 4 con la intención de obtener una representación más fiel del papel jugado por las fronteras de grano en el transporte de hidrógeno, y de la influencia del grado de ocupación de las mismas, así como la temperatura, en el proceso.

Este trabajo fue desarrollado en colaboración con Roberto Iglesias y César González, que realizaron los cálculos de DFT pertinentes. Los resultados de este trabajo se expusieron en formato póster en el 14th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT) en septiembre de 2019 en la ciudad de Budapest.

6.1 Introducción.

Tal y como se ha comentado en el Capítulo anterior, aunque actualmente el wolframio sea considerado una de las alternativas más prometedoras para el diseño de materiales para futuras plantas de fusión nuclear, el daño producido por la irradiación y retención de especies ligeras sigue siendo un problema a solucionar [2,3,14,31,39,183,202,209]. Una de las opciones consideradas reside en la nanoestructuración de los materiales, que ya ha demostrado aumentar el umbral de resistencia al daño causado por irradiación gracias a la aparición de un comportamiento de autosanado muy relacionado con la densidad de GBs en el material bajo ciertas condiciones, entre las que pueden incluirse la temperatura e incluso la propia naturaleza de la GB considerada conectividad existente la red formada por las V la en mismas [44,49,51,53,62,63,65,66,181,184,210-213].

En este capítulo se analiza por observación directa la influencia de las GBs en el transporte de hidrógeno en wolframio mediante experimentos de permeación, empleando para ello el sistema presentado en el Capítulo 3. De forma complementaria, se realizaron una serie de simulaciones de OKMC con el código MMonCa, empleando una parametrización desarrollada a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos de DFT, con el fin de examinar con mayor detalle la fenomenología involucrada. Esta combinación de experimentos y simulaciones computacionales permite obtener evidencias claras del papel jugado por las GBs, tanto como zonas de atrapamiento de átomos de H, como de caminos de migración preferentes en los que se observa una difusión 2D incrementada, contribuyendo de forma significativa al flujo de permeación a través de wolframio nanoestructurado en el rango de temperaturas estudiado (desde 520 K hasta 705 K).

6.2 Materiales y métodos.

A continuación, se detallas los materiales empleados para la preparación y análisis de las muestras experimentales, así como de los protocolos y procedimientos seguidos para el diseño y ejecución de las simulaciones computacionales propuestas.

6.2.1 Preparación de la muestra.

Los recubrimientos de wolframio nanoestructurado (NW) fueron obtenidos mediante DC magnetron sputtering a partir de un blanco de wolframio comercial puro (99,95%), con ángulo de incidencia normal en un sustrato de Si(100) pulido por una de sus caras, dando lugar a muestras de fase α pura, orientados preferentemente a lo largo de la dirección cristalográfica α -(110), de un grosor aproximado de 2 µm, determinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La microestructura de las muestras se caracteriza por columnas de crecimiento perpendicular al substrato, presentando forma piramidal invertida (compatible con la zona T en el diagrama de morfología de Thorton [188]). El diámetro de la superficie recubierta es

aproximadamente de 100 nm. Una descripción más detallada concerniente al método de fabricación de los recubrimientos y de sus propiedades morfológicas y microestructurales puede encontrarse en la referencia [189]. Para la realización de los experimentos de permeación, los recubrimientos fueron crecidos en sustratos de Ni (99,95% puro) suministrados por Goodfellow (www.goodfellow.com) en forma de lámina de 100 μ m de espesor. Para poder interpretar correctamente el efecto del recubrimiento en el transporte de hidrógeno se realizaron a su vez análisis de permeación de un sustrato de Ni son recubrimiento.

6.2.2 Medidas de permeación.

Los experimentos de permeación se basan en la determinación del flujo de hidrógeno que atraviesa una muestra, que actúa como una membrana de separación entre una zona sometida a alta presión y una zona que se encuentra a alto vacío donde se encuentran los sensores de detección. Este proceso está dividido en una serie de etapas que se recogen en el Capítulo 3 y, de forma esquemática, en la Figura 3.1. Las diferentes ecuaciones necesarias para el tratamiento matemático de estos procesos se recogen en el Capítulo 3 y se especificará su uso según corresponda.

Se realizaron medidas de permeación a diferentes temperaturas en el rango de 520 K y 705 K para poder determinar la permeabilidad de la muestra de acuerdo con la Ecuación (3.7). Para cada una de dichas temperaturas se llevaron a cabo un mínimo de cinco medidas experimentales a presiones de gas decrecientes, desde 10⁶ Pa hasta 10^5 Pa, con el objetivo de confirmar que el exponente *n* en la Ecuación (3.6) tomaba el valor de 1/2, indicando que mecanismo limitante de la permeación era la difusión de los átomos del gas a través de la muestra y que, por tanto, el proceso tenía lugar en un régimen en el que las ecuaciones planteadas tenían validez. Para evitar imprecisiones en la medida debidas a la desorción de hidrógeno por parte del sistema de permeación, la cámara de la muestra y los conductos circundantes se calentaron por encima de la temperatura de medida máxima durante al menos 24 horas entre medidas consecutivas. En la Figura 6.1 se recoge como ejemplo de los experimentos de permeación realizados el análisis a 520 K. El protocolo seguido para la realización de estos experimentos consistía en el calentamiento de la muestra a la temperatura objetivo en condiciones de alto vacío (aproximadamente 10⁻⁶ Pa) durante varias horas para reducir la señal de fondo, tras lo cual se exponía a la presión de análisis máxima (próxima a 777,6 kPa en este caso). Debido a las relativamente bajas temperaturas estudiadas, el tiempo requerido hasta lograr la estabilización del flujo de permeación es elevado (en ocasiones de varios días). Una vez se alcanzaba un valor estable, la presión se disminuía a los valores indicados y se registraba el valor de flujo de permeación alcanzado en cada uno de los casos.



Figura 6.1. Flujo de permeación de hidrogeno obtenido a 520 K para una muestra compuesta por un sustrato de Ni recubierto por una capa de W nanoestructurado. La estabilización del flujo requirió varios días a la presión máxima, tras lo cual la presión se disminuyó de forma secuencial a los valores indicados, registrándose los flujos de permeación alcanzados.

6.2.3 Simulaciones DFT.

Las simulaciones de DFT se realizaron en colaboración con el Dr. Roberto Iglesias y el Dr. César González, empleando el código VASP [214-216], aplicando en todas ellas la aproximación desarrollada por Perdew. Burke y Ernzerhof (PBE) [217] para los pseudopotenciales del funcional de intercambio y correlación, así como del método del Proyector de Onda Aumentada [218] proporcionados por el código. Se fijó una energía umbral de 400 eV para los planos de onda y los procesos de relajación de las estructuras se mantuvieron hasta alcanzar diferencias de energía inferiores a 0,0001 eV y fuerzas inferiores a 0,025 eV/Å. Los átomos de W se modelaron empleando seis electrones de valencia (cuatro 4d y dos 5s) y, en el caso del H, un único electrón en el orbital 1s. Siguiendo estas condiciones, el parámetro de red obtenido para la estructura de W (bcc) fue 3,172 Å, de acuerdo con el valor experimental a temperatura ambiente de 3,165 Å [219]. La celda cúbica de 1x1x1 se repitió cinco veces a lo largo de los tres ejes de las direcciones cartesianas, formando así una supercelda de 5x5x5 (250 átomos), donde se crearon todos los defectos incluidos en la parametrización. La primera zona de Brillouin fue analizada mediante k-divisiones de 2x2x2 siguiendo la metodología de Monkhorst-Pack [220]. Los resultados referentes a la parametrización previa de defectos han sido utilizados y publicados con anterioridad [183].

Por otro lado, la GB fue modelada como un bloque formado por seis capas de una superficie W <110> unida a seis capas adicionales de una superficie de W <112> (con un total de 288 + 168 = 456 átomos). Esta selección concreta de superficies se tomó en base a medidas experimentales. La intercara se formó tras el alineamiento de las direcciones (-111) de ambas superficies [47]. Esta celda unidad se repitió cuatro veces

a lo largo de esta dirección y se definió la celda unidad completa cuando la discordancia existente entre ambas superficies fue inferior a 1% en la dirección perpendicular. Debido a la diferencia en la longitud de los vectores de la estructura, el k-espacio se analizó de forma asimétrica mediante una k-división 2x4. Las últimas capas atómicas de cada superficie fueron fijadas para simular un comportamiento similar al del W masivo, mientras que a las capas restantes se les permitió moverse durante la relajación. Se incluyó un vacío de 12 Å en los cálculos para evitar interacciones ficticias entre las imágenes de las superficies. Una descripción más detallada referente al proceso de diseño y construcción de la intercara puede encontrarse en [47].

6.2.4 Simulaciones OKMC.

Las simulaciones OKMC se realizaron con el código MMonCa [39,113,183]. La parametrización empleada es similar a la mostrada en el Capítulo 5, con excepción de una serie de modificaciones incluidas con el objetivo de considerar el acceso por parte de los átomos de H a la GB y su migración a lo largo de la misma, en base a los resultados obtenidos en los cálculos de DFT, que arrojaron un valor menor para la migración a lo largo de las GBs que a lo largo del grano (0,12 eV y 0,205 eV, respectivamente) [183], lo que implica un incremento en la movilidad de los átomos de H a lo largo de las GBs. En la Figura 6.2 se muestra un esquema simplificado del diagrama de energía empleado en las simulaciones. Es importante remarcar que en este estudio la migración a lo largo del grano se considera 3D, mientras que la migración a lo largo de las GBs se considera 2D. Además, la energía de enlace de un átomo de H a una GB vacía es de 1,05 eV, lo que implica que, para niveles de ocupación bajos y en el rango de temperaturas de trabajo, los átomos de H se encuentran atrapados en las GBs. En el esquema simplificado que se ha desarrollado se emplea el valor de energía de enlace mencionado en lugar de un valor ligado al nivel de ocupación de la GB. Sin embargo, se analizó la influencia de la densidad de ocupación modificando el valor de densidad de ocupación máximo permitido desde un valor de 0,5 a 6,25 H/nm². Por tanto, y a diferencia de lo planteado en el Capítulo 5, las GBs no se consideran sumideros perfectos para los átomos de H, sino que, por el contrario, la incorporación de hidrógeno desde el grano a la GB sólo es posible si existen posiciones disponibles. De esta manera, el efecto de la ocupación de la GB se trata como un modelo simple capaz de arrojar información referente a la relación existente entre la densidad de ocupación máxima y la permeabilidad efectiva.



Figura 6.2. Diagrama de energía de un átomo de H en una muestra de wolframio nanoestructurado donde se muestran las energías de migración en dirección transversal a una frontera de grano y a través de la misma, así como la energía de enlace a la frontera de grano.

Con el objetivo de analizar la influencia de la densidad de GBs en la permeabilidad, se diseñaron cajas de simulación de diferentes dimensiones, es decir, diferentes espesores y tamaños de grano (dimensiones laterales). Los espesores seleccionados fueron d = 50, 100, y 200 nm; y las dimensiones laterales $L^2 = 50x50$, 100x100, y 150x150 nm. Las cuatro dimensiones laterales se definieron como GBs en términos de energías y mecanismos de migración.

Las simulaciones computacionales de permeación se realizaron siguiendo dos métodos diferentes: el primero de ellos consiste en mantener constante la concentración de H en la superficie de la caja de simulación, mientras que el segundo se basa en mantener constante el flujo que atraviesa la caja de simulación. El primero de los métodos resulta más atractivo e intuitivo, ya que es un procedimiento similar a los experimentos realizados en el estudio de difusión en materiales, como los ensayos de permeación efectuados. Sin embargo, este método requiere cuantificar el número de átomos de H en la región superficial e incorporar los faltantes, además de presentar una serie de inconvenientes, entre los que destaca la necesidad de definir las dimensiones de dicha "región superficial" lo que no resulta trivial; y las pequeñas dimensiones de las cajas de simulación diseñadas, que dan lugar a la aparición de inexactitudes estadísticas a la hora de cuantificar y reemplazar los átomos de H. En lo que respecta al segundo método, el procedimiento consiste en la inserción de un número concreto de átomos de hidrógeno cada número específico de etapas de simulación. De esta manera es posible reproducir el estado estacionario de permeación una vez es alcanzado (que es, de hecho, el objetivo final de estas simulaciones) evitando las fluctuaciones de origen estadístico originadas por el movimiento aleatorio de entrada y salida de átomos de la región superficial que impone el primer método. Debido a esto, y aunque en el trabajo que se recoge en este Capítulo se han empleado ambos métodos, la mayor parte de los resultados mostrados han sido obtenidos con el segundo de ellos. Aunque su uso impide describir el incremento de concentración previo a alcanzar el régimen de estado estacionario, este fenómeno queda fuera del enfoque de este trabajo, ya que para una descripción correcta se requeriría de un modelo mucho más sofisticado que incluyera

los procesos de absorción de las moléculas de gas en la superficie y la disociación de las mismas. Sin un modelo de superficie capaz de alcanzar tal grado de detalle, es necesario acudir a valores de solubilidad publicados en literatura para lograr una estimación de la presión externa, en equilibrio con una cierta concentración superficial (en el estado estacionario durante un experimento de permeación en el que el transporte se encuentra limitado por difusión).

6.3 Resultados y discusión.

En esta Sección se muestran de forma conjunta los resultados obtenidos en las medidas experimentales, así como en las simulaciones computacionales, acompañados de una discusión sobre los mismos.

6.3.1 Medidas de permeación.

En la Sección anterior se mostraba, en la Figura 6.1, un ejemplo de los resultados obtenidos, en términos de flujo de permeación, del análisis de las muestras de recubrimientos de NW sobre un sustrato de Ni a 520 K. Como se mencionaba en dicha sección, se realizaron experimentos similares a diferentes temperaturas y valores de presión de hidrógeno para evaluar la dependencia del flujo de permeación en estado estacionario respecto a estas variables. En la Figura 6.3 se resumen los resultados obtenidos en los experimentos en función de la raíz cuadrada de la presión.



Figura 6.3. Flujos de permeación en estado estacionario a través de una muestra de wolframio nanoestructurado crecido sobre un sustrato de níquel en función de la raíz cuadrada de la presión para las temperaturas indicadas. Las líneas continuas se obtuvieron mediante ajuste de mínimos cuadrados, obteniendo una bondad del ajuste, en términos del coeficiente R², superior a 0,999 en todos los casos.

Para obtener información sobre la permeabilidad de los recubrimientos de NW es necesario obtener el flujo de permeación en estado estacionario de muestras de Ni sin recubrimiento, tal y como se muestra en la Ecuación (3.8). En lugar de acudir a valores bibliográficos, se realizaron experimentos similares a los mostrados en la Figura 6.3 con las muestras sin recubrimiento. Aplicando la Ecuación (3.6) e imponiendo un valor del exponente n = 1/2 pudo obtenerse el valor de permeabilidad del Ni para cada temperatura. Asumiendo un comportamiento tipo Arrhenius, como el indicado en la Ecuación (3.7), se obtuvo la siguiente expresión:

$$\varphi_{\rm Ni} = 3,43 \times 10^{17} \ \frac{\rm H_2}{\rm m \times s \times Pa^{1/2}} \exp \frac{-0,579 \ \rm eV}{k_B T},$$
(6.1)

que concuerda con los valores encontrados en literatura [221,222]. Conociendo la permeabilidad del sustrato, y acudiendo a la Ecuación (3.8), puede obtenerse la relación de flujos $\frac{J_{sustrato}}{J_{multicapa}}$, también conocido como PRF [95], con un valor próximo a 4 en todas las temperaturas. Despejando en la Ecuación (3.8) puede determinarse el valor de permeabilidad de los recubrimientos de NW a cada una de las temperaturas, recogido junto a diversos valores bibliográficos en la Figura 6.4.



Figura 6.4. Permeabilidad de hidrógeno en W obtenida a partir de las muestras analizadas en los experimentos indicado, y comparadas con los valores obtenidos por Frauenfelder [223], Zakharov[224], Esteban *et al.* [103] y Zhao *et al.* [225]. Las líneas continuas representan ajustes a los datos experimentales obtenidos a partir de muestras con diferentes microestructuras. En el caso de Esteban *et al.* [103], la línea continua se corresponde con la permeabilidad de wolframio masivo, tal y como se estima a partir de sus resultados tras considerar el efecto de las trampas.
Asumiendo de nuevo el comportamiento tipo Arrhenius de la Ecuación (3.7), se obtuvo la siguiente expresión para la permeabilidad de las capas de NW (representada como la línea de ajuste en la Figura 6.4):

$$\varphi_{\rm NW} = 1.74 \times 10^{15} \, \frac{\rm H_2}{\rm m \times s \times Pa^{1/2}} \exp \frac{-0.569 \, \rm eV}{k_B T}.$$
 (6.2)

Junto a los resultados de este trabajo, la Figura 6.4 también muestra los resultados obtenidos por Frauenfelder [223], Zakharov [224], Esteban et al. [103] y Zhao et al. [225]. Los resultados representados en la figura se corresponden con muestras con diferente microestructura y nivel de defectos, por lo que los valores de permeabilidad mostrados son, en realidad, permeabilidades efectivas, afectadas por los detalles específicos de cada muestra estudiada. De hecho, la estimación del valor de permeabilidad de una muestra ideal no es un proceso sencillo, especialmente a temperaturas bajas, dado que existen un sinnúmero de efectos que pueden intervenir en una muestra que contenga defectos puntuales, dislocaciones y fronteras de grano [99]. No obstante, es un resultado relevante que los recubrimientos analizados posean unos valores de permeabilidad notablemente superiores a los valores de permeabilidad reportados en el resto de casos experimentales correspondientes a muestras de mayor tamaño de grano. Únicamente a elevadas temperaturas, una extrapolación de los resultados obtenidos en este trabajo parece coincidir con los resultados experimentales de Frauenfelder [223]. Esto concuerda con el hecho de que, a temperaturas elevadas se hace posible la emisión de átomos de H desde las GBs, suprimiendo el canal de migración preferencial para el H que estas suponen. Por el contrario, a temperaturas bajas, los átomos de H no pueden escapar de las GBs debido a la elevada energía de enlace (1,05 eV de acuerdo a los resultados de DFT obtenidos), por lo que en este régimen las GBs juegan un papel crucial en el transporte y la permeación de H. Los resultados arrojados por los cálculos de DFT, así como las observaciones indirectas referentes al transporte de H en NW apoyan firmemente la idea de que la presencia de GBs orientadas de forma perpendicular a la superficie de la muestra supone una mejora significativa en la migración de átomos de H hacia la superficie [39,183], desde la que puede escapar en forma molecular (H₂) tras un proceso de recombinación. La observación directa del transporte de hidrógeno obtenida mediante los experimentos de permeación realizados en este estudio refuerza este argumento. Además, en un trabajo reciente de Zhao et al. [225] se muestran unos resultados de permeación (línea verde en la Figura 6.4) en muestras de W microestructurado con granos elongados orientados perpendicularmente respecto a la superficie, donde también se refuerza el papel de las GBs como agentes favorecedores del proceso de permeación.

6.3.2 Simulaciones DFT.

Los cálculos de DFT permitieron determinar el valor de la energía de ligadura correspondiente a la posición más estable en la intercara (100)/(112) para un único

átomo de H en una intercara por lo demás vacía, a saber, 1,05 eV, de acuerdo con los valores reportados por otros autores [40,149,150,156–158]. También se pudo estimar la energía de migración del H a lo largo de la dirección <111>, a saber, 0,12 eV, inferior a la energía de migración correspondiente a través del W masivo (0,205 eV). Además, con el objetivo de entender cómo tiene lugar la ocupación de la GB, se trató de llenar completamente la intercara con átomos de H, como se muestra en la Figura 6.5. Lograron introducirse 39 H/nm² en la intercara diseñada. Esto da lugar a un importante cambio en el diagrama de energía y la migración de un cierto número de átomos a posiciones de primeros y segundos vecinos. De manera efectiva, esto indica una reducción en la energía de ligadura del H a la GB. Se trata de cálculos con el método de DFT clásica, en los que el proceso tiene lugar a 0 K. A temperaturas superiores no se espera ni mucho menos poder alcanzar un nivel de ocupación tan elevado, ya que, a medida que aumenta la cantidad de H que van ocupando la intercara, la energía de ligadura del H va disminuyendo hasta el punto que, a cierta temperatura, el proceso de reemisión domina sobre el de incorporación a la GB.



Figura 6.5. Representación de los resultados de DFT referentes al llenado de la intercara de W (esferas grises) con átomos de H (esferas blancas). A bajas temperaturas logran insertarse 61 H.

Estos valores confirman, en primer lugar, la capacidad de las GBs para atrapar H a las temperaturas analizadas, impidiendo el retorno de estos átomos al interior del cristal, viéndose obligados a migrar a través de las GBs, donde la barrera energética a superar es inferior a la encontrada en el interior del cristal. Es importante recalcar que el valor encontrado para la energía de enlace (1,05 eV) hace referencia a una GB vacía, que puede variar en función del nivel de ocupación de la misma. Sin embargo, de cara al modelo planteado en secciones anteriores, y desarrollado más adelante, el valor propuesto de 1,05 eV es suficiente para asumir que las GBs se comportan como trampas para H, impidiendo su reemisión al interior del grano.

6.3.3 Simulaciones OKMC.

Las simulaciones OKMC se llevaron a cabo con el objetivo de entender el efecto de las GBs en el transporte de hidrógeno a lo largo de las muestras de NW. En lugar de pretender alcanzar un ajuste cuantitativo a los datos experimentales, este estudio busca obtener una explicación de los procesos de transporte involucrados. Tal y como se discutió en la Sección 6.2, el modelo de GB simplificado que se empleó no considera una energía de enlace a la GB variable y dependiente de la ocupación de la GB, si bien se fijaron diferentes valores de densidad de ocupación para estudiar su influencia. No se tuvieron en cuenta efectos superficiales, por el contrario, se procedió a introducir hidrógeno en la región superficial de las cajas de simulación siguiendo dos procedimientos diferentes, bien manteniendo la concentración constante, o el flujo constante, tal y como se introdujo en la Sección 6.2. Debido a los largos tiempos y costes computacionales implicados, no fue posible realizar las simulaciones planteadas en cajas de las dimensiones experimentales (2 μm de espesor). Sin embargo, este hecho en sí no supone un inconveniente insuperable, dado que puede realizarse una validación de los resultados experimentales a partir de los resultados alcanzados con las simulaciones OKMC si se calcula permeabilidad de estas últimas a partir de la Ecuación (3.5), asumiendo que es posible relacionar la concentración en la región superficial de las simulaciones con una presión externa en equilibrio. Para ello es necesario conocer la solubilidad del hidrógeno en wolframio, un valor que, lamentablemente, no está bien establecido a día de hoy, especialmente a bajas temperaturas, un régimen en el que diferentes trampas juegan un papel muy importante [99]. Dado que en el estudio llevado a cabo por Esteban *et al.* se tienen en cuenta trampas a temperaturas similares a las analizadas en este trabajo, se seleccionó la solubilidad propuesta en dicho estudio [103]. Los valores de permeabilidad calculados se muestran en la Figura 6.6.



Figura 6.6. Comparación de los valores de permeabilidad obtenidos en los experimentos y mediante simulaciones OKMC empleando cajas de simulación de las dimensiones indicadas (en nm³) y un máximo de ocupación de la frontera de grano de 6,25 H/nm². En las simulaciones se mantuvo constante la concentración en la región más próxima a la superficie (0,4 nm de profundidad). La línea continua corresponde al ajusto a los datos experimentales, mientras que la línea discontinua fue obtenida mediante simulaciones OKMC para una muestra de wolframio sin fronteras de grano (monocristalina).

Así, empleando la solubilidad propuesta por Esteban et al., la presión de equilibrio requerida para mantener una concentración constante de 5,6 H/nm³ varía de 0,1 a 1 GPa dependiendo de la temperatura. Estas presiones son considerablemente superiores a las experimentales, lo que supone una ventaja para evitar las fluctuaciones estadísticas relacionadas con el empleo de bajas concentraciones de H alcanzadas en las simulaciones realizadas. Si bien es cierto que, a presiones tan elevadas, se esperaría encontrar efectos adicionales como la aparición de tensiones y campos de estrés en el material, así como la pérdida de comportamiento como gas ideal por parte del hidrógeno, situaciones que afectarían enormemente a parámetros cruciales como la solubilidad o la permeabilidad, al no considerarse dichos efectos en el modelo OKMC, los resultados obtenidos a altas presiones pueden extrapolarse a un régimen de presiones inferiores con la ventaja añadida de reducir los artefactos estadísticos mencionados. La concordancia encontrada entre los resultados experimentales y las simulaciones computacionales en la totalidad del rango de temperaturas estudiado para las cajas con dimensiones laterales similares a las de las muestras experimentales $(L^2 = 150 \times 150 \text{ nm}^2)$ y un espesor suficientemente elevado (d = 100 - 200 nm) en las simulaciones con una ocupación máxima de la GB de 6,25 H/nm² es notable. De acuerdo con la figura, la curva de permeabilidad experimenta cambios significativos cuando d se incrementa de 50 nm a 100 nm, si bien la variación es marcadamente inferior al comparar los resultados para valores de d = 100 nm y d = 200 nm. Incrementos mayores del espesor de la caja de simulación probablemente sigan la misma tendencia, permitiendo extraer conclusiones útiles con cajas de simulación menores que aquellas empleadas en las medidas experimentales. Por tanto, y a pesar de las simplificaciones

realizadas en el modelo propuesto, los valores de permeabilidad obtenidos mediante simulaciones OKMC son capaces de reproducir con bastante exactitud los valores experimentales, lo que sustenta la discusión referente al transporte de hidrógeno.

Con afán comparativo, se realizaron simulaciones similares con muestras sin GBs (monocristalinas), que se incluyen en la Figura 6.6 (línea discontinua), obteniéndose un valor de permeabilidad ostensiblemente inferior al logrado en los casos de NW. De nuevo, el incremento experimentado gracias a la elevada densidad de GBs es muy evidente. Es necesario comentar que las permeabilidades mostradas en la Figura 6.6 son permeabilidades efectivas, es decir, una fracción del flujo de permeación de hidrógeno difunde a través de las GBs siguiendo un proceso de difusión 2D y, el resto, discurre siguiendo una difusión 3D normal a través del grano de W. Las simulaciones OKMC pueden extraer la fracción del flujo de hidrógeno que discurre por las GBs (J_{GB}/J) una vez se alcanza el estado estacionario. La **¡Error! No se encuentra el origen de la r eferencia.** contiene el valor de esta fracción del flujo a 705 K en función de la relación existente entre las dimensiones laterales y el espesor de la caja de simulación empleada (L/d) para cajas de diferentes dimensiones y para los valores de máxima densidad de ocupación en GB indicadas.



Figura 6.7. Fracción del flujo de hidrógeno que discurre por las GBs en condiciones de estado estacionario en función de la relación de las dimensiones laterales y el espesor de la caja de simulación. Los resultados mostrados se obtuvieron mediante simulaciones OKMC en las cajas de simulación indicadas a 705 K manteniendo un flujo constante de 10²³ H₂ m⁻² s⁻¹. El valor de máxima densidad de ocupación de la GB se modificó desde 0,25 hasta 4 H/nm² (ver leyenda).

El papel desempeñado por las densidades de ocupación máximas queda claramente expuesto: si el número de sitios accesibles para los átomos de H se encuentra limitado, el flujo a través de las GBs se ve reducido respecto al mismo caso con un número de sitios accesibles mayor. Es interesante descubrir que, en un primer momento, la relación L/d determina el valor J_{GB}/J , incluso para cajas de simulación de diferentes

dimensiones, como para L/d = 0.5 y L/d = 1.0 (nótense los símbolos superpuestos en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). La fracción de flujo que d iscurre a través de GBs aumenta al disminuir L/d. Para $L/d \leq 1.5$; J_{GB}/J tiende a saturar a valores próximos a 1, lo que explica por qué en la **¡Error! No se encuentra el o rigen de la referencia.** las curvas de permeabilidad no varían en exceso cuando se aumenta d por encima de 100 nm.

Además de la dependencia existente entre J_{GB}/J y L/d, el área lateral (área de GB) también juega un papel importante: si el espesor de la caja de simulación es superior a las dimensiones laterales de la misma, el hidrógeno alcanzará fácilmente la GB, siendo atrapado y difundiendo a través de la misma Por tanto, la fracción de flujo a través de GBs en estas condiciones tenderá a la unidad. Por el contrario, si las dimensiones laterales de la caja de simulación son mayores que el espesor, el hidrógeno difundirá gran parte del recorrido a través del grano antes de ser atrapado en las GBs. No obstante, la probabilidad de que el hidrógeno sea atrapado en las GBs y difunda a través de ellas siguiendo la migración 2D no es despreciable. Por ejemplo, para una caja de dimensiones 50x150x150 nm³ (L/d = 3,0), la fracción de flujo $J_{GB}/J = 0,6 - 0,7$, lo que indica que el hidrógeno puede, en efecto, alcanzar las GBs y abandonar la muestra por las mismas incluso en casos con relación L/d elevada. Si se toman los casos de dimensiones L^2 = 150x150 nm², el flujo a través de GBs toma valores superiores a los esperados para relaciones L/d de 0,75 y 1,5. Por tanto, se puede afirmar que al aumentar la superficie de GBs se incrementa el valor que puede tomar la fracción J_{GB}/J , debido al mayor número de sitios disponibles para los átomos de H en estas regiones.

Las simulaciones OKMC también permiten obtener los perfiles de concentración de hidrógeno en cualquiera de las cajas de simulación diseñadas, y distinguir así dónde se encuentra el hidrógeno, bien en el interior del grano, bien en las GBs. La ¡Error! No se e ncuentra el origen de la referencia. contiene los perfiles de concentración de hidrógeno atómico de una serie de casos ilustrativos para facilitar la comprensión del efecto de las GBs en el transporte de hidrógeno. En las columnas A, B y C se muestran casos de granos columnares estrechos ($L^2 = 5x50 \text{ nm}^2$). El parámetro que se mantiene constante es el flujo de hidrógeno, por lo que el estado estacionario se alcanza en cada caso con distintas concentraciones superficiales. En estas columnas se observa claramente que el gradiente de la concentración total es menos pronunciado a medida que se aumenta el espesor de la caja de simulación. A partir de la Ecuación (3.6) puede deducirse que la permeabilidad toma valores mayores al incrementarse el espesor, de forma similar a lo observado en la Figura 6.6. La razón de este efecto reside en la presencia de GBs: en todos los casos la fracción de H atrapada en las GBs aumenta al incrementarse el espesor de la caja. Debido a que, según los resultados de DFT, la energía de migración a través de GB (0,12 eV) sea menor que a través del interior del grano (0,205 eV), el incremento de la concentración de H en las GBs conlleva al incremento en la permeación efectiva observado experimentalmente. Es interesante

comprobar que la concentración superficial aumenta básicamente por atrapamiento y acumulación de un mayor número de átomos de H en las GBs (curvas rojas).



Figura 6.8. Perfiles de concentración de hidrógeno atómico (en el interior del grano, en las fronteras de grano y en total) en estado estacionario obtenidos mediante las simulaciones OKMC. El flujo de hidrógeno entrante se mantuvo constante a un valor de 10^{23} H₂ m⁻² s⁻¹. Las dimensiones de las cajas de simulación, temperaturas y densidades de ocupación máximas (en H/nm²) se indican en la figura.

La comparativa de las columnas A y B muestra el efecto de modificar la densidad de ocupación máxima de las GBs desde 1 a 4 H/nm². En todos los casos, pero en especial en los más relevantes (cajas de simulación de 200 nm de espesor), los perfiles de concentración muestran concentraciones mayores al aumentar la densidad de ocupación máxima permitida. Es importante resaltar que las concentraciones superficiales en la GB en esos casos están lejos de sus valores máximos (0,08 H/nm³ y 0,32 H/nm³ para valores de densidad de ocupación máxima de 1 y 4 H/nm², respectivamente), por lo que puede descartarse la saturación de los mismos. En cualquier caso, resulta obvio que incrementar la disponibilidad de sitios en los que acomodar átomos de H en la GB contribuye significativamente a incrementar la concentración superficial

Si se comparan las columnas B y C es posible analizar con mayor detalle el efecto de la temperatura. Una reducción desde 705 K (columna B) a 615 K (columna C) conlleva una reducción en la solubilidad, lo que unido a que se mantiene el flujo de H impuesto en ambos casos, implica un aumento en la presión externa, por lo que el perfil de concentración ha de ascender consecuentemente. En otras palabras, la reducción de la temperatura bajo las mismas condiciones de flujo exige un aumento de la presión externa. Por tanto, y volviendo a la Ecuación (3.6), resulta obvio que la permeación disminuye al descender la temperatura, como se mostraba en la Ecuación (3.7).

Los casos previos, obtenidos con cajas de simulación estrechas ($L^2 = 50x50 \text{ nm}^2$) y relaciones de dimensiones laterales y espesores $L/d \leq 1,0$ son ejemplos de permeación dominada por GBs $(J_{GB}/J \sim 1)$. La columna D muestra el efecto de incrementar las dimensiones laterales de la caja de simulación (equivalente a analizar granos columnares de mayor grosor) de $L^2 = 100 \times 100 \text{ nm}^2 \text{ y}$ $L^2 = 150 \times 150 \text{ nm}^2$. A medida que aumentan las dimensiones laterales (mayor relación L/d), la probabilidad de alcanzar las GBs disminuye, por lo que la fracción de H atrapada en las GBs disminuye hasta el punto en que en el panel D3 la migración de H a través de la caja tiene lugar principalmente mediante difusión 3D a través del grano. Resulta relevante mencionar que la fracción de flujo de permeación que atraviesa la muestra a través de las GBs (J_{GB}/J) mostrado en la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. ha sido e stimado a partir del flujo que escapa de la muestra en la superficie final desde las GBs (J_{GB}) al alcanzarse el estado estacionario, si bien esta fracción no tiene en cuenta cómo tiene lugar el transporte del hidrógeno a lo largo de la muestra, lo que puede llevar a interpretaciones erróneas si no se considera cuidadosamente. En la ¡Error! No se e ncuentra el origen de la referencia. se mostraba que, para una caja de simulación de dimensiones 50x150x150 nm³ (L/d = 3,0), la fracción de flujo que atravesaba las GBs tomaba valores de 0,6 – 0,7, lo que puede malinterpretarse como que el transporte de átomos de H ocurre principalmente a lo largo de la GB. Sin embargo, tal y como acaba de discutirse acudiendo al panel D3 de la Figura 6.8, la principal contribución al transporte de H tiene lugar en forma de migración 3D a través del interior del grano. Esto se debe a que, a pesar de que la probabilidad de atrapamiento de átomos de H en las GBs es alta, esta tiene lugar principalmente en las regiones más próximas a la superficie de salida de la muestra, una vez los átomos de hidrógeno han migrado a través del grano. En este tipo de muestras, con una relación L/d elevada, los átomos de difunden a lo largo del interior del grano antes de alcanzar una GB (ya que el espesor de la caja de simulación supone una distancia menor que la existente entre superficies laterales), aunque los átomos de H que sean capaces de alcanzar una GB serán, por tanto, atrapados, y contribuirán a la fracción del flujo de permeación de H que discurre a través de las GBs en lugar de a través del interior del grano. El hecho de que, para la muestra de dimensiones 50x150x150 nm³ (un buen ejemplo de muestra con relación L/d elevada) el proceso de permeación transcurra principalmente a lo largo de los granos explica por qué, en la Figura 6.6, su valor de permeabilidad se aproxime a los valores correspondientes a la permeabilidad de muestras sin GBs (línea discontinua): el reducido espesor de esta muestra favorece la difusión a lo largo del grano hasta la superficie de salida, y únicamente una pequeña cantidad de átomos de H (aquellos más próximos a las superficies laterales) lograrán acceder a las GBs y difundir a lo largo de las mismas.

6.4 Conclusiones

Se han realizado una serie de experimentos de permeación de hidrógeno en recubrimientos de wolframio nanostructurado crecido sobre sustratos de níquel en el

rango de temperatura de 520 K a 705 K y en el rango de presiones de 10⁵ a 10⁶ Pa con el objetivo de analizar por observación directa la influencia de la densidad de GBs en los procesos de transporte de hidrógeno a través de wolframio. Los resultados experimentales se compararon con la información proporcionada por las simulaciones OKMC realizadas, parametrizadas mediante cálculos de DFT, que permitieron un mejor grado de comprensión de la fenomenología involucrada. Los valores de permeabilidad obtenidos a partir de los experimentos resultan claramente superiores a los encontrados en literatura, un efecto que se asocia a la presencia de GBs de orientación perpendicular a la superficie de la muestra, que actúan como canales de migración preferencial (tal y como se introducía previamente) para los átomos de H a temperaturas relativamente bajas, tales como las empleadas en este trabajo. Sin embargo, en un régimen de temperaturas superior, la extrapolación de los datos sugiere la pérdida de importancia de estos canales preferenciales al poder producirse la emisión de H desde las GBs, lo que desemboca en un valor de permeabilidad similar a los reportados en bibliografía.

Se llevaron a cabo un gran número de simulaciones OKMC empleando un modelo de GB simplificado, diseñándose cajas de simulación con diferentes dimensiones, para mejorar la interpretación de los datos experimentales, y se confirmó la hipótesis de mejora de la permeación de H a lo largo de las GBs. Resulta interesante destacar que la fracción del flujo de permeación que atraviesa la muestra a través de las GBs sigue la relación existente entre las dimensiones laterales y el espesor de la caja de simulación (L/d), incluso al considerar cajas de simulación de dimensiones diferentes. Además, se estudiaron diferentes densidades de concentración máximas, encontrándose que aumentar la disponibilidad de sitios para átomos de H en la GB implica un incremento del flujo de permeación a través de las mismas, así como un obvio aumento en la concentración de H en las GBs, especialmente en las cajas de simulación de mayor espesor.

Los resultados, obtenidos siguiendo una combinación de experimentos y técnicas de simulación computacionales, indican que las GBs juegan un papel esencial en el transporte de hidrógeno en wolframio, especialmente a bajas temperaturas, al actuar como caminos de migración preferencial (E_{m, GB} = 0,12 eV vs E_{m, grano} = 0,205 eV) y también como trampas para átomos de H, si bien parámetros como la naturaleza de la muestra, el tamaño de grano, la disposición de las GBs y la tortuosidad de la red de GBs puede ser muy determinante en el proceso de transporte. Por todo lo anterior, este trabajo tiene unas implicaciones de gran interés para aplicaciones que requieran del control o la reducción de la retención de hidrógeno, en particular, en materiales de fusión expuestos a descargas de plasma.

En los Capítulos 5 y 6 se mostraba la influencia de las GBs en la retención y transporte de H en W. En este Capítulo se estudia el empleo de materiales nanoestructurados altamente porosos para analizar la resistencia al daño causado por irradiación con He, una especie ligera de difícil eliminación a través de GBs como ya se mencionó en el Capítulo 1. Así, se analiza la viabilidad de emplear material nanoestructurado de alta porosidad, como una nanoespuma, como elemento base para la fabricación de un material de primera pared. Teniendo en cuenta las restricciones propias de los métodos computacionales empleados, se tomó como modelo de material nanoestructurado de alta porosidad una nanopartícula hueca de wolframio (W-hNP), y se llevó a cabo un análisis exploratorio basado en simulaciones computacionales multiescala, empleándose varias metodologías de las mencionadas en el Capítulo 4: el daño por radiación se simuló mediante dinámica molecular y aproximación de colisiones binarias, la evolución temporal de los defectos se determinó mediante simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos, y finalmente, se recurrió de nuevo a la dinámica molecular para estudiar las consideraciones mecánicas. Con el objetivo de analizar la viabilidad de las nanopartículas propuestas se plantearon una serie de escenarios de irradiación realistas, basados en las condiciones esperadas en futuras instalaciones de fusión nuclear, tanto en confinamiento magnético como en confinamiento inercial, escogiendo para este último caso el modo de operación de blanco directo.

Este trabajo fue desarrollado durante la estancia doctoral en la Universidad de Chile, bajo la tutela del profesor Francisco Muñoz, y en estrecha colaboración con el Dr. Felipe Valencia, logrando con ello una publicación en la revista científica internacional Nuclear Fusion [72].

7.1 Introducción.

El desarrollo de centrales de fusión nuclear se encuentra seriamente limitado por diversos factores [1,3,12], si bien en las últimas décadas la comunidad científica ha llevado a cabo importantes esfuerzos para superar estos problemas, especialmente en las principales alternativas consideradas: la fusión nuclear por confinamiento magnético (MCF) y por confinamiento inercial (ICF). Uno de estos factores limitantes es la ausencia de materiales capaces de soportar la exposición al plasma [3,12,30,226,227] y las duras condiciones de irradiación esperadas, especialmente la alta temperatura y el daño atomístico causado por los eventos de irradiación pulsados en MCF e ICF [227,228]. Aunque el empleo de W como PFM resulta atractivo debido a sus propiedades termomecánicas, la nucleación de especies ligeras (como H y He) en defectos puntuales da lugar a la formación de defectos atomísticos responsables de un gran número de efectos perjudiciales [31,35,36]. En lo que respecta al He, su escasa solubilidad, elevada energía de enlace a defectos puntuales y tendencia a formar agregados termodinámicamente estables dota a esta especie de una gran relevancia, ya que puede producirse la formación de burbujas en el seno del material, un fenómeno crítico para su integridad [41,42].

La búsqueda de soluciones a estos problemas de origen atomístico es una prioridad para la comunidad de fusión nuclear, independientemente de la alternativa considerada (ICF o MCF). De entre las diferentes propuestas, el desarrollo de superficies modificadas en la micro y nanoescala, de elevada porosidad, supone una estrategia interesante y prometedora, ya que aúna la presencia de canales de migración (como GBs para átomos de H), caminos de migración cortos, elevada área superficial y la presencia de múltiples centros de recombinación. El máximo exponente de este tipo de materiales está representado por las hNPs, con una densidad disminuida gracias a su configuración (una delgada capa de material rodeando el núcleo vacío de la NP), y con una versatilidad inmensa tanto en materiales como formas gracias a los diversos procesos de síntesis existentes, en innovación continua, como el recientemente desarrollado por Gonzalez-Rubio et al., basado en la modificación de nanoestructuras de oro mediante irradiación láser para la obtención de hNPs [229,230]. Las propiedades mostradas por este tipo de materiales hace que la opción de emplear nanopartículas huecas de wolframio (W-hNPs) para la fabricación de la capa exterior de un PFM resulta interesante por las siguientes razones: (i) los defectos puntuales generados por las especies ligeras (He y H) en la cobertura de la W-hNP alcanzarán la superficie sin dificultad, aniquilándose; (ii) de igual manera, las especies ligeras serán capaces de llegar bien a la superficie exterior y desorberse, o bien a la superficie interior y acumularse en la cavidad; y (iii) la existencia de gas presurizado en la cavidad de las W-hNPs puede contribuir de forma efectiva a detener los iones incidentes sin efectos perjudiciales para la integridad de la partícula.

En este trabajo se analizó el comportamiento de W-hNPs bajo las condiciones de irradiación realistas esperadas en futuras instalaciones fusión nuclear MCF e ICF en

modo de operación de blanco directo, prestando especial atención a aspectos clave como la resistencia mecánica de las partículas, considerando altos valores de temperatura y presión, liberación de especies ligeras y aniquilación de defectos, empleando para ello una combinación de los métodos de simulación de dinámica molecular (MD) y Monte Carlo cinético de objetos (OKMC). De esta forma pueden estudiarse en detalle las escalas de tiempo pequeñas (responsabilidad de MD) y, al mismo tiempo, analizar el comportamiento de las W-hNPs en tiempos largos de irradiación (mediante OKMC) y así estimar las siguientes características de interés: (i) el comportamiento térmico de las W-hNPs para asegurar la estabilidad del material bajo condiciones reales de entornos de fusión nuclear; (ii) el efecto del flujo de iones en la integridad de la nanopartícula y sus propiedades (donde reside la principal diferencia entre los enfoques de MCF e ICF); y (iv) la evolución temporal de los defectos generados.

7.2 Escenarios de irradiación planteados.

La identificación de escenarios de irradiación realistas para determinar la operatividad de las W-hNPs como PFM se realizó tanto para centrales de fusión nuclear basadas en ICF como en MCF. En el primer caso, si se considera el modo de operación con blanco indirecto, la única solución realista reside en la mitigación de los efectos producidos por los pulsos de rayos X que alcanzan la pared de la cámara mediante la presencia de un gas residual en el interior [16,17]. Empleando esta configuración (e ignorando la amenaza del daño por metralla ya comentado, y aún bajo análisis [18]), las condiciones de irradiación esperadas en la cámara son relativamente suaves, hasta el punto en que se espera incluso la supervivencia de acero desnudo. Por tanto, este escenario queda fuera de consideración en este trabajo. Por el contrario, en el caso del modo de operación de blanco directo es necesario que la cámara (mostrada esquemáticamente en la Figura 7.1) se encuentre en condiciones de vacío, lo que requiere de un PFM resistente a la radiación y capaz de soportar los pulsos de iones en la primera pared. En lo referente a MCF, el componente que más sufre la exposición al plasma es el divertor, destacando especialmente el caso específico de las condiciones potencialmente fatales de los modos localizados en el borde del plasma (ELMs) [10].



Figura 7.1. Representación esquemática de la cámara de fusión de HiPER para los escenarios Prototipo y Demo. Consiste en una cámara de paredes secas evacuada de radio 6.5 m con 48 lentes cuadradas a una distancia de 8 – 16 m del centro de la cámara. A la derecha se muestra un boceto de la pared que, para los objetivos de este trabajo, consiste en una primera pared de partículas huecas de wolframio depositadas sobre un sustrato estructural y rodeadas por el manto reproductor. Se incluye también un detalle de la W-hNPs estudiadas (esquina superior derecha).

7.2.1 Diseño de nanopartículas huecas.

Dado que el objetivo de este trabajo es determinar la viabilidad de un PFM compuesto de W-hNPs en los escenarios planteados, se decidió emplear valores realistas en lo referente a los flujos de irradiación y las dimensiones de la cámara, incluyendo un modelo para las W-hNPs. Así, se diseñaron unas nanopartículas de 7,5 nm de radio externo y 5,0 nm de radio interno, es decir, con una cobertura externa de W de 2,5 nm de grosor (ver detalle en Figura 7.1). Para la fabricación del PFM compuesto de estas partículas se asumió una configuración de las mismas en disposición FCC, obteniendo una densidad de 10,030 kg/m³, lo que representa un 52% de la densidad del wolframio (19,250 kg/m³). La conductividad térmica de esta estructura se estimó, de forma conservadora, equivalente a 1/3 de la del wolframio [231], valor que encuentra buena correspondencia con los valores presentados por Bhatt et al. [232] para nanopartículas metálicas. Sin embargo, los cálculos realizados también consideraron valores inferiores a estos, como se muestra en las secciones subsiguientes. La estimación de la temperatura alcanzada por el PFM en los diferentes escenarios propuestos se llevó a cabo resolviendo la ecuación del calor en su forma unidimensional, empleando términos fuente simples, tal y como se indica en la sección correspondiente, dado que debido a la incertidumbre presente en los parámetros térmicos se consideró que grados mayores de sofisticación carecían de sentido práctico. En cualquier caso, se siguió el mismo enfoque para el control de la evolución de la temperatura en W bajo irradiación y los resultados obtenidos se compararon con los presentados en [30], consiguiendo un grado de acuerdo satisfactorio para el objetivo de este estudio.

7.2.2 Fusión nuclear por confinamiento inercial por blanco directo.

Los escenarios presentados en este trabajo relativos a ICF en modo de operación de blanco directo están basados en el proyecto HiPER [30]. En la Figura 7.1 se facilita una representación esquemática de la cámara de reacción esférica empleada y los detalles concernientes al diseño de la estructura de la pared, incluyendo la primera pared con el PFM correspondiente, el material estructural y el manto reproductor con una doble función de refrigerante, siendo en estas condiciones bajo las que se propone el empleo de un PFM basado en W-hNPs. En la Tabla 7.1 se presentan las condiciones de irradiación de dos escenarios seleccionados para comprobar la viabilidad del empleo de W-hNPs como material de primera pared, habiendo sido estos escenarios planteados previamente para el proyecto HiPER [30]. Demo hace referencia al escenario de irradiación esperado en una planta de fusión nuclear a gran escala, mientras que Prototipo representa un escenario de trabajo de condiciones más suaves, útil para la realización de pruebas de sistemas y materiales. La mayor preocupación concerniente a la supervivencia de la primera pared se encuentra relacionada con la llegada de pulsos de iones cortos e intensos originados en las explosiones de los blancos de combustible, ya que los iones contienen más del 25% de la energía total que alcanza la pared en condiciones de blanco directo (puesto que los neutrones son portadores de la mayor parte de la energía generada, en torno a un 70%). Estos pulsos son los principales responsables de las condiciones termomecánicas extremas que el material en la primera pared ha de soportar. Además, la irradiación iónica es la causante de la generación de defectos, y determina por tanto la evolución de estos, con consecuencias fatales para las paredes fabricadas con W [30]. De acuerdo con el espectro de irradiación [233], la contribución más importante corresponde a pulsos de He rápido producidos por la combustión, y pulsos de debris de D+T (los detalles se muestran en la Tabla 7.1), correspondiéndose con el 19% de la energía total depositada en la pared. Dado que el grado de incertidumbre presente en los parámetros térmicos es importante, el resto de contribuciones se ignoraron tanto para el cálculo de temperatura como para la evolución de defectos en la primera pared compuesta por WhNPs, de forma similar a lo realizado por Álvarez *et al.* [10].

	Prototipo	Demo
Rendimiento (MJ)	50	154
Tasa de repetición (Hz)	1 - 10	10 - 20
Potencia (GW)	< 0,5	< 1
En primera pared por disparo:		
Energía total (J/cm ²)	9,4	29,0
Energía de debris D+T (J/cm ²)	1,2	3,7
Energía de He quemado (J/cm²)	0,6	1,8
Densidad de debris D+T (cm ⁻²)	4,5×10 ¹³	1,4×10 ¹⁴
Densidad de He quemado (cm-²)	1,9×10 ¹²	5,8×10 ¹²
<u>Con wolframio masivo</u> *:		
D+T máximo (10 ¹⁶ cm ⁻³)	91	280
Vacantes inducidas por D+T máximas (10 ¹⁶ cm ⁻³)	890	2700
He máximo (10 ¹⁶ cm ⁻³)	4,2	13
Vacantes inducidas por He máximas (10 ¹⁶ cm ⁻³)	150	470
Con nanopartículas huecas de wolframio*1:		
D+T máximo (10 ¹⁶ cm ⁻³)	51 (0,9)	160 (2,8)
Vacantes inducidas por D+T máximas (10 ¹⁶ cm ⁻³)	360 (6,3)	1100 (19,4)
He máximo (10 ¹⁶ cm ⁻³)	2.4 (0,04)	7,5 (0,1)
Vacantes inducidas por He máximas (10 ¹⁶ cm ⁻³)	76 (1,3)	230 (4,1)

Tabla 7.1. Escenarios de irradiación Prototipo y Demo del proyecto HiPER [30] considerados en este trabajo para plantas de fusión nuclear por confinamiento inercial con una cámara evacuada de 6,5 m de radio.

*Caso modelo: irradiaciones con 300 keV D y 2 MeV He.

[†] Entre paréntesis se muestra el valor por hNP individual.

En la Figura 7.2 se muestran los resultados obtenidos para la irradiación de W masivo y W-hNPs con iones D y He, empleando las energía representativas de los casos modelo mencionados (300 keV y 2 MeV, respectivamente), mediante simulaciones con el código de aproximación de colisiones binarias (BCA) SRIM [121,234]. El efecto del diferente valor de densidad de los materiales puede verse claramente, dado que los perfiles de implantación y vacantes se ensanchan y alcanzan profundidades mayores en el caso de las W-hNPs debido a su menor densidad, quedando este efecto latente en los perfiles de energía depositadas. En relación con estos perfiles, permiten la obtención de los valores de profundidad en los que se encuentra el valor máximo de concentración tanto de iones implantados como de vacantes generadas para las energías simuladas (Tabla 7.1), pudiendo determinarse a partir de los mismos el número de He, D+T y vacantes esperadas para las W-hNPs consideradas (de volumen 1767,15 nm³). Así, el número máximo de iones D o T esperados por disparo en una hNP en el escenario *Demo* es 2,8, siendo de 0,9 en el escenario *Prototipo*.



Figura 7.2 Perfil de implantación, daño generado y energía depositada por irradiación de iones de D 300 keV (fila superior) y He 2 MeV (fila inferior) en la primera pared compuesta por wolframio masivo o por W-hNPs obtenido para los casos modelo.

Las concentraciones de iones implantados y de vacantes generadas son inferiores en el caso de las hNPs frente al W masivo, lo que en principio favorecería el uso de las nanopartículas. Sin embargo, este factor no es tan determinante como la temperatura alcanzada por ambos tipos de paredes, ya que la menor conductividad térmica de la primera pared compuesta de W-hNPs conlleva un aumento de las temperaturas alcanzadas en este caso. En la Figura 7.3 se recoge una estimación general de la evolución de la temperatura alcanzada en una primera pared de W-hNPs en las condiciones de irradiación de los escenarios Prototipo y Demo, habiéndose considerado para el cálculo de la misma que la energía depositada por el He producto de la reacción y por el debris D+T con respecto al tiempo son funciones escalón (términos fuente de la ecuación del calor). Esto significa que los términos fuente son sencillamente aproximaciones del perfil de las curvas de energía depositada recogidas en la Figura 7.2, pero conducen a resultados aceptables. En el escenario Demo (154 MJ) tanto el máximo generado por el pulso de He como el generado por la llegada de D+T alcanzan temperaturas superiores al punto de fusión del W, lo que invalida el uso de estas hNPs como material de primera pared. Por el contrario, en el caso de emplear W masivo en el mismo escenario, las temperaturas resultantes son de alrededor de 3400 y 2400 K en lo que respecta a los pulsos de He y D+T, respectivamente [30]. Estos valores son inferiores al punto de fusión del W pero, tal y como se discute en la literatura [30,235], este hecho por sí mismo no permite asegurar la supervivencia de una primera pared compuesta por W masivo [30]. Por otra parte, el valor máximo de temperatura alcanzado en el escenario Prototipo, asumiendo valores de conductividad térmica equivalentes a 1/3 y 1/7 de la conductividad del W, es de 2000 y 3000 K, respectivamente, en la superficie del material, siendo inferior a 1500 K a una profundidad de 5,5 µm (correspondiente a la región de máxima concentración de He implantado y vacantes generadas, de acuerdo a la Figura 7.2). Estos valores se encuentran considerablemente por debajo del punto de fusión del W y, como se discute

en secciones posteriores, dentro de los límites de temperatura operacionales de las hNPs.



Figura 7.3 Temperatura alcanzada por una primera pared compuesta por W-hNPs en función del tiempo (tras la explosión del blanco de combustible) para los escenarios Demo (blanco de 154 MJ, en azul) y Prototipo (blanco de 50 MJ, resto de curvas). En el caso del escenario Prototipo, se muestran los valores de temperatura alcanzados en la superficie (en negro) y a 5,5 µm bajo la misma (en rojo). La temperatura se estimó asumiendo dos contribuciones diferentes: el pulso de He rápido producto de la reacción, seguido de un pulso más lento de debris D+T, lo que genera los dos máximos observados. Los cálculos se realizaron con diferentes valores de conductividad térmica, 1/3 y 1/7 (líneas continuas y discontinuas, respectivamente). La región sombreada en la zona superior marca el punto de fusión del W y temperaturas superiores.

7.2.3 Fusión nuclear por confinamiento magnético: el divertor.

En esta sección se desarrolla el escenario correspondiente a fusión nuclear por confinamiento magnético, centrándose en la situación del divertor. Las condiciones planteadas se corresponden con las encontradas en ITER durante un ELM [10]. En esta situación, las partículas alcanzan el divertor en 0,2 ms, lo que se traduce en una densidad de potencia de 5000 MW/m², si bien la energía de los iones es mucho menor a la encontrada en ICF, siendo inferior a 50 eV. Por otra parte, es importante resaltar que, como se ha mencionado, este escenario está basado en las condiciones de ITER, por lo que no se refiere a las condiciones esperadas en unas instalaciones de fusión nuclear a gran escala. No obstante, la baja energía de los iones conlleva una implantación a escasa profundidad, lo que, unido al elevado flujo de partículas, desemboca en una elevada densidad de iones en la profundidad de implantación media, un efecto muy perjudicial para el PFM del divertor. La Figura 7.4 recoge la estimación de la evolución de la temperatura tras la descarga de un ELM en un divertor de W cubierto de unas pocas capas de W-hNPs para detener los iones de baja energía.



Figura 7.4 Valores de temperatura alcanzada en la superficie del divertor de ITER en función del tiempo tras una descarga de ELM. Se consideran dos casos, la descarga de ELM esperada (5000 MW/m2) y un caso en condiciones atenuadas en las que el divertor recibe únicamente un 70% de la potencia (i.e. 3500 MW/m2). Se supone que el divertor está construido de wolframio recubierto de una capa de W-hNPs, por lo que la conductividad térmica empleada en los cálculos se considera igual que la del wolframio masivo.

A pesar de que, teniendo en cuenta esta configuración, se asumió que la conductividad térmica tomaría valores similares a los del W, la temperatura alcanzada en la superficie del divertor supera el punto de fusión del W, comprometiendo por tanto la integridad del divertor. Para completar este estudio, se consideró un escenario atenuado, en el que sólo el 70% de la energía del ELM se deposita en el divertor (es decir, 3500 MW/m²). En estas condiciones, el máximo de temperatura esperado supera ligeramente los 3000 K. Como se explicará en secciones subsiguientes, no se analizaron más escenarios de MCF debido a una serie de dificultades encontradas incluso en el caso atenuado de ITER, por lo que el estudio de un escenario concerniente a una planta de potencia realista no fue considerado para MCF.

7.3 Métodos.

En esta sección se describen los métodos de simulación empleados para el análisis de viabilidad de las W-hNPs como material expuesto al plasma. Concretamente, se emplearon métodos basados en dinámica molecular (MD) y Monte Carlo cinético de objetos (OKMC) para realizar las diferentes simulaciones.

7.3.1 Simulaciones atomísticas.

Para llevar a cabo las simulaciones atomísticas se empleó el código de MD LAMMPS [236]. La interacción W – W fue simulada con un método de potencial de átomo embebido [237] utilizando para ello la parametrización Ackland–Thetford [238], junto a la modificación propuesta por Juslin *et al.* [239]. En el caso de la interacción W–He, se

empleó el potencial de Juslin y Wirth [239], que reproduce correctamente la energía de formación de los átomos de He en sitios tetraédricos y octaédricos. Aunque hay un gran número de potenciales de varios cuerpos propuestos para estudiar defectos de He y el crecimiento de burbujas en materiales de W [117,240], el potencial de Juslin logra una gran concordancia con los cálculos DFT para la energía de formación de aglomerados de He del tamaño esperado en este trabajo. Por último, la interacción He–He fue simulada siguiendo el potencial de Beck [241]. En todos los casos, las interacciones a corta distancia para cada potencial interatómico fueron ajustadas con el potencial Ziegler – Biersack – Littmark (ZBL) [242].

Las W-hNPs fueron construidas a partir de <100> W, seleccionando dos esferas concéntricas de 5,0 y 7,5 nm de radio, obteniendo como resultado una W-hNP completamente cristalina, con un radio externo de 7,5 nm y un espesor de 2,5 nm (detallada en la Figura 7.1). Este proceso ha sido empleado en otras ocasiones para analizar la estabilidad de W-hNPs, confirmándose los resultados obtenidos con medidas experimentales [85,243,244]. Las W-hNPs simuladas siguieron un proceso de relajación por calentamiento para eliminar tensiones residuales [243]. El estudio de la estabilidad térmica se llevó a cabo aumentando la temperatura de la W-hNP diseñada desde un valor inicial de 300 K hasta alcanzar 3000 K en pasos de 20 K cada 0,2 ns, empleando para ello un termostato Noose-Hoover con un paso de tiempo de 1 fs. Para los cálculos referentes a la irradiación, una vez se realizó la etapa de relajación de la nanopartícula, se mantuvo a temperatura constante en un valor de 300 K, empleándose átomos de He de entre 50 y 200 eV, haciéndose incidir estos en posiciones aleatorias de la superficie, pero dirigidas hacia el centro de la W-hNP. Durante este proceso se impuso un paso de tiempo adaptativo de entre 0,001 y 1,0 fs para evitar problemas relacionados con la conservación de la energía debido a las colisiones de alta energía.

El análisis de la capacidad de la W-hNP de contener He en el interior de la cavidad implicó la inserción de átomos de esta especie de forma continuada cada 20 ps aproximadamente, hasta alcanzar un límite máximo de 52100 átomos de He. Esta simulación se llevó a cabo a 300, 1000, 2000 y 3000 K, empleando un termostato Nose – Hoover con un paso de tiempo adaptativo de entre 0,1 y 1 fs. Tras la ruptura de la hNP debido al incremento de presión de gas en el interior, se permitió la evolución de la simulación durante 50 ns para determinar si la estructura resultante terminaba colapsando o si, por el contrario, conseguía mantener la estructura esférica de forma satisfactoria.

La presión del gas almacenado en el interior de la cavidad y las tensiones del sistema fueron calculadas a partir de la tensión por átomo empleando el virial del tensor de tensiones, σ_{ij}^{α} :

$$\sigma_{ij}^{\alpha} = \frac{1}{V_{\alpha}} \left[\frac{1}{2} \sum \left(r_i^{\beta} - r_j^{\alpha} \right) F_i^{\alpha\beta} + m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} \right]$$
(7.1)

Donde los subíndices i y j hacen referencia a la dirección x, y o z, m^{α} a la masa del átomo en consideración y los términos v_i^{α} y v_j^{α} , a las componentes i y j de la velocidad. El primer término de la ecuación corresponde a la tensión elástica definida por el componente i de la fuerza entre el átomo α y el átomo vecino $\beta(F_i^{\alpha\beta})$, donde el índice β toma valores de 1 a N, siendo N el número de átomos vecinos al átomo α . r_i^{α} y r_j^{α} representan las componentes i y j de la posición de los átomos α y β , respectivamente. Finalmente, el término V_{α} hace referencia al volumen atómico del átomo α .

Para determinar la presión de He gas, el volumen atómico del He se calculó asumiendo el radio de Van der Waals del He, R = 1,4 Å. En base al virial del tensor de tensiones, la presión ejercida por el átomo α , p^{α} , puede obtenerse de la siguiente manera:

$$p^{\alpha} = \frac{\left(\sigma_{xx}^{\alpha} + \sigma_{yy}^{\alpha} + \sigma_{zz}^{\alpha}\right)}{3} \tag{7.2}$$

La identificación de los defectos se realizó empleando el método de la plantilla de correspondencia poliédrica (Polyhedral Template Marching method, PTM, [245]), mientras que el software OVITO se seleccionó para el post-procesado y visualización [246,247].

7.3.2 Simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos.

Si bien la escala de tiempos de los fenómenos de irradiación es perfectamente abordable con simulaciones de MD, la evolución de los defectos generados y la difusión del He tienen un coste computacional muy alto debido a la escala de tiempo en la que se producen. Por ello, se siguió un enfoque multiescala basado en la combinación de simulaciones de MD y de Monte Carlo Cinético de Objetos (OKMC) para simular efectos dinámicos a tiempos largos. Las características intrínsecas de los métodos OKMC los convierte en una opción muy atractiva de cara a la simulación de la evolución de defectos en geometrías realistas, pudiendo acceder a tiempos largos, desde unos pocos nanosegundos a horas. Siguiendo la propuesta multiescala mencionada, se realizaron simulaciones OKMC con el objetivo de estudiar la evolución de las cascadas de daño producidas en los diferentes escenarios MCF e ICF, empleando para ello el código de acceso libre MMonCa [113]. Este código ha sido parametrizado mediante cálculos DFT para simular la irradiación y la evolución de los defectos generados en distintos materiales refractarios. En el caso concreto de sistemas de W-He, MMonCa ha sido empleado como una herramienta para comprender el comportamiento en la microescala de la formación de aglomerados y fuzz, obteniéndose resultados satisfactorios al compararse con análisis experimentales previos [33,163]. Este código tiene en cuenta la migración de defectos puntuales como He, vacantes (V), átomos de W en posición intersticial (I), y vacantes ocupadas con un único átomo de He (HeV), pero también considera la formación y crecimiento de aglomerados de diversa naturaleza, incluyendo aglomerados puros de He (Hen), aglomerados mixtos de He con vacantes (He_nV_m) y aglomerados mixtos de He con átomos de W intersticiales (He_nI_m).

Información más detallada respecto a la parametrización del código puede encontrarse en la literatura [140,248]. Las simulaciones se realizaron empleando una W-hNP como la presentada en la Figura 7.1. Las cascadas de daño producidas por la irradiación con He fueron obtenidas por SRIM [121,234] para los diferentes escenarios propuestos. Debido a la elevada energía de formación de He en W (alrededor de 6 eV), las superficies interior y exterior de la W-hNP fueron consideradas superficies de desorción. Respecto al comportamiento de los defectos puntuales en dichas superficies, se impuso una conducta de sumidero, es decir, los defectos puntuales que alcanzaban dichas regiones eran eliminados de la simulación, si bien se contabilizó el número de He emitidos, tanto al exterior como al interior, con el objetivo en este último caso de cuantificar la presión interna. Para minimizar artefactos en las simulaciones OKMC, se realizaron al menos 20 de ellas para cada escenario, modificando la semilla de generación aleatoria.

7.4 Resultados.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en los diferentes análisis llevados a cabo. Para facilitar la comprensión de los mismos y mantener la coherencia seguida hasta el momento, esta sección se divide en dos subsecciones, la primera recoge los resultados obtenidos empleando técnicas de MD en el estudio del comportamiento de las W-hNPS frente a la temperatura y a la presión interna; mientras que la segunda contiene los resultados referentes al análisis mediante OKMC de la evolución del daño provocado por la irradiación con iones.

7.4.1 Efecto de la temperatura y la presión en nanopartículas huecas.

La estabilidad estructural a altas temperaturas es uno de los requerimientos mínimos exigidos a los materiales nanoestructurados para ser eficazmente empleados como material expuesto a plasma. En el caso concreto de las W-hNPs, la cavidad introduce un grado de libertad adicional en comparación con sistemas nanoestructurados más tradicionales, ya que puede producirse el colapso estructural de la misma debido a la difusión superficial de la pared interna al aumentar la temperatura. Así, la resistencia a la temperatura en estas partículas es menor que en los materiales masivos [249]. En las simulaciones realizadas para estudiar la energía potencial de los átomos en función de la temperatura se observa la primera transición estructural cerca de los 3000 K, como se recoge en la Figura 7.5. Aunque normalmente esta transición está asociada al punto de fusión en las nanopartículas, en el caso de las W-hNPs se corresponde con un colapso parcial o una contracción de la estructura hueca (Figura 7.5 (b)), como ha sido planteado por Huang et al [249]. A temperaturas superiores la W-hNP colapsa hasta conformar una nanopartícula sólida, produciéndose finalmente la fusión de la misma a 3500 K, un valor de temperatura sorprendentemente cercano al punto de fusión del W. Nótese que los resultados mostrados en la Figura 7.5 se obtuvieron considerando una W-hNP vacía, si bien en secciones posteriores se recoge una situación más realista con una W-hNP presurizada, observándose una menor tendencia a colapsar.



Figura 7.5. (a) Energía potencial por átomo presente en la nanopartícula en función de la temperatura. Los números 1-4 indican el momento de capturar las imágenes en (b), que muestran la sección transversal de 1 nm de grosor de la nanopartícula. Los colores representan la estructura atómica local obtenida con el método de plantilla de correspondencia poliédrica (Polyhedral Template Matching Method), correspondiendo azul, rojo y verde a átomos en configuración bcc, hcp y fcc, respectivamente.

El análisis estructural mediante el método de la plantilla de correspondencia poliédrica reveló que las nanopartículas retienen su estructura BCC, estructura esférica y radio a temperaturas superiores a las típicamente encontradas en la ventana experimental de trabajo de un PFM. La estructura BCC subyacente, que obstaculiza el deslizamiento de planos preferenciales y la nucleación de dislocaciones de Shockley a baja energía puede explicar la resiliencia de estas W-hNPs a altas temperaturas, identificándose estos mecanismos como los precursores primordiales del colapso de nanopartículas FCC [243,244,250].

Dado que la determinación experimental de la estabilidad térmica de esta estructura queda fuera del enfoque de este estudio, se llevó a cabo una estimación de la misma mediante simulaciones de MD. Se realizaron cinco simulaciones independientes a 2500 K durante 10 μ s cada una (lo que supone un tiempo mucho mayor de lo normal) con el objetivo de estudiar el colapso de la estructura originado por la temperatura, la reconstrucción de la superficie o el crecimiento de grano. En la Figura 7.6 (a) se recoge la energía potencial promedio (U) de una W-hNP durante este proceso, observándose que, para tiempos mayores a 1,5 μ s, U no varía, indicando la estabilidad de la nanopartícula. Este tipo de curvas han sido recientemente empleadas para demostrar la estabilidad térmica de nanopartículas policristalinas (de menor tamaño a las

analizadas aquí) que se ven afectadas por un aumento en el tamaño de las fronteras de grano [82]. Es importante resaltar que el colapso debido a las altas temperaturas ya ha sido observado en otras nanoestructuras de Pt, Au o MgO [251], por lo que la elevada resistencia térmica mostrada por las W-hNPs puede atribuirse al elevado punto de fusión característico de los materiales de W. De forma adicional, se analizó el desplazamiento de los átomos que componen la W-hNP mediante el desplazamiento cuadrático medio (MSE), definiéndose cómo:

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left[\left(x_i(t) - x_i(t=0) \right)^2 + \left(y_i(t) - y_i(t=0) \right)^2 + \left(z_i(t) - z_i(t=0) \right)^2 \right]$$
(7.3)

Donde N hace referencia al número de átomo y x_i, y_i, y z_i representan las coordenadas en función del tiempo del átomo i. El resultado obtenido se muestra en la Figura 7.6 (a).

Aunque el MSD aumenta de forma lineal durante los primeros 5 µs, a partir de ese momento, se estabiliza. El incremento inicial indica la evolución del sistema mediante un proceso de reconstrucción superficial y facetado sin evidencia de colapso, mientras que la posterior estabilización permite descartar cualquier movimiento atómico significativo que pudiera provocar el colapso de la nanoestructura. Para cuantificar dicho movimiento atómico se extrajo un coeficiente de difusión a partir del MSD, calculado como $D = \frac{1}{6t}MSD(t)$. El movimiento atómico durante la reconstrucción se produce con un coeficiente de difusión de 5,8×10⁻¹⁰ cm²/s (para tiempos inferiores a 4 μs), un valor ligeramente superior al coeficiente de difusión superficial del W masivo reportado para la misma temperatura, pero relativamente inferior al esperado teniendo en cuenta la forma esférica de las W-hNPs, lo que demuestra la estabilidad de estas estructuras. En escalas de tiempo de microsegundos, las magnitudes físicas como el MSD, el coeficiente de difusión o incluso las curvas de potencial permiten obtener información sobre cualquier evento drástico - como el colapso, la coalescencia o la reconstrucción de la nanopartícula – en la forma de discontinuidades. Por tanto, la evolución suave observada resulta un buen indicador de la integridad estructural y resiliencia térmica de las hNPs.



Figura 7.6 (a) Energía potencial promedio y MSD de una W-hNP sometida a una temperatura de 2500 K durante 10 μ s. La curva ha sido construida promediando cinco simulaciones independientes. (b) Ilustración de la sección transversal de una W-hNP antes y después del proceso de calentamiento.

No obstante, además de estudiar la estabilidad térmica, y teniendo en cuenta la naturaleza pulsada de los eventos característicos a los que un material de primera pared se encuentra expuesto, también se analizó la resistencia a cargas térmicas. Experimentalmente, estos análisis se realizan empleando ciclos de cargas térmicas relevantes en el contexto de los escenarios de fusión descritos en secciones previas. En este caso, se recurrió de nuevo a MD para estudiar una W-hNP sometida a varios ciclos de carga térmica, mostrándose los resultados obtenidos en la Figura 7.7, que recoge la evolución de la energía potencial de la partícula a lo largo del proceso. Durante la simulación, el sistema se calentó y enfrió durante cinco ciclos sucesivos, aumentando la temperatura desde un valor base de 300 K hasta alcanzar 2000 K en tan solo 3 ns, manteniéndose en este valor máximo durante 0,3 ns y, finalmente, descendiendo hasta el valor base en 3 ns.



Figura 7.7 Energía potencial de una W-hNP durante cinco ciclos de cargas térmicas. La rampa de temperaturas impuesta consistió en (i) aumento de temperatura de 300 K a 2000 K en 3 ns. seguido de (ii) 0,3 ns a temperatura constante de 2000 K, y (iii) descenso a la temperatura inicial de 300 K en 3 ns. Nótese que la energía potencial no varía entre ciclos.

Es importante resaltar que los valores máximos y mínimos de energía potencial alcanzados en cada ciclo son iguales, así como las pendientes de subida y bajada, respectivamente, lo que evidencia la ausencia de colapso estructural inducido por cargas térmicas. Estos resultados indican que las W-hNPs estudiadas presentan una buena resistencia a las cargas térmicas al verse sometidas a incrementos bruscos de temperatura. A pesar de que las simulaciones llevadas a cabo son incapaces de abarcar las sutilezas de un experimento real a tiempos largos, sí proporcionan una estimación fiable del buen comportamiento de las W-hNPs analizadas respecto a cargas térmicas.

En lo respectivo a la irradiación, la fracción de átomos de He que terminan siendo capturados en la cavidad interna, bien por implantación directa o tras difundir desde la cobertura es muy significativa, dependiendo obviamente de la energía de los iones incidentes. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** puede o bservarse que se requiere de al menos 40 eV para implantar átomos de He directamente en el interior de la cavidad (los iones reflejados se ignoran). Se realizaron 1000 implantaciones efectivas para cada energía considerada para obtener valores fiables, obteniéndose que la máxima eficiencia se logró en el rango de energías de 40 a 200 eV, con una fracción de iones atrapados en la cavidad cercana a 35%, si bien es importante remarcar que este valor permanece constante incluso a la energía máxima empleada (200 eV). Este hecho es sorprendente, ya que el rango de implantación de iones obtenido mediante simulaciones de SRIM [81] permitiría atravesar radialmente la W-hNP. Sin embargo, si los iones penetran en la nanopartícula una fracción de la energía cinética se pierde a través de diferentes mecanismos dispersivos, incluyendo la

interacción con átomos de He ya atrapados en la cavidad. Una vez dentro de la cavidad, la energía de los iones incidentes disminuye hasta valores de unas decenas de eV, lo que se traduce en un coeficiente de reflexión próximo a 1,0 (reflexión total) cuando impacta contra la pared interna de la W-hNP, quedando, por tanto, atrapado. A modo de comparación, iones con energías de entre 50 y 200 eV presentan un coeficiente de reflexión próximo a 0,6 – 0,9 [36,252,253]. Los átomos de He se termalizan lentamente en la cavidad mediante colisiones consecutivas con la superficie interna, permaneciendo en estado gas tal y como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el o rigen de la referencia.**, siendo interesante resaltar que, en el caso de cavidades presurizadas, una parte importante de la energía de los iones se transfiere al gas presente sin producir ningún daño al material, incluyendo iones de alta energía durante su trayectoria al atravesar varias W-hNP.



Figura 7.8. (a) Fracción de iones He capturada en el interior de las W-hNP a diferentes energías de los iones. (b) Representación de la captura de iones en el interior de la cavidad en el tiempo indicado. Con fines ilustrativos se muestra una sección de la nanopartícula estudiada. Las esferas rojas representan átomos de W, las esferas azules, He, y la línea azul, la trayectoria seguida por estos últimos.

Dado que la energía de formación del He en W es superior a 6 eV, la probabilidad de que un átomo atrapado en la cavidad escape es muy escasa, siendo así incluso para temperaturas próximas al punto de fusión de la W-hNP. Considerando que los eventos más relevantes tanto en ICF como en MCF son pulsados, el régimen de alta temperatura tan sólo se alcanza durante fracciones de segundo en cada pulso, reduciendo la probabilidad de que parte del He atrapado pueda escapar a valores despreciables. Teniendo en cuenta esta situación, y como se ha mencionado en párrafos anteriores, es esencial estudiar el comportamiento de la nanopartícula cuando la cavidad está

presurizada. En la Figura 7.9 se incluye un ejemplo del proceso seguido por una W-hNP cuando una cantidad excesiva de átomos de He acceden a la cavidad, incrementando la presión interna y provocando la ruptura de la nanopartícula.



Figura 7.9 Ruptura de la hNP debido a un exceso de presión causado por el acceso de átomos de He (en azul) la interior de la cavidad a 3000 K.

Los análisis llevados a cabo demuestran que las W-hNPs son capaces de resistir presiones internas inmensas, si bien el valor en el que se produce la ruptura varía con la temperatura (las condiciones más significativas se recogen en la Tabla 7.2).

Tabla 7.2 Condiciones de ruptura, en términos de temperatura, número de átomos de He en el interior de la cavidad y presión alcanzada momentos antes de que esta se produzca (determinada siguiendo la Ecuación (7.2).

Temperatura (K)	Número de átomos de He en la cavidad antes de la ruptura	Presión interna (GPa)
300	52.100	10,5
1000	48.900	7,5
2000	37.500	6,7
3000	32.000	5,5

A temperatura ambiente, la ruptura se produce a 10,5 GPa, reduciéndose este valor con la temperatura hasta 5,5 GPa a 3000 K, lo que se corresponde con 32.000 átomos de He en el interior de la W-hNP, y, a pesar de que la presión de ruptura se ve reducida casi a la mitad de su valor, éste sigue siendo considerablemente elevado. Aplicando estos datos a los escenarios de fusión nuclear considerados, en el caso de MCF, la captura de decenas de miles de átomos de He en el interior de la cavidad tiene lugar muy rápidamente, ya que los iones de baja energía de las intensas descargas del plasma se implantan en prácticamente una monocapa de W-hNPs. Por el contrario, en los escenarios de ICF, los iones poseen energías elevadas, por lo que el llenado de las nanopartículas transcurre lentamente. De acuerdo a la Tabla 7.2 este proceso ocurre a una tasa de alrededor de 0,1 átomos de He por pulso en el escenario *Demo* (0,04 He por pulso en el escenario *Prototipo*), lo que implica que se alcanzarán los 32.000 átomos de He en el interior de la cavidad en 320.000 y 1.066.667 pulsos, respectivamente. Aunque pueda parecer una cantidad elevada, empleando la tasa de repetición típica de 10 Hz, pueden alcanzarse en alrededor de 9 h en el escenario *Demo* y 30 h en el escenario

Prototipo, un tiempo claramente corto comparado con el tiempo de vida esperable para una central comercial. La situación concerniente a los isótopos de hidrógeno (iones debris D+T) es totalmente diferente, ya que la energía de formación de estos iones en W es baja (1 – 2 eV) [151,211], hasta el punto de que, a diferencia del caso del He, los átomos de D y T serían capaces de escapar fácilmente de la cavidad de la nanopartícula a las temperaturas alcanzadas durante los eventos de irradiación pulsados.

Si bien la captura efectiva de los átomos de He en el interior de la W-hNP puede parecer un problema inabordable para el uso de estas nanoestructuras en aplicaciones de fusión nuclear, un estudio minucioso del proceso revela que la ruptura no es, necesariamente, el destino final de las nanopartículas. Al contrario de lo observado en los escenarios MCF planteados, en los que el incremento de presión abrupto tenía lugar en un pulso, en los escenarios de ICF el llenado de la cavidad es más lento. Si la presión de la cavidad aumenta de forma más pausada, tal y como ocurre en ICF, la ruptura tiene lugar, pero dando como resultado la formación de una apertura a través de la cual pueden escapar los átomos retenidos. Tras la liberación (parcial o total) del gas, la apertura se cierra gradualmente en unos pocos nanosegundos, recuperando la situación original con una W-hNP casi perfecta conteniendo cierta cantidad de gas. Considerando, por ejemplo, una nanopartícula a 3000 K, este proceso tiene como consecuencia la reducción de la presión de la cavidad de su valor previo a la ruptura, 5,5 GPa, a 0,5 GPa durante el primer nanosegundo. La apertura se cierra posteriormente en tiempos no superiores a 50 ns (Figura 7.10), recobrando la situación original y recuperando la geometría y configuración de W-hNP con cierta cantidad de gas en su interior, si bien la presión de este gas remanente es despreciable e incapaz de generar tensiones residuales en la cobertura de la nanopartícula. Estos resultados demuestran que, en los escenarios de ICF, las W-hNPs se comportan como dispositivos de autorregulación de presión gracias a este extraordinario mecanismo de autosanado. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 7.3, las W-hNPs no podrían emplearse bajo las condiciones de operación del escenario Demo debido a que el valor máximo de temperatura alcanzado supera ampliamente el punto de fusión del W. Sin embargo, bajo las condiciones del escenario Prototipo, el uso de estas nanopartículas como material de primera pared resulta una solución prometedora.



Figura 7.10 Ejemplo del proceso de autosanado que desemboca en la recuperación de una nanopartícula hueca a una temperatura constante de 3000 K durante 50 ns tras la aparición de la apertura en su superficie. Los átomos de He han sido eliminados de la figura para facilitar la visualización de la imagen.

7.4.2 Evolución del daño causado por irradiación con iones en nanopartículas huecas.

En la sección previa se ha podido concluir que una primera pared construida a partir de W-hNPs resulta prometedora en el caso ICF para el escenario Prototipo ya que, de acuerdo a las simulaciones, las nanopartículas huecas resultan ser muy resistentes a las condiciones esperadas de temperatura y presión (tanto externa como interna). No obstante, esto no es suficiente para garantizar la supervivencia de la primera pared, ya que en el caso del W masivo se ha demostrado que el daño generado por irradiación es un parámetro delimitante para la integridad de este elemento [30]. Por tanto, debe determinarse la influencia de este factor en las condiciones recogidas para cada escenario planteado (Tabla 7.1) en una pared compuesta por W-hNPs. Para ello, se analizó la generación de defectos, así como su evolución, en nanopartículas huecas situadas a una profundidad de 5,5 µm mediante simulaciones de OKMC empleando el código MMonCa. Dicho valor de profundidad fue escogido por tratarse del máximo de implantación de He y de generación de vacantes esperado en base a las condiciones seleccionadas, como se indica en la Figura 7.2, imponiéndose una evolución de la temperatura durante este proceso similar a la mostrada en la Figura 7.3. De cara a representar condiciones ostensiblemente más adversas (como irradiación neutrónica o la llegada de isótopos de hidrógeno de alta energía), se emplearon condiciones de irradiación más estrictas a las consideradas en el escenario Prototipo (Tabla 7.1). Por ello, en lugar de implantar 0,04 átomos de He por W-hNP, se incluyeron 2 He en los primeros 500 ns y 22 vacantes en lugar de las correspondientes 1,3 vacantes inducidas por He correspondientes. Además, y a pesar de que los rangos de implantación de D/T no se superponen con el de He, se implantaros 3 H durante los primeros 2 µs (es importante recalcar que se siguió el mismo procedimiento que en el caso del He y las vacantes, es decir, en las condiciones dictadas por el escenario *Prototipo* cabría esperar únicamente 0,9 átomos de D+T por hNP a una profundidad de 2,5 µm aproximadamente).

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se recogen los resultados (mostrando únicamente los defectos en la cobertura), pudiendo observarse la ausencia de iones, ya que, debido a su alta movilidad, logran escapar fácilmente hasta las superficies (tanto interior como exterior). En el caso de las vacantes, de movilidad más reducida, queda patente tanto la incorporación de las mismas como su aniquilación al aumentar la temperatura (y, por tanto, su movilidad), de tal forma que no sobreviven vacantes al final del ciclo, cuando la temperatura de la hNP vuelve al valor base. A temperaturas elevadas, las vacantes, incluyendo las que se encuentran formando aglomerados He y H, son muy móviles y la proximidad entre la superficie interna y externa de la nanopartícula evitan la formación de aglomerados de vacantes. Estos resultados demuestran que las W-hNPs no sufren alteraciones persistentes debido a la irradiación y que, por esa razón, no es esperable que sus propiedades mecánicas sufran cambios drásticos. En otras palabras, a diferencia de una primera pared compuesta de

W masivo, el empleo de W-hNPs con esta función supone una alternativa prometedora bajo condiciones relajadas de ICF (como las propuestas en el escenario *Prototipo*), ya que estas nanoestructuras pueden no sólo soportar temperaturas, presiones y cargas térmicas elevadas, sino que son capaces de mantener su integridad estructural a pesar de los procesos atomísticos, demostrando una capacidad inherente de autosanarse, tremendamente útil para aplicaciones nucleares en condiciones de irradiación hostiles.



Figura 7.11. Evolución de los defectos en una W-hNP sometida a condiciones más estrictas que las esperadas en el escenario ICF Prototipo, según simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos. La temperatura se modificó de acuerdo al perfil recogido en la Figura 7.3 para nanopartículas a una profundidad de 5,5 μ m. Durante los primeros 500 ns, 2 átomos de He y 22 vacantes se introducen en la nanopartícula. Además, 3 átomos de H se añaden durante los primeros 2 μ s.

En lo que respecta a la situación en MCF, la ruptura de la nanopartícula por exceso de presión interior provocada por la llegada súbita de iones a la primera capa de hNPs permiten descartar el empleo de estas W-hNPs para paliar el efecto de las descargas del plasma contra el divertor. Sin embargo, y con la intención de mantener la coherencia de este análisis, se consideró instructivo estudiar la evolución del daño generado por irradiación en el escenario atenuado de ITER descrito en la sección 7.2.3 (descarga ELM de 3.500 MW/m² con una duración de 0,2 ms por pulso). Siguiendo la misma estrategia que en el caso ICF, se emplearon simulaciones OKMC para analizar la evolución de los defectos, realizándose la implantación asumiendo una energía por ion de 50 eV y un contenido de He en el plasma inferior al 1%, lo que desemboca en una fluencia inferior a 9,0×10¹⁶ cm⁻² en las W-hNPs que cubren el divertor. Dado que, según los resultados de DM v SRIM la fracción de He rechazada es próxima al 50%, para las nanopartículas consideradas (con un área proyectada de 176,7 nm²) se obtiene una implantación de alrededor de 7,0×10⁴ He por nanopartícula en cada evento de descarga ELM. Aunque es un número elevado, hay que recordar que la cantidad de iones D y T esperados por ELM es dos órdenes de magnitud superior a este valor. En la Figura 7.12 se recogen los resultados obtenidos tras la simulaciones de OKMC referentes a la evolución del daño

generado por radiación, empleando los valores de temperatura descritos en la Figura 7.4.



Figura 7.12. Evolución de los defectos en una W-hNP en la superficie del divertor de ITER sometida a un evento ELM en condiciones atenuadas (i.e. descargas de 3.500 MW/m2 que dan lugar a la implantación de 7.0×104 iones de He de baja energía en 200 μ s, según simulaciones de Monte Carlo cinético de objetos. La temperatura se modificó de acuerdo al perfil recogido en la Figura 7.4. Las esferas blancas se corresponden con vacantes, esferas rojas a átomos de He, esferas amarillas a agregados HeI y esferas azules a agregados HeV.

Puede observarse cómo un gran número de iones He ocupan la cobertura de la W-hNP, dando lugar a pares de Frenkel al aumentar la temperatura, lo que activa la formación de aglomerados He-I, visibles en la Figura 7.12 (en amarillo). Estos aglomerados son móviles y se aniquilan en la superficie, liberando He y dejando atrás vacantes, que pasan a ser ocupadas por los iones He incidentes. A temperaturas mayores (2566 K), los aglomerados He-V son claramente visibles (azul) y, al continuar la temperatura su tendencia ascendente, y a pesar de la escasa movilidad de estos defectos, terminan alcanzando la superficie externa o la interna de la nanopartícula, aniquilándose y liberando He, o, de forma alternativa, disociándose y liberando un átomo de He y una vacante, defectos puntuales de elevada movilidad. Finalmente, en rangos de temperatura mayores, e incluso cuando comienza la etapa de enfriamiento puede observarse que los defectos remanentes logran escapar. Como resulta obvio, en estas simulaciones no se ha considerado la ruptura de la nanopartícula debido a la sobrepresión, pero resulta interesante analizar la gran efectividad del comportamiento autosanante de estas nanopartículas, que logra incluso restaurar totalmente la W-hNP tras la severa irradiación a la que ha sido sometida. Este hecho es de especial relevancia

en el desarrollo de materiales de fusión para aplicaciones que requieran exposición al plasma, ya que, contrariamente a muchos otros intentos de desarrollar un material adecuado que han terminado enfrentándose a problemática relacionada con el daño por irradiación, estas nanopartículas huecas han mostrado una resistencia extraordinaria al mismo.

7.5 Discusión.

Tal y como se ha mencionado en la Sección 7.1, la comunidad científica y tecnológica de fusión nuclear ha dedicado importantes esfuerzos para desarrollar nuevos materiales resistentes a la radiación debido al cuello de botella que supone la ausencia de los mismos en el desarrollo de centrales de energía de fusión nuclear. En el caso de los materiales destinados a la primera pared o a cualquier otra aplicación que suponga la exposición al plasma, la supervivencia de estos materiales está condicionada, en última instancia, por el daño generado por la irradiación [30], que afecta negativamente a sus propiedades macroscópicas, desembocando en el fallo del material. La alternativa propuesta en este trabajo consiste en el empleo de nanopartículas huecas, dadas las atractivas propiedades que demuestran [44,68,84]. En secciones anteriores se han mostrado los análisis llevados a cabo para estudiar su comportamiento en condiciones extremas de temperatura, ciclos de carga térmica, presión e irradiación en diferentes escenarios de fusión, representando MCF el caso más severo, a pesar de haber considerado una situación atenuada de ITER en lugar de las condiciones reales esperadas en una planta de potencia a gran escala y pleno rendimiento, ya que los eventos de carácter pulsado como ELMs, donde se esperan grandes flujos de iones, conllevan rangos de temperatura y concentración de iones extremadamente elevados. Debido a esto, y como se discutirá más adelante, el empleo de las W-hNPs propuestas como cobertura del divertor debe descartarse. Por el contrario, en el caso de un supuesto escenario basado en ICF a bajo rendimiento (50 MJ) en configuración de blanco directo, un material de primera pared compuesto por estas nanopartículas exhibe un comportamiento extraordinario, gracias a que las partículas son capaces de mantener su integridad en un régimen de altas temperaturas, ciclos de cargas térmicas y presiones, mostrando además unas propiedades de autosanado de alta eficacia que asegura la recuperación total ante el daño sufrido en cada pulso. El origen de este proceso de autosanado se encuentra en las dimensiones de la hNP, que permite que los defectos formados migren con facilidad hasta la superficie interna o externa y, una vez allí, ser aniquilado, restaurando la configuración original de la nanopartícula. La cavidad interior permite el almacenamiento de átomos en estado gaseoso en su interior, lo que tiene tres efectos positivos: en primer lugar, el gas atrapado contribuye a detener los iones incidente sin la producción de defectos asociada a dichos impactos cuando tienen lugar en el material de la primera pared; en segundo lugar, la presencia de gas en el interior de la cavidad contribuye a aumentar la conductividad térmica de la hNP y, en tercer lugar, a altas temperaturas una presión moderada de gas en la cavidad permite mantener la integridad estructural de la hNP, evitando el colapso de la misma.

Sin embargo, un exceso de presión termina provocando la ruptura de la W-hNP, situación del todo inevitable en los escenarios MCF fruto de la súbita llegada de un número de iones excesivos. No obstante, en el caso de los escenarios ICF, en el que los iones son atrapados en la cavidad en una tasa ostensiblemente menor, el proceso de ruptura sigue un camino parcialmente diferente, con la formación de una pequeña abertura en la cobertura de la W-hNP que permite el escape de los átomos atrapados, reduciendo la presión interna, para posteriormente cerrarse, recuperando la configuración original de la nanopartícula. Este proceso representa también otra expresión de las sorprendentes capacidades de autosanado de este tipo de nanoestructuras.

Aunque estos resultados necesitan confirmación experimental, una vez conseguido puede establecerse el punto de partida para el desarrollo de materiales con una resistencia a la radiación superior. El estudio experimental podría además abordar aspectos no considerados, como el papel específico del gas atrapado en la cavidad en la reducción del daño generado por la radiación incidente o en el incremento de la conductividad térmica, las sinergias causadas por el daño por la irradiación con He e isótopos de H, y la variación de las propiedades térmicas del conjunto de W-hNPs en función de la temperatura y durante la irradiación. Los cálculos realizados se basan en valores conservadores de la conductividad térmica, pero diversos efectos causados por la irradiación y la generación de presiones internas puede provocar la separación y pérdida de contacto entre nanopartículas lo que tendría consecuencias fatales para la liberación del calor.

Resulta interesante comprobar los buenos resultados obtenidos para la solución basada en una primera pared compuesta de hNPs en el escenario ICF de blancos de baja energía (caso *Prototipo*), puesto que, en principio, los blancos de altas energías se consideran más atractivos debido a que permiten construir una planta de alto valor de potencia nominal con una tasa de repetición baja. No obstante, diversos estudios referentes a lentes finales o materiales de primera pared [254] indican que, desde el punto de vista de la integridad de los materiales empleados, el uso de este tipo de blancos (considerando el estado del arte actual) exigiría la construcción de cámaras inmensas con un coste elevado y exigencias de ingeniería adicionales. Todo ello sugiere que las futuras plantas de fusión nuclear demandarán estrategias basadas en blancos de baja energía con tasas de repetición superiores en cámaras compactas, similares a las que se encuentran en desarrollo actualmente para pequeños reactores modulares, siendo esto una ventaja para los sistemas láseres, ya que son suficientemente flexibles para operar con varias cámaras pequeñas por definición.

Es necesario especificar que no se ha estudiado la realización práctica de un material de primera pared compuesto por W-hNPs, sino que se ha considerado una conformación de estas partículas bien empaquetadas (FCC) y con buen contacto entre ellas para asegurar una buena conductividad térmica. La realización práctica de un material de este tipo exige de un esfuerzo mayor para determinar si dicha confirmación

puede ser crecida directamente empleando los métodos existentes [255] o si bien existen los surfactantes apropiados capaces de soportar las condiciones de irradiación. De forma alternativa, el desarrollo de un material de este tipo puede basarse en espumas de poro cerrado y tamaño nanométrico con canales abiertos, dispuestos de forma regular, para la liberación del gas atrapado.

7.6 Conclusiones.

En base a una metodología de simulación multiescala empleando métodos de dinámica molecular y Monte Carlo cinético de objetos, se ha llevado a cabo el estudio de W-hNPs (de 7,5 y 5,0 nm de radio externo e interno, respectivamente) bajo las condiciones de irradiación planteadas en diversos escenarios de fusión nuclear, tanto de ICF como MCF. Las simulaciones realizadas muestras que las W-hNPs son capaces de resistir temperaturas muy elevadas (en torno a 3000 K) y presiones internas enormes (de alrededor de 5 GPa a la temperatura mencionada) antes de que tenga lugar su colapso. Sorprendentemente, si el aumento de presión tiene lugar de forma controlada, tal y como ocurre en los escenarios ICF, no se produce el colapso de la nanopartícula y, en su lugar, se forma una apertura en la cobertura de la hNP que permite la liberación del gas confinado y la reducción de la presión interna. Posteriormente, dicha abertura se cierra, restaurando la configuración original de la nanopartícula, constituyendo un mecanismo de autosanado muy eficiente para la liberación de presión interna que evita el colapso de la W-hNP. Existe además otro proceso de autosanado adicional referente a la recuperación del daño sufrido por la irradiación de las nanopartículas (un problema grave que concierne a la supervivencia de los materiales expuestos al plasma), cuyo funcionamiento reside en la facilidad de los defectos para alcanzar las superficies interna o externa de la W-hNP a las temperaturas típicas de operación, donde son aniquilados. Gracias a este comportamiento, la nanopartícula es capaz de soportar (sin daño remanente entre pulsos) el escenario ICF atenuado Prototipo. La situación del divertor en los escenarios MCF es completamente distinta, ya que los elevados flujos de iones de baja energía desembocan en un incremento súbito en la concentración de especies ligeras en la superficie de la primera pared, provocando una sobrepresión en las W-hNPs y causando, sencillamente, la explosión y colapso de las mismas. Sin embargo, y a pesar del elevado número de iones que alcanzan a la nanopartícula en este escenario, ésta sería capaz de recuperarse del daño causado por la irradiación con He mediante la aniquilación de defectos previamente mencionada. Estos hechos permitirían, de confirmarse experimentalmente los resultados alcanzados, establecer nuevas rutas para el desarrollo de materiales expuestos al plasma basadas en los principios subyacentes tras la extraordinaria resistencia de las hNPs, especialmente en lo referente a la resistencia al daño causado por irradiación, una cuestión sin resolver en los materiales expuestos al plasma actuales.

El desarrollo de un nuevo tipo de materiales con una resistencia a la radiación superior tiene una serie de implicaciones esenciales para el diseño de plantas de fusión nuclear.

Tal y como se ha discutido, estos nuevos materiales serán beneficiosos no sólo para las aplicaciones relacionadas con exposición directa al plasma, sino también para otros componentes de instalaciones nucleares, que pueden verse favorecidos por estos nuevos diseños. A pesar de las buenas propiedades indicadas en este estudio, no es seguro que puedan encontrase soluciones similares para todos los escenarios considerados (como, por ejemplo, en condiciones de una central nuclear MCF a gran escala, escenario no discutido en este trabajo). Este hecho viene a resaltar la imperiosa necesidad de la colaboración para encontrar soluciones basadas en la combinación de estrategias para el desarrollo de materiales, ya que los diseños finales consistirán en un compromiso basado en los límites alcanzables en diferentes campos, siendo la resistencia de materiales tan sólo uno de ellos.
8 Conclusiones y trabajo futuro.

En esta tesis se han llevado a cabo ensayos experimentales de permeación de gases y se ha desarrollado una metodología multiescala, basada principalmente en el método Monte Carlo cinético de objetos para estudiar el comportamiento de isótopos de hidrógeno y helio en materiales de wolframio. El trabajo desarrollado abarca la irradiación de varios materiales basados en wolframio y la evolución del daño sufrido por esta irradiación, así como el transporte de los átomos de helio e isotopos de hidrógeno. Estos procesos se estudian en condiciones similares a las que deberá afrontar un material expuesto al plasma en futuras instalaciones de fusión nuclear, tanto en condiciones de confinamiento magnético como confinamiento inercial, prestando especial atención al papel desempeñado por la microestructura del material analizado y, más concretamente, las fronteras de grano.

Los ensayos de permeación se realizaron empleando un sistema de permeación diseñado y montado en el Instituto de Fusión Nuclear "Guillermo Velarde", pudiendo analizar el proceso de permeación de hidrógeno en muestras simples de níquel y muestras multicapa de wolframio nanoestructurado sobre diferentes sustratos. Por otro lado, el código MMonCa fue empleado para realizar las simulaciones OKMC, empleando la parametrización existente para H y He en W, si bien se desarrolló un nuevo modelo de intercara para una mejor caracterización de la migración de H en las GBs. Además, se llevó a cabo el diseño de materiales más complejos, como nanopartículas esféricas huecas de W, analizando en profundidad los efectos de la irradiación con H y He en distintos escenarios de irradiación realistas, siguiendo una metodología multiescala que permitió analizar las propiedades termomecánicas de estos materiales. Además, se diseñó una metodología para reproducir los experimentos de permeación de H mediante simulaciones OKMC. Las simulaciones realizadas con el código MMonCa fueron validadas con resultados experimentales, y, al mismo tiempo, han demostrado ser una herramienta fundamental capaz de reproducir la distinta fenomenología implicada en diversos procesos físicos.

Las conclusiones principales de esta tesis son las siguientes:

- 1. Las diferentes metodologías desarrolladas basadas en OKMC y empleadas para el estudio de aplicaciones de fusión nuclear se confirman como potentes herramientas para analizar en mayor profundidad resultados experimentales, permitiendo alcanzar un mayor grado de comprensión de la diferente fenomenología involucrada en los procesos físicos estudiados, en ocasiones de gran complejidad.
- 2. El wolframio nanoestructurado presenta, a temperaturas de hasta 700 K, una mayor resistencia a la irradiación, principalmente gracias a la presencia de una elevada densidad de fronteras de grano, que actúan como trampas y, al mismo tiempo, canales preferenciales de migración para los átomos de H, así como

Conclusiones y trabajo futuro.

sumideros para otros defectos como vacantes e intersticiales. Esto último permite, además, que los aglomerados de defectos formados durante la irradiación se encuentren menos presurizados, lo que se traduce en un aumento de la resistencia del material.

- 3. El papel de las fronteras de grano como canales preferenciales de migración para H en wolframio nanoestructurado depende en gran medida de la naturaleza, y orientación de las mismas, así como de la temperatura del proceso, pudiendo suponer una mejora importante en la permeabilidad del material a temperaturas relativamente bajas (500-700 K).
- 4. Propuesta de un nuevo material, basado en nanoesferas huecas de wolframio, para su empleo como material expuesto al plasma en futuras plantas de fusión nuclear. El empleo de estas nanopartículas, y materiales derivados con superficies nanomodificada puede suponer una ruta alternativa de diseño de materiales expuestos al plasma, ya que aúnan las ventajas de las fronteras de grano con unas capacidades de autosanado y contención de especies ligeras asombrosas. El pequeño tamaño de estas estructuras favorece la emisión de H y He, evitando la nucleación de defectos y aglomerados que resultarían letales para materiales tradicionales.

8.1 Trabajo futuro

El trabajo desarrollado y presentado en esta tesis puede suponer la base sobre la que sustentar futuras investigaciones. A continuación, se plantean algunas ideas y propuestas:

- 1. Dados los buenos resultados obtenidos con el modelo de intercara simple, el desarrollo de nuevos modelos de intercara y de superficies podrían permitir estudiar con mayor grado de detalle fenómenos de adsorción-desorción, emisión de defectos desde las fronteras de grano y otra serie de procesos de gran relevancia para aplicaciones prácticas.
- 2. Considerar los efectos mecánicos causados por la presencia de defectos y aglomerados tanto en el interior del grano como en las fronteras de grano y cómo estos pueden alterar la evolución del daño causado por irradiación en este tipo de materiales supone un área de elevado interés.
- 3. El estudio realizado con nanopartículas huecas abre la puerta a profundizar en el estudio de las mismas tanto en lo que respecta a nuevas geometrías como a las condiciones a las que se exponen, con el añadido de la posibilidad de realizar validaciones con resultados experimentales.
- 4. Dada la especial relevancia de la retención de especies ligeras en wolframio, puede resultar interesante el desarrollo de una nueva parametrización que considere las interacciones entre H y He. Ya existen en la literatura casos reconocidos de influencia mutua, así como estudios de DFT que analizan este tipo de interacciones.

Conclusiones y trabajo futuro.

En términos generales, la gran adaptabilidad del código MMonCa permite, siguiendo la metodología propuesta en esta tesis, estudiar la evolución de defectos, iones o átomos en cualquier material, siempre y cuando se realice una parametrización adecuada y correcta. Esta metodología plantea la posibilidad de abrir nuevas rutas de estudio de materiales sometidos a irradiación iónica, o actuando como membrana bajo el efecto de gases.

Bibliografía

- [1] Windsor C 2019 Can the development of fusion energy be accelerated? An introduction to the proceedings *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 377 20170446
- [2] Chapman I T and Morris A W 2019 UKAEA capabilities to address the challenges on the path to delivering fusion power *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 377 20170436
- [3] Donné A J H 2019 The European roadmap towards fusion electricity *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **377** 20170432
- [4] Greenblatt J B, Brown N R, Slaybaugh R, Wilks T, Stewart E and McCoy S T 2017 The Future of Low-Carbon Electricity *Annu. Rev. Environ. Resour.* **42** 289–316
- [5] Hornfeld H 2015 Strategic Opportunities in Fusion Energy J. Fusion Energy 35 102–6
- [6] Ongena J, Koch R, Wolf R and Zohm H 2016 Magnetic-confinement fusion *Nat. Phys.* **12** 398–410
- [7] Clery D 2019 Alternatives to tokamaks: a faster-better-cheaper route to fusion energy? *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **377** 20170431
- [8] Zohm H 2019 On the size of tokamak fusion power plants *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **377** 20170437
- [9] Craxton R S, Anderson K S, Boehly T R, Goncharov V N, Harding D R, Knauer J P, McCrory R L, McKenty P W, Meyerhofer D D, Myatt J F, Schmitt A J, Sethian J D, Short R W, Skupsky S, Theobald W, Kruer W L, Tanaka K, Betti R, Collins T J B, Delettrez J A, Hu S X, Marozas J A, Maximov A V, Michel D T, Radha P B, Regan S P, Sangster T C, Seka W, Solodov A A, Soures J M, Stoeckl C and Zuegel J D 2015 Directdrive inertial confinement fusion: A review *Phys. Plasmas* 22 110501
- [10] Alvarez J, Gonzalez-Arrabal R, Rivera A, Del Rio E, Garoz D, Hodgson E R, Tabares F, Vila R and Perlado M 2011 Potential common radiation problems for components and diagnostics in future magnetic and inertial confinement fusion devices *Fusion Eng. Des.* 86 1762–5
- [11] Alvarez J, Rivera A, Gonzalez-Arrabal R, Garoz D, del Rio E and Perlado J M 2011 Materials Research for Hiper Laser Fusion Facilities: Chamber Wall, Structural Material and Final Optics *Fusion Sci. Technol.* 60 565–9
- [12] Linke J, Du J, Loewenhoff T, Pintsuk G, Spilker B, Steudel I and Wirtz M 2019 Challenges for plasma-facing components in nuclear fusion *Matter Radiat. Extrem.* 4 056201

- [13] Bolt H, Barabash V, Krauss W, Linke J, Neu R, Suzuki S and Yoshida N 2004 Materials for the plasma-facing components of fusion reactors *J. Nucl. Mater.* 329 66–73
- [14] Linke J, Loewenhoff T, Massaut V, Pintsuk G, Ritz G, Rödig M, Schmidt A, Thomser C, Uytdenhouwen I and Vasechko V 2011 Performance of different tungsten grades under transient thermal loads *Nucl. Fusion* **51** 073017
- [15] Inestrosa-Izurieta M J, Ramos-Moore E and Soto L 2015 Morphological and structural effects on tungsten targets produced by fusion plasma pulses from a table top plasma focus *Nucl. Fusion* **55** 093011
- [16] Latkowski J F, Abbott R P, Aceves S, Anklam T, Badders D, Cook A W, DeMuth J, Divol L, El-Dasher B and Farmer J C 2010 Chamber design for the laser inertial fusion energy (LIFE) engine Fusion Sci. Technol. Part Proc. Ninet. Top. Meet. Technol. Fusion Energy TOFE Vol 60 No 1 July 1 2011 Pp 54-60
- [17] Hassanein A and Morozov V 2002 Chamber wall response to target implosion in inertial fusion reactors: new and critical assessments *Fusion Eng. Des.* 63–64 609– 18
- [18] Tokheim R E, Curran D R, Seaman L, Cooper T, Anderson A T, Burnham A K, Scott J M, Latkowski J and Schirmann D 1999 Hypervelocity shrapnel damage assessment in the nif target chamber *Int. J. Impact Eng.* 23 933–44
- [19] Petzoldt R W, Goodin D T, Nikroo A, Stephens E, Siegel N, Alexander N B, Raffray A R, Mau T K, Tillack M, Najmabadi F, Krasheninnikov S I and Gallix R 2002 Direct drive target survival during injection in an inertial fusion energy power plant *Nucl. Fusion* 42 1351–6
- [20] Blanchard J P and Raffray R 2007 LASER FUSION CHAMBER DESIGN *FUSION Sci. Technol.* **52** 441
- [21] Norimatsu T, Shimada Y, Furukawa H, Kunugi T, Nakajima H, Kajimura Y, Tsuji R, Yoshida H and Mima K 2009 Activities on the Laser Fusion Reactor KOYO-F in Japan Fusion Sci. Technol. 56 361–8
- [22] Ogawa Y 2016 Fusion Studies in Japan J. Phys. Conf. Ser. 717 012003
- [23] Böhne D 1982 A CONCEPTUAL DESIGN STUDY OF A HEAVY-ION DRIVEN INERTIAL CONFINEMENT FUSION POWER PLANT *Nucl. Eng. Des.* **73** 195–200
- [24] Najmabadi F, Raffray A R, ARIES-IFE Team:, Abdel-Khalik S I, Bromberg L, El-Guebaly L A, Goodin D, Haynes D, Latkowski J, Meier W, Moore R, Neff S, Olson C L, Perkins J, Petti D, Petzoldt R, Rose D V, Sharp W M, Sharpe P, Tillack M S, Waganer L, Welch D R, Yoda M, Yu S S and Zaghloul M 2004 Operational Windows for Dry-Wall and Wetted-Wall IFE Chambers *Fusion Sci. Technol.* **46** 401–16
- [25] Allain J P 2002 Erosion from Liquid-Metal Plasma-Facing Components in Future Fusion Devices *AIP Conference Proceedings* ATOMIC PROCESSES AND PLASMAS:

13th APS Topical Conference on Atomic Processes in Plasmas vol 635 (Gatlinburg, Tennessee (USA): AIP) pp 273–81

- [26] Hirai T, Pintsuk G, Linke J and Batilliot M 2009 Cracking failure study of ITERreference tungsten grade under single pulse thermal shock loads at elevated temperatures J. Nucl. Mater. 390–391 751–4
- [27] Dutta N J, Buzarbaruah N and Mohanty S R 2014 Damage studies on tungsten due to helium ion irradiation *J. Nucl. Mater.* **452** 51–6
- [28] Kurishita H, Arakawa H, Matsuo S, Sakamoto T, Kobayashi S, Nakai K, Pintsuk G, Linke J, Tsurekawa S, Yardley V, Tokunaga K, Takida T, Katoh M, Ikegaya A, Ueda Y, Kawai M and Yoshida N 2013 Development of Nanostructured Tungsten Based Materials Resistant to Recrystallization and/or Radiation Induced Embrittlement *Mater. Trans.* 54 456–65
- [29] Valles G, Panizo-Laiz M, González C, Martin-Bragado I, González-Arrabal R, Gordillo N, Iglesias R, Guerrero C L, Perlado J M and Rivera A 2017 Influence of grain boundaries on the radiation-induced defects and hydrogen in nanostructured and coarse-grained tungsten *Acta Mater.* **122** 277–86
- [30] Garoz D, Páramo A R, Rivera A, Perlado J M and González-Arrabal R 2016 Modelling the thermomechanical behaviour of the tungsten first wall in HiPER laser fusion scenarios *Nucl. Fusion* **56** 126014
- [31] Hammond K D 2017 Helium, hydrogen, and fuzz in plasma-facing materials *Mater. Res. Express* **4** 104002
- [32] Yang Q, You Y-W, Liu L, Fan H, Ni W, Liu D, Liu C S, Benstetter G and Wang Y 2015 Nanostructured fuzz growth on tungsten under low-energy and high-flux He irradiation *Sci. Rep.* **5** 10959
- [33] Valles G, Martin-Bragado I, Nordlund K, Lasa A, Björkas C, Safi E, Perlado J M and Rivera A 2017 Temperature dependence of underdense nanostructure formation in tungsten under helium irradiation *J. Nucl. Mater.* **490** 108–14
- [34] Smirnov R D, Krasheninnikov S I and Guterl J 2015 Atomistic modeling of growth and coalescence of helium nano-bubbles in tungsten *J. Nucl. Mater.* **463** 359–62
- [35] Philipps V 2011 Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices *J. Nucl. Mater.* **415** s2–9
- [36] Johnson P and Mazey D 1978 Helium gas bubble lattices in face-centered-cubic metals *Nature* 276 595–6
- [37] Maroudas D and Wirth B D 2019 Atomic-scale modeling toward enabling models of surface nanostructure formation in plasma-facing materials *Curr. Opin. Chem. Eng.* 23 77–84
- [38] Lu G-H, Zhou H-B and Becquart C S 2014 A review of modelling and simulation of hydrogen behaviour in tungsten at different scales *Nucl. Fusion* **54** 086001

- [39] Panizo-Laiz M, Díaz-Rodríguez P, Rivera A, Valles G, Martín-Bragado I, Perlado J M, Munnik F and González-Arrabal R 2019 Experimental and computational studies of the influence of grain boundaries and temperature on the radiationinduced damage and hydrogen behavior in tungsten *Nucl. Fusion* **59** 086055
- [40] Guerrero C, González C, Iglesias R, Perlado J M and González-Arrabal R 2015 First principles study of the behavior of hydrogen atoms in a W monovacancy *J. Mater. Sci.* 1–11
- [41] Gilbert M R, Dudarev S L, Nguyen-Manh D, Zheng S, Packer L W and Sublet J-Ch 2013 Neutron-induced dpa, transmutations, gas production, and helium embrittlement of fusion materials *J. Nucl. Mater.* 442 S755–60
- [42] Soltan A, Vassen R and Jung P 1991 Migration and Immobilization of Hydrogen and Helium in Gold and Tungsten *J. Appl. Phys.* **70** 793–7
- [43] Allain J P 2019 Alternative Plasma-Facing-Material Concepts for Extreme Plasma-Burning Nuclear Fusion Environments *Fusion Sci. Technol.* **75** 702–18
- [44] Aradi E, Lewis-Fell J, Harrison R W, Greaves G, Mir A H, Donnelly S E and Hinks J A 2018 Enhanced Radiation Tolerance of Tungsten Nanoparticles to He Ion Irradiation Nanomaterials 8 1052
- [45] Qin W, Ren F, Doerner R P, Wei G, Lv Y, Chang S, Tang M, Deng H, Jiang C and Wang Y 2018 Nanochannel structures in W enhance radiation tolerance Acta Mater. 153 147–55
- [46] Bai X M, Voter A F, Hoagland R G, Nastasi M and Uberuaga B P 2010 Efficient Annealing of Radiation Damage Near Grain Boundaries via Interstitial Emission Science 327 1631–4
- [47] González C, Panizo-Laiz M, Gordillo N, Guerrero C L, Tejado E, Munnik F, Piaggi P, Bringa E, Iglesias R, Perlado J M and González-Arrabal R 2015 H trapping and mobility in nanostructured tungsten grain boundaries: a combined experimental and theoretical approach *Nucl. Fusion* 55 113009
- [48] González C and Iglesias R 2019 Cluster formation and eventual mobility of helium in a tungsten grain boundary *J. Nucl. Mater.* **514** 171–80
- [49] Han W Z, Demkowicz M J, Fu E G, Wang Y Q and Misra A 2012 Effect of grain boundary character on sink efficiency *Acta Mater.* **60** 6341–51
- [50] Yu Y, Shu X, Liu Y, Niu L, Jin S, Gao F and Lu G 2015 Effect of hydrogen on grain boundary migration in tungsten *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 58 1–9
- [51] Chai J, Li Y-H, Niu L-L, Qin S-Y, Zhou H-B, Jin S, Zhang Y and Lu G-H 2017 Firstprinciples investigation of the energetics of point defects at a grain boundary in tungsten *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 393 144–9

- [52] Hammond K D, Hu L, Maroudas D and Wirth B D 2015 Helium impurity transport on grain boundaries: Enhanced or inhibited? *EPL Europhys. Lett.* **110** 52002
- [53] Zhou H-B, Liu Y-L, Jin S, Zhang Y, Luo G-N and Lu G-H 2010 Investigating behaviours of hydrogen in a tungsten grain boundary by first principles: from dissolution and diffusion to a trapping mechanism *Nucl. Fusion* **50** 025016
- [54] Feng Y-X, Shang J-X and Lu G-H 2017 Migration and nucleation of helium atoms at (110) twist grain boundaries in tungsten *J. Nucl. Mater.* 487 200–9
- [55] El-Atwani O, Hattar K, Hinks J A, Greaves G, Harilal S S and Hassanein A 2015 Helium bubble formation in ultrafine and nanocrystalline tungsten under different extreme conditions *J. Nucl. Mater.* **458** 216–23
- [56] El-Atwani O, Hinks J A, Greaves G, Gonderman S, Qiu T, Efe M and Allain J P 2014 In-situ TEM observation of the response of ultrafine- and nanocrystalline-grained tungsten to extreme irradiation environments *Sci. Rep.* 4
- [57] Renk T J, Provencio P P, Tanaka T J, Olson C L, Peterson R R, Stolp J E, Schroen D G and Knowles T R 2005 Chamber wall materials response to pulsed ions at powerplant level fluences *J. Nucl. Mater.* 347 266–88
- [58] Sharafat S, Ghoniem N M, Anderson M, Williams B, Blanchard J and Snead L 2005 Micro-engineered first wall tungsten armor for high average power laser fusion energy systems J. Nucl. Mater. 347 217–43
- [59] Renk T J, Williams B, El-Guebaly L and Jaber A 2011 Three-Dimensional 'Textured' Coatings as First-Wall Materials: Exposure to Energetic Ions on RHEPP-1 Fusion Sci. Technol. 60 570–8
- [60] Renk T J, Provencio P P, Tanaka T J, Blanchard J P, Martin C J and Knowles T R 2012 Survivability of First-Wall Materials in Fusion Devices: An Experimental Study of Material Exposure to Pulsed Energetic Ions *Fusion Sci. Technol.* 61 57–80
- [61] Gao E, Nadvornick W, Doerner R and Ghoniem N M 2018 The influence of lowenergy helium plasma on bubble formation in micro-engineered tungsten *J. Nucl. Mater.* 501 319–28
- [62] Ackland G 2010 Controlling Radiation Damage Science 327 1587-8
- [63] Bringa E M, Monk J D, Caro A, Misra A, Zepeda-Ruiz L, Duchaineau M, Abraham F, Nastasi M, Picraux S T, Wang Y Q and Farkas D 2012 Are Nanoporous Materials Radiation Resistant? *Nano Lett.* **12** 3351–5
- [64] Samaras M, Derlet P M, Swygenhoven H V and Victoria M 2006 Atomic scale modelling of the primary damage state of irradiated fcc and bcc nanocrystalline metals J. Nucl. Mater. 351 47–55
- [65] Andrievski R A 2011 Behavior of radiation defects in nanomaterials *Rev Adv Mater Sci* **29** 54–67

- [66] Andrievskii R A 2011 Radiation stability of nanomaterials *Nanotechnologies Russ.* 6 357–69
- [67] Beyerlein I J, Caro A, Demkowicz M J, Mara N A, Misra A and Uberuaga B P 2013 Radiation damage tolerant nanomaterials *Mater. Today* **16** 443–9
- [68] González R I, Valencia F, Mella J, van Duin A C T, So K P, Li J, Kiwi M and Bringa E M 2016 Metal-nanotube composites as radiation resistant materials *Appl. Phys. Lett.* 109 033108
- [69] Shiryaev A A, Hinks J A, Marks N A, Greaves G, Valencia F J, Donnelly S E, González R I, Kiwi M, Trigub A L, Bringa E M, Fogg J L and Vlasov I I 2018 Ion implantation in nanodiamonds: size effect and energy dependence *Sci. Rep.* 8 5099
- [70] Zhao M, Issa I, Pfeifenberger M J, Wurmshuber M and Kiener D 2020 Tailoring ultra-strong nanocrystalline tungsten nanofoams by reverse phase dissolution *Acta Mater.* 182 215–25
- [71] Zhao M, Pfeifenberger M J and Kiener D 2020 Open-cell tungsten nanofoams: Chloride ion induced structure modification and mechanical behavior *Results Phys.* 17 103062
- [72] Díaz-Rodríguez P, Munoz F, Rogan J, Martin-Bragado I, Perlado J M, Peña Rodríguez O Y, Rivera A and Valencia F 2020 Highly porous tungsten for plasma facing applications in nuclear fusion power plants: a computational analysis of hollow nanoparticles *Nucl. Fusion*
- [73] Pegios N, Bliznuk V, Theofanidis S A, Galvita V V, Marin G B, Palkovits R and Simeonov K 2018 Ni nanoparticles and the Kirkendall effect in dry reforming of methane *Appl. Surf. Sci.* 452 239–47
- [74] Sha Y, Mathew I, Cui Q, Clay M, Gao F, Zhang X J and Gu Z 2016 Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles *Chemosphere* 144 1530–5
- [75] Lin S, Shi L, Yoshida H, Li M and Zou X 2013 Synthesis of hollow spherical tantalum oxide nanoparticles and their photocatalytic activity for hydrogen production *J. Solid State Chem.* **199** 15–20
- [76] Fu X, Wu D, Zhou X, Shi H and Hu Z 2007 Solvothermal Synthesis of Molybdenum Disulfide Hollow Spheres Modified by Cyanex 301 in Water–Ethanol Medium J. Nanoparticle Res. 9 675–81
- [77] Aguirre S B, Vargas L, Rodriguez J R, Estrada M, Castillon F, Lopez M, Simakova I and Simakov A 2020 One-pot synthesis of uniform hollow nanospheres of Ce–Zr– O mixed oxides by spray pyrolysis *Microporous Mesoporous Mater.* 294 109886
- [78] Hoa N D and El-Safty S A 2011 Gas nanosensor design packages based on tungsten oxide: mesocages, hollow spheres, and nanowires *Nanotechnology* 22 485503

- [79] Zhao Z-G and Miyauchi M 2009 Shape Modulation of Tungstic Acid and Tungsten Oxide Hollow Structures *J. Phys. Chem. C* **113** 6539–46
- [80] Shan Z W, Adesso G, Cabot A, Sherburne M P, Syed Asif S A, Warren O L, Chrzan D C, Minor A M and Alivisatos A P 2008 Ultrahigh stress and strain in hierarchically structured hollow nanoparticles *Nat. Mater.* 7 947–52
- [81] Valencia F J, González R I, Vega H, Ruestes C, Rogan J, Valdivia J A, Bringa E M and Kiwi M 2018 Mechanical Properties Obtained by Indentation of Hollow Pd Nanoparticles J. Phys. Chem. C 122 25035–42
- [82] Valencia F J, Pinto B, Kiwi M, Ruestes C J, Bringa E M and Rogan J 2020 Nanoindentation of polycrystalline Pd hollow nanoparticles: Grain size role *Comput. Mater. Sci.* 179 109642
- [83] Yang W, Yang J, Dong Y, Mao S, Gao Z, Yue Z, Dillon S J, Xu H and Xu B 2018 Probing buckling and post-buckling deformation of hollow amorphous carbon nanospheres: In-situ experiment and theoretical analysis *Carbon* 137 411–8
- [84] Xie L, Zheng J, Liu Y, Li Y and Li X 2008 Synthesis of Li 2 NH Hollow Nanospheres with Superior Hydrogen Storage Kinetics by Plasma Metal Reaction Chem. Mater. 20 282–6
- [85] Valencia F J, González R I, Tramontina D, Rogan J, Valdivia J A, Kiwi M and Bringa E M 2016 Hydrogen Storage in Palladium Hollow Nanoparticles J. Phys. Chem. C 120 23836–41
- [86] Asgari S 2020 A pH-sensitive carrier based-on modified hollow mesoporous carbon nanospheres with calcium-latched gate for drug delivery *Mater. Sci. Eng. C* 109
- [87] Zhou H, Zhu S, Hibino M, Honma I and Ichihara M 2003 Lithium Storage in Ordered Mesoporous Carbon (CMK-3) with High Reversible Specific Energy Capacity and Good Cycling Performance Adv. Mater. 15 2107–11
- [88] Wu X, Zhao H, Xu J, Wang Y, Dai S, Xu T, Liu S, Zhang S, Wang X and Li X 2020 Rational synthesis of marcacite FeS2 hollow microspheres for high-rate and longlife sodium ion battery anode *J. Alloys Compd.* 825 154173
- [89] Warrier P and Teja A 2011 Effect of particle size on the thermal conductivity of nanofluids containing metallic nanoparticles *Nanoscale Res. Lett.* **6** 247
- [90] Shervani S, Mukherjee P, Gupta A, Mishra G, Illath K, Ajithkumar T G, Sivakumar S, Sen P, Balani K and Subramaniam A 2017 Multi-mode hydrogen storage in nanocontainers Int. J. Hydrog. Energy 42 24256–62
- [91] Koo B, Xiong H, Slater M D, Prakapenka V B, Balasubramanian M, Podsiadlo P, Johnson C S, Rajh T and Shevchenko E V 2012 Hollow Iron Oxide Nanoparticles for Application in Lithium Ion Batteries Nano Lett. 12 2429–35

- [92] Shingala J, Shah V, Dudhat K and Shah M 2020 Evolution of nanomaterials in petroleum industries: application and the challenges *J. Pet. Explor. Prod. Technol.*
- [93] Magro M, Venerando A, Macone A, Canettieri G, Agostinelli E and Vianello F 2020 Nanotechnology-Based Strategies to Develop New Anticancer Therapies *Biomolecules* 10 735
- [94] Nemanič V 2019 Hydrogen permeation barriers: Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation *Nucl. Mater. Energy* 19 451– 7
- [95] Nemanič V, Zajec B, Dellasega D and Passoni M 2012 Hydrogen permeation through disordered nanostructured tungsten films *J. Nucl. Mater.* **429** 92–8
- [96] Nemanič V, McGuiness P J, Daneu N, Zajec B, Siketić Z and Waldhauser W 2012 Hydrogen permeation through silicon nitride films *J. Alloys Compd.* **539** 184–9
- [97] Nemanič V, Zajec B and Žumer M 2010 Sensitivity enhancement in hydrogen permeation measurements *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **28** 578–82
- [98] Shimada M and Pawelko R J 2019 Tritium permeability in polycrystalline tungsten *Fusion Eng. Des.* **146** 1988–92
- [99] Tanabe T 2014 Review of hydrogen retention in tungsten Phys. Scr. 2014 014044
- [100] Hurley C, Martin F, Marchetti L, Chêne J, Blanc C and Andrieu E 2016 Role of grain boundaries in the diffusion of hydrogen in nickel base alloy 600: Study coupling thermal desorption mass spectroscopy with numerical simulation *Int. J. Hydrog. Energy* **41** 17145–53
- [101] Anderl R A, Holland D F, Longhurst G R, Pawelko R J, Trybus C L and Sellers C H 1992 Deuterium Transport and Trapping in Polycrystalline Tungsten *Fusion Technol.* 21 745–52
- [102] Causey R A and Venhaus T J 2006 The use of tungsten in fusion reactors: a review of the hydrogen retention and migration properties *Phys. Scr.* **2001** 9
- [103] Esteban G A, Perujo A, Sedano L A and Douglas K 2001 Hydrogen isotope di€usive transport parameters in pure polycrystalline tungsten *J. Nucl. Mater.* 8
- [104] De Backer A, Mason D R, Domain C, Nguyen-Manh D, Marinica M-C, Ventelon L, Becquart C S and Dudarev S L 2018 Multiscale modelling of the interaction of hydrogen with interstitial defects and dislocations in BCC tungsten *Nucl. Fusion* 58 016006
- [105] Nordlund K, Björkas C, Ahlgren T, Lasa A and Sand A E 2014 Multiscale modelling of plasma-wall interactions in fusion reactor conditions *J. Phys. Appl. Phys.* 47 224018
- [106] Young W M and Elcock E W 1966 Monte Carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys: I Proc. Phys. Soc. 89 735–46

- [107] Chatterjee A and Vlachos D G 2007 An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods *J. Comput.-Aided Mater. Des.* **14** 253–308
- [108] Martínez E, Marian J, Kalos M H and Perlado J M 2008 Synchronous parallel kinetic Monte Carlo for continuum diffusion-reaction systems J. Comput. Phys. 227 3804–23
- [109] Martínez E, Monasterio P R and Marian J 2011 Billion-atom synchronous parallel kinetic Monte Carlo simulations of critical 3D Ising systems J. Comput. Phys. 230 1359–69
- [110] Núñez M, Robie T and Vlachos D G 2017 Acceleration and sensitivity analysis of lattice kinetic Monte Carlo simulations using parallel processing and rate constant rescaling J. Chem. Phys. 147 164103
- [111] Moura A and Esteves A 2017 Parallel kinetic Monte Carlo simulation of Al 3 Sc precipitation *Ciênc. Tecnol. Mater.* **29** 8–13
- [112] Byun H S, El-Naggar M Y, Kalia R K, Nakano A and Vashishta P 2017 A derivation and scalable implementation of the synchronous parallel kinetic Monte Carlo method for simulating long-time dynamics *Comput. Phys. Commun.* 219 246–54
- [113] Martin-Bragado I, Rivera A, Valles G, Gomez-Selles J L and Caturla M J 2013 MMonCa: An Object Kinetic Monte Carlo simulator for damage irradiation evolution and defect diffusion *Comput. Phys. Commun.* **184** 2703–10
- [114] Caturla M J 2019 Object kinetic Monte Carlo methods applied to modeling radiation effects in materials *Comput. Mater. Sci.* **156** 452–9
- [115] Smith W Elements of Molecular Dynamics 460
- [116] Nordlund K and Djurabekova F 2014 Multiscale modelling of irradiation in nanostructures *J. Comput. Electron.* **13** 122–41
- [117] Bonny G, Grigorev P and Terentyev D 2014 On the binding of nanometric hydrogen–helium clusters in tungsten *J. Phys. Condens. Matter* **26** 485001
- [118] Sandoval L, Perez D, Uberuaga B P and Voter A F 2019 An Overview of Recent Standard and Accelerated Molecular Dynamics Simulations of Helium Behavior in Tungsten *Materials* 12 2500
- [119] Nordlund K 2019 Historical review of computer simulation of radiation effects in materials *J. Nucl. Mater.* **520** 273–95
- [120] Robinson M T 1994 The binary collision approximation: Background and introduction *Radiat. Eff. Defects Solids* **null** 3–20
- [121] Ziegler J F, Ziegler M D and Biersack J P 2010 SRIM The stopping and range of ions in matter (2010) Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 268 1818–23

- [122] Stoller R E, Toloczko M B, Was G S, Certain A G, Dwaraknath S and Garner F A 2013 On the use of SRIM for computing radiation damage exposure *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **310** 75–80
- [123] Robinson M T and Torrens I M 1974 Computer simulation of atomicdisplacement cascades in solids in the binary-collision approximation *Phys. Rev. B* 9 5008–24
- [124] Robinson M T 1992 Computer simulation studies of high-energy collision cascades Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 67 396– 400
- [125] Valles Alberdi G 2016 *Object kinetic Monte Carlo simulations of irradiated tungsten for nuclear fusion reactors* PhD Thesis (Universidad Politécnica de Madrid)
- [126] Kohn W and Sham L J 1965 Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140 A1133–8
- [127] Hohenberg P and Kohn W 1964 Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136 B864–71
- [128] Stegailov V, Smirnov G and Vecher V 2019 VASP hits the memory wall: Processors efficiency comparison *Concurr. Comput. Pract. Exp.* **31**
- [129] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P and Daniel Sánchez-Portal 2002 The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation J. Phys. Condens. Matter 14 2745
- [130] Norton F J 1957 Permeation of Gases through Solids J. Appl. Phys. 28 34–9
- [131] Steward S A 1983 Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials
- [132] Flaconneche B, Martin J and Klopffer M H 2001 Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods *Oil Gas Sci. Technol.* 56 245–59
- [133] Zajec B, Nemanič V and Ruset C 2011 Hydrogen diffusive transport parameters in W coating for fusion applications *J. Nucl. Mater.* **412** 116–22
- [134] Xu Y, Hirooka Y, Ashikawa N and Nagasaka T 2017 Hydrogen isotopes transport in sputter-deposited tungsten coatings *Fusion Eng. Des.* **125** 239–44
- [135] Uehara K, Katayama K, Date H and Fukada S 2015 Hydrogen gas driven permeation through tungsten deposition layer formed by hydrogen plasma sputtering *Fusion Eng. Des.* 98–99 1341–4
- [136] Rutherford S W and Do D D 1997 Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes Adsorption 3 283– 312

- [137] Liu F, Zhou H, Li X-C, Xu Y, An Z, Mao H, Xing W, Hou Q and Luo G-N 2014 Deuterium gas-driven permeation and subsequent retention in rolled tungsten foils *J. Nucl. Mater.* 455 248–52
- [138] Danielson M J 2002 Use of the Devanathan–Stachurski cell to measure hydrogen permeation in aluminum alloys *Corros. Sci.* **44** 829–40
- [139] Tomás Ferrer Á 2015 Diseño y montaje de sistemas de permeación y desorción térmica para estudio de gases en materiales.
- [140] Becquart C S, Domain C, Sarkar U, DeBacker A and Hou M 2010 Microstructural evolution of irradiated tungsten: Ab initio parameterisation of an OKMC model J. Nucl. Mater. 403 75–88
- [141] Nguyen-Manh D, Horsfield A P and Dudarev S L 2006 Self-interstitial atom defects in bcc transition metals: Group-specific trends *Phys. Rev. B* **73** 020101
- [142] Becquart C S and Domain C 2007 Ab initio calculations about intrinsic point defects and He in W Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 255 23–6
- [143] Derlet P M, Nguyen-Manh D and Dudarev S L 2007 Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals *Phys. Rev. B* 76 054107
- [144] Dausinger F and Schultz H 1975 Long-Range Migration of Self-Interstitial Atoms in Tungsten *Phys. Rev. Lett.* **35** 1773–5
- [145] Osetsky Yu N, Bacon D J, Serra A, Singh B N and Golubov S I 2000 Stability and mobility of defect clusters and dislocation loops in metals *J. Nucl. Mater.* 276 65– 77
- [146] Balluffi R W 1978 Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies *J. Nucl. Mater.* **69–70** 240–63
- [147] Fu C C, Dalla Torre J, Willaime F, Bocquet J L and Barbu A 2005 Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron *Nat. Mater.* **4** 68–74
- [148] Liu Y-N, Wu T, Yu Y, Li X-C, Shu X and Lu G-H 2014 Hydrogen diffusion in tungsten: A molecular dynamics study *J. Nucl. Mater.* **455** 676–80
- [149] Fernandez N, Ferro Y and Kato D 2015 Hydrogen diffusion and vacancies formation in tungsten: Density Functional Theory calculations and statistical models Acta Mater. 94 307–18
- [150] Heinola K and Ahlgren T 2010 Diffusion of hydrogen in bcc tungsten studied with first principle calculations *J. Appl. Phys.* **107** 113531
- [151] Heinola K and Ahlgren T 2010 First-principles study of H on the reconstructed W(100) surface *Phys. Rev. B* 81 073409

- [152] Henriksson K O E, Nordlund K, Krasheninnikov A and Keinonen J 2005 Difference in formation of hydrogen and helium clusters in tungsten *Appl. Phys. Lett.* 87 163113
- [153] Liu Y-L, Zhang Y, Luo G-N and Lu G-H 2009 Structure, stability and diffusion of hydrogen in tungsten: A first-principles study *J. Nucl. Mater.* **390–391** 1032–4
- [154] González C, Fernández-Pello D, Cerdeira M A, Palacios S L and Iglesias R 2014 Helium bubble clustering in copper from first principles *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 22 035019
- [155] Liu Y-L, Zhou H-B and Zhang Y 2011 Investigating behaviors of H in a W single crystal by first-principles: From solubility to interaction with vacancy *J. Alloys Compd.* 509 8277–82
- [156] Johnson D F and Carter E A 2010 Hydrogen in tungsten: Absorption, diffusion, vacancy trapping, and decohesion *J. Mater. Res.* **25** 315–27
- [157] Heinola K, Ahlgren T, Nordlund K and Keinonen J 2010 Hydrogen interaction with point defects in tungsten *Phys. Rev. B* **82** 094102
- [158] Ohsawa K, Goto J, Yamakami M, Yamaguchi M and Yagi M 2010 Trapping of multiple hydrogen atoms in a tungsten monovacancy from first principles *Phys. Rev. B* 82 184117
- [159] Becquart C S and Domain C 2006 Migration energy of He in W revisited by ab initio calculations *Phys. Rev. Lett.* **97**
- [160] González C and Iglesias R 2014 Migration mechanisms of helium in copper and tungsten *J. Mater. Sci.* **49** 8127–39
- [161] Wagner A and Seidman D N 1979 Range Profiles of 300- and 475-eV ^{4}He^{+} Ions and the Diffusivity of ^{4}He in Tungsten Phys. Rev. Lett. 42 515-8
- [162] Amano J and Seidman D N 1984 Diffusivity of 3He atoms in perfect tungsten crystals J. Appl. Phys. 56 983–92
- [163] Valles G, González C, Martin-Bragado I, Iglesias R, Perlado J M and Rivera A 2015 The influence of high grain boundary density on helium retention in tungsten J. Nucl. Mater. 457 80–7
- [164] Piaggi P M, Bringa E M, Pasianot R C, Gordillo N, Panizo-Laiz M, del Río J, Gómez de Castro C and Gonzalez-Arrabal R 2015 Hydrogen diffusion and trapping in nanocrystalline tungsten J. Nucl. Mater. 458 233–9
- [165] Ueda Y, Funabiki T, Shimada T, Fukumoto K, Kurishita H and Nishikawa M 2005 Hydrogen blister formation and cracking behavior for various tungsten materials *J. Nucl. Mater.* 337–339 1010–4
- [166] Tokunaga K, Baldwin M J, Doerner R P, Noda N, Kubota Y, Yoshida N, Sogabe T, Kato T and Schedler B 2005 Blister formation and deuterium retention on

tungsten exposed to low energy and high flux deuterium plasma *J. Nucl. Mater.* **337–339** 887–91

- [167] El-Atwani O, Nathaniel J E, Leff A C, Muntifering B R, Baldwin J K, Hattar K and Taheri M L 2017 The role of grain size in He bubble formation: Implications for swelling resistance *J. Nucl. Mater.* 484 236–44
- [168] El-Atwani O, Gonderman S, Efe M, De Temmerman G, Morgan T, Bystrov K, Klenosky D, Qiu T and Allain J P 2014 Ultrafine tungsten as a plasma-facing component in fusion devices: effect of high flux, high fluence low energy helium irradiation *Nucl. Fusion* 54 083013
- [169] Martínez E, Uberuaga B P and Wirth B D 2017 Atomistic modeling of helium segregation to grain boundaries in tungsten and its effect on de-cohesion *Nucl. Fusion* 57 086044
- [170] Rivera A, Valles G, Caturla M J and Martin-Bragado I 2013 Effect of ion flux on helium retention in helium-irradiated tungsten *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **303** 81–3
- [171] Wang W, Roth J, Lindig S and Wu C H 2001 Blister formation of tungsten due to ion bombardment *J. Nucl. Mater.* **299** 124–31
- [172] Tokunaga K, Doerner R P, Seraydarian R, Noda N, Yoshida N, Sogabe T, Kato T and Schedler B 2002 Modification of tungsten coated carbon by low energy and high flux deuterium irradiation *J. Nucl. Mater.* **307–311** 126–9
- [173] Zhang J, Zhao J, Jiang W, Guan X, Peng H, Zhu Z and Wang T 2018 Formation of bubbles and blisters in hydrogen ion implanted polycrystalline tungsten *Radiat*. *Eff. Defects Solids* **173** 1027–36
- [174] Bai X-M and Uberuaga B P 2013 The Influence of Grain Boundaries on Radiation-Induced Point Defect Production in Materials: A Review of Atomistic Studies JOM 65 360–73
- [175] Ogorodnikova O V 2017 Effect of nanostructure on radiation tolerance and deuterium retention in tungsten *J. Appl. Phys.* **122** 044902
- [176] Rieth M, Dudarev S L, Gonzalez de Vicente S M, Aktaa J, Ahlgren T, Antusch S, Armstrong D E J, Balden M, Baluc N, Barthe M-F, Basuki W W, Battabyal M, Becquart C S, Blagoeva D, Boldyryeva H, Brinkmann J, Celino M, Ciupinski L, Correia J B, De Backer A, Domain C, Gaganidze E, García-Rosales C, Gibson J, Gilbert M R, Giusepponi S, Gludovatz B, Greuner H, Heinola K, Höschen T, Hoffmann A, Holstein N, Koch F, Krauss W, Li H, Lindig S, Linke J, Linsmeier Ch, López-Ruiz P, Maier H, Matejicek J, Mishra T P, Muhammed M, Muñoz A, Muzyk M, Nordlund K, Nguyen-Manh D, Opschoor J, Ordás N, Palacios T, Pintsuk G, Pippan R, Reiser J, Riesch J, Roberts S G, Romaner L, Rosiński M, Sanchez M, Schulmeyer W, Traxler H, Ureña A, van der Laan J G, Veleva L, Wahlberg S, Walter M, Weber T, Weitkamp T, Wurster S, Yar M A, You J H and Zivelonghi A 2013 Recent progress in research

on tungsten materials for nuclear fusion applications in Europe *J. Nucl. Mater.* **432** 482–500

- [177] Ogorodnikova O V, Ruset C, Dellasega D, Pezzoli A, Passoni M, Sugiyama K, Gasparyan Y and Efimov V 2018 Deuterium retention in dense and disordered nanostructured tungsten coatings *J. Nucl. Mater.* **507** 226–40
- [178] Ruset C, Grigore E, Maier H, Neu R, Greuner H, Mayer M and Matthews G 2011 Development of W coatings for fusion applications *Fusion Eng. Des.* **86** 1677–80
- [179] Yu J, Han W, Lian Z and Zhu K 2018 Surface Topography and Deuterium Retention of Polycrystalline Tungsten and Nanocrystalline Tungsten Film Exposed to Deuterium Plasma *Fusion Sci. Technol.* **73** 5–12
- [180] Toussaint U von, Gori S, Manhard A, Höschen T and Höschen C 2011 Molecular dynamics study of grain boundary diffusion of hydrogen in tungsten *Phys. Scr.* 2011 014036
- [181] Yu Y, Shu X, Liu Y-N and Lu G-H 2014 Molecular dynamics simulation of hydrogen dissolution and diffusion in a tungsten grain boundary *J. Nucl. Mater.* 455 91–5
- [182] Zhao Z, Li Y, Zhang C, Pan G, Tang P and Zeng Z 2017 Effect of grain size on the behavior of hydrogen/helium retention in tungsten: a cluster dynamics modeling *Nucl. Fusion* 57 086020
- [183] Valles G, Panizo-Laiz M, Gonzalez C, Martin-Bragado I, Gonzalez Arrabal R, Gordillo N, Iglesias R, Guerrero C L, Perlado J M and Rivera A 2017 Influence of grain boundaries on the radiation-induced defects and hydrogen in nanostructured and coarse-grained tungsten *Acta Mater.* **122** 277–86
- [184] Oudriss A, Creus J, Bouhattate J, Conforto E, Berziou C, Savall C and Feaugas X 2012 Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel Acta Mater. 60 6814–28
- [185] Oudriss A, Creus J, Bouhattate J, Savall C, Peraudeau B and Feaugas X 2012 The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel *Scr. Mater.* **66** 37–40
- [186] Osman Hoch B, Metsue A, Bouhattate J and Feaugas X 2015 Effects of grainboundary networks on the macroscopic diffusivity of hydrogen in polycrystalline materials *Comput. Mater. Sci.* 97 276–84
- [187] Pedersen A and Jónsson H 2009 Simulations of hydrogen diffusion at grain boundaries in aluminum Acta Mater. 57 4036–45
- [188] Thornton J A 1975 Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings *J. Vac. Sci. Technol.* **12** 830–5
- [189] Gordillo N, Panizo-Laiz M, Tejado E, Fernandez-Martinez I, Rivera A, Pastor J Y, Castro C G de, del Rio J, Perlado J M and Gonzalez-Arrabal R 2014 Morphological

and microstructural characterization of nanostructured pure α -phase W coatings on a wide thickness range *Appl. Surf. Sci.* **316** 1–8

- [190] Alvarez J, Garoz D, Gonzalez-Arrabal R, Rivera A and Perlado M 2011 The role of spatial and temporal radiation deposition in inertial fusion chambers: the case of HiPER *Nucl. Fusion* **51** 053019
- [191] Tesmer J R and Nastasi M A 1995 Handbook of modern ion beam materials *analysis* (Materials Research Society)
- [192] Chernov I P, Tyurin Yu I, Cherdantzev Yu P, Kröning M and Baumbach H 1999 Hydrogen migration and release in metals and alloys at heating and radiation effects *Int. J. Hydrog. Energy* **24** 359–62
- [193] Gonzalez-Arrabal R, Munnik F, González M, Romero P, Heller R, Leardini F and Perlado J M 2012 Ion beam analysis of as-received, H-implanted and post implanted annealed fusion steels *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 271 27–32
- [194] Gonzalez-Arrabal R, Panizo-Laiz M, Gordillo N, Tejado E, Munnik F, Rivera A and Perlado J M 2014 Hydrogen accumulation in nanostructured as compared to the coarse-grained tungsten *J. Nucl. Mater.* 453 287–95
- [195] Ahlgren T, Heinola K, Vörtler K and Keinonen J 2012 Simulation of irradiation induced deuterium trapping in tungsten *J. Nucl. Mater.* **427** 152–61
- [196] Schmid K and Roth J 2002 Concentration dependent diffusion of carbon in tungsten *J. Nucl. Mater.* **302** 96–103
- [197] Jin S, Liu Y-L, Zhou H-B, Zhang Y and Lu G-H 2011 First-principles investigation on the effect of carbon on hydrogen trapping in tungsten J. Nucl. Mater. 415 S709– 12
- [198] Terentyev D, Dubinko V, Bakaev A, Zayachuk Y, Renterghem W V and Grigorev P 2014 Dislocations mediate hydrogen retention in tungsten *Nucl. Fusion* 54 042004
- [199] Grigorev P Yu, Terentyev D A, Bakaev A V and Zhurkin E E 2015 Interaction of hydrogen with dislocations and grain boundaries in Tungsten J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech. 9 1287–92
- [200] Guo W, Ge L, Yuan Y, Cheng L, Wang S, Zhang X and Lu G-H 2019 \$\langle 0\,0\,{\rm 1}\rangle \$ edge dislocation nucleation mechanism of surface blistering in tungsten exposed to deuterium plasma *Nucl. Fusion* **59** 026005
- [201] Smirnov R D and Krasheninnikov S I 2018 Stress-induced hydrogen selftrapping in tungsten *Nucl. Fusion* **58** 126016
- [202] Castin N, Bakaev A, Bonny G, Sand A E, Malerba L and Terentyev D 2017 On the onset of void swelling in pure tungsten under neutron irradiation: An object kinetic Monte Carlo approach J. Nucl. Mater. 493 280–93

- [203] Ou X D, Shi L Q, Sato K, Xu Q and Wang Y X 2012 Effect of carbon on hydrogen behaviour in tungsten: first-principle calculations *Nucl. Fusion* **52** 123003
- [204] Heinola K and Ahlgren T 2013 Hydrogen retention to impurities in tungsten: A multi-scale study *J. Nucl. Mater.* **438, Supplement** S1001–4
- [205] Lee H T, Haasz A A, Davis J W, Macaulay-Newcombe R G, Whyte D G and Wright G M 2007 Hydrogen and helium trapping in tungsten under simultaneous irradiations J. Nucl. Mater. 363–365 898–903
- [206] Williamson G K and Smallman R E 1956 III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum *Philos. Mag.* **1** 34–46
- [207] Valles G, L. Cazalilla A, Gonzalez C, Martin-Bragado I, Prada A, Iglesias R, Perlado J M and Rivera A A multiscale approach to defect evolution in tungsten under helium irradiation *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*
- [208] Roszell J P, Davis J W and Haasz A A 2012 Temperature dependence of deuterium retention mechanisms in tungsten *J. Nucl. Mater.* **429** 48–54
- [209] Gao E and Ghoniem N M 2018 A coupled rate theory-Monte Carlo model of helium bubble evolution in plasma-facing micro-engineered tungsten *J. Nucl. Mater.* 509 577–90
- [210] von Toussaint U, Schwarz-Selinger T and Schmid K 2015 First-passage kinetic Monte Carlo on lattices: Hydrogen transport in lattices with traps J. Nucl. Mater. 463 1075–9
- [211] Oda T, Zhu D and Watanabe Y 2015 Kinetic Monte Carlo simulation on influence of vacancy on hydrogen diffusivity in tungsten *J. Nucl. Mater.* **467** 439–47
- [212] Thorsen P A, Bilde-Sørensen J B and Singh B N 1996 Influence of Grain Boundary Structure on Bubble Formation Behaviour in Helium Implanted Copper Mater. Sci. Forum 207–209 445–8
- [213] Barr C M, El-Atwani O, Kaoumi D and Hattar K 2019 Interplay Between Grain Boundaries and Radiation Damage *JOM* **71** 1233–44
- [214] Kresse G and Hafner J 1993 Abinitio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals *Phys. Rev. B* **47** 558–61
- [215] Kresse G and Joubert D 1999 From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* **59** 1758–75
- [216] Kresse G and Furthmuller J 1996 Efficient iterative schemes for ab initio totalenergy calculations using a plane-wave basis set *Phys. Rev. B* **54** 11169–86
- [217] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8

Bibliografía

- [218] Blochl P 1994 Projector Augmented-Wave Method Phys. Rev. B 50 17953–79
- [219] James A.M. L M P 1993 Macmillan's Chemical and Physical Data (Basingstoke: Macmillan) *Biochem. Educ.* **21** 109–10
- [220] Monkhorst H J and Pack J D 1976 Special points for Brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B* **13** 5188–92
- [221] Lee S K, Ohn Y G and Noh S J 2013 Measurement of hydrogen permeation through nickel in the elevated temperature range of 450 – 850 °C J. Korean Phys. Soc. 63 1955–61
- [222] Noh S J, Lee S K, Kim H S, Yun S-H and Joo H G 2014 Deuterium permeation and isotope effects in nickel in an elevated temperature range of 450–850 °C Int. J. Hydrog. Energy 39 12789–94
- [223] Frauenfelder R 1968 Permeation of Hydrogen through Tungsten and Molybdenum J. Chem. Phys. **48**
- [224] Zakharov A P, Sharapov V M and Evko . I. 1975 Hydrogen permeability of polycrystalline and monocrystalline molybdenum and tungsten *Sov. Mater. Sci.* 9 149–53
- [225] Zhao M, Nakata M, Sun F, Hatano Y, Someya Y, Tobita K and Oya Y 2020 Deuterium Permeation Behavior in Fe Ion Damaged Tungsten Studied by Gas-Driven Permeation Method *Fusion Sci. Technol.* 76 246–51
- [226] Nygren R E, Youchison D L, Wirth B D and Snead L L 2016 A new vision of plasma facing components *Fusion Eng. Des.* **109–111** 192–200
- [227] Alvarez J, Rivera A, Gonzalez-Arrabal R, Garoz D, Rio E del and Perlado J M 2011 Materials Research for HiPER Laser Fusion Facilities: Chamber Wall, Structural Material and Final Optics *Fusion Sci. Technol.* 60 565–9
- [228] Roth J, Tsitrone E, Loarte A, Loarer Th, Counsell G, Neu R, Philipps V, Brezinsek S, Lehnen M, Coad P, Grisolia Ch, Schmid K, Krieger K, Kallenbach A, Lipschultz B, Doerner R, Causey R, Alimov V, Shu W, Ogorodnikova O, Kirschner A, Federici G and Kukushkin A 2009 Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER J. Nucl. Mater. **390–391** 1–9
- [229] González-Rubio G, Milagres de Oliveira T, Albrecht W, Díaz-Núñez P, Castro-Palacio J C, Prada A, González R I, Scarabelli L, Bañares L, Rivera A, Liz-Marzán L M, Peña-Rodríguez O, Bals S and Guerrero-Martínez A 2020 Formation of Hollow Gold Nanocrystals by Nanosecond Laser Irradiation J. Phys. Chem. Lett. 11 670–7
- [230] Castro-Palacio J C, Ladutenko K, Prada A, González-Rubio G, Díaz-Núñez P, Guerrero-Martínez A, Fernández de Córdoba P, Kohanoff J, Perlado J M, Peña-Rodríguez O and Rivera A 2020 Hollow Gold Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser Irradiation J. Phys. Chem. Lett. 5108–14

- [231] Solórzano E, Rodríguez-Perez M A and de Saja J A 2009 Thermal conductivity of metallic hollow sphere structures: An experimental, analytical and comparative study *Mater. Lett.* 63 1128–30
- [232] Bhatt S, Kumar R and Kumar M 2017 Specific heat and thermal conductivity of nanomaterials *Mod. Phys. Lett. B* **31** 1750011
- [233] Anon ARIES Web Site Aries IFE Documents
- [234] Zhong Y, Nordlund K, Ghaly M and Averback R S 1998 Defect production in tungsten: A comparison between field-ion microscopy and molecular-dynamics simulations *Phys. Rev. B* 58 2361
- [235] Raffray A R, El-Guebaly L, Federici G, Haynes D, Najmabadi F, Petti D and Team A I F E 2004 Dry-wall survival under IFE conditions *Fusion Sci. Technol.* 46 417– 437
- [236] Plimpton S 1995 Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics *J. Comput. Phys.* **117**
- [237] Daw M S and Baskes M I 1984 Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals *Phys. Rev. B* 29 6443–53
- [238] Ackland G J and Thetford R 1987 An improved N-body semi-empirical model for body-centred cubic transition metals *Philos. Mag. A* **56** 15–30
- [239] Juslin N and Wirth B D 2013 Interatomic potentials for simulation of He bubble formation in W *J. Nucl. Mater.* **432** 61–6
- [240] Marinica M-C, Ventelon L, Gilbert M R, Proville L, Dudarev S L, Marian J, Bencteux G and Willaime F 2013 Interatomic potentials for modelling radiation defects and dislocations in tungsten J. Phys. Condens. Matter 25 395502
- [241] Beck D E 1968 A new interatomic potential function for helium *Mol. Phys.* **14** 311–5
- [242] Ziegler J F and Biersack J P 1985 The Stopping and Range of Ions in Matter *Treatise on Heavy-Ion Science* ed D A Bromley (Springer US) pp 93–129
- [243] Reyes P N, Valencia F J, Vega H, Ruestes C, Rogan J, Valdivia J A and Kiwi M 2018 The stability of hollow nanoparticles and the simulation temperature ramp *Inorg. Chem. Front.* 5 1139–44
- [244] Jiang L, Yin X, Zhao J, Liu H, Liu Y, Wang F, Zhu J, Boey F and Zhang H 2009 Theoretical Investigation on the Thermal Stability of Hollow Gold Nanoparticles J. Phys. Chem. C 113 20193–7
- [245] Larsen P M, Schmidt S and Schiøtz J 2016 Robust structural identification via polyhedral template matching *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **24** 055007

- [246] Stukowski A 2010 Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 015012
- [247] Stukowski A 2012 Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **20** 045021
- [248] Becquart C S and Domain C 2009 An object Kinetic Monte Carlo Simulation of the dynamics of helium and point defects in tungsten *J. Nucl. Mater.* **385** 223–7
- [249] Huang R, Shao G-F, Zeng X-M and Wen Y-H 2015 Diverse Melting Modes and Structural Collapse of Hollow Bimetallic Core-Shell Nanoparticles: A Perspective from Molecular Dynamics Simulations Sci. Rep. 4 7051
- [250] Valencia F J, González R I, Valdivia J A, Kiwi M, Bringa E M and Rogan J 2017 Inducing Porosity on Hollow Nanoparticles by Hypervelocity Impacts *J. Phys. Chem. C* **121** 17856–61
- [251] Enyashin A N and Ivanovskii A L 2007 Structural, thermal properties and stability of monolithic and hollow MgO nanocubes: Atomistic simulation J. Mol. Struct. THEOCHEM 822 28–32
- [252] Li M, Wang J and Hou Q 2012 Molecular dynamics studies of temperature effects on low energy helium bombardments on tungsten surfaces J. Nucl. Mater. 423 22– 7
- [253] Borovikov V, Voter A F and Tang X-Z 2014 Reflection and implantation of low energy helium with tungsten surfaces *J. Nucl. Mater.* **447** 254–70
- [254] Páramo A R, Sordo F, Garoz D, Garrec B L, Perlado J M and Rivera A 2014 Transmission final lenses in the HiPER laser fusion power plant: system design for temperature control *Nucl. Fusion* 54 123019
- [255] Zhang R, Andersson H A, Andersson M, Andres B, Edlund H, Edström P, Edvardsson S, Forsberg S, Hummelgård M, Johansson N, Karlsson K, Nilsson H-E, Norgren M, Olsen M, Uesaka T, Öhlund T and Olin H 2013 Soap-film coating: Highspeed deposition of multilayer nanofilms *Sci. Rep.* **3** 1477