



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

MODELAMIENTO TEÓRICO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS
RESISTENTES AL DAÑO POR RADIACIÓN

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

MAXIMILIANO ANDRÉS SALINGER BASTERRICA

PROFESOR GUÍA:
SERGIO COURTIN VEGA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
VIVIANA MERUANE NARANJO
SANTIAGO CUESTA LÓPEZ

Powered@NLHPC: Esta investigación/tesis fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (ECM-02)

SANTIAGO DE CHILE
2014

Resumen

Con las nuevas tecnologías en fisión y fusión nuclear, aparecen requerimientos crecientes de nuevos materiales que soporten las condiciones extremas de temperatura y radiación en reactores de última generación. Estudios recientes muestran que algunos materiales nanoestructurados presentan un comportamiento de “auto-sanación” en donde el daño producido por la radiación es parcialmente eliminado, en comparación al material masivo. A escala microscópica el daño radiativo puede verse como el advenimiento de partículas (neutrones) sobre el material, induciendo la creación de defectos en la red cristalina, que con el paso del tiempo, permiten el desarrollo de daño macroscópico en el material, reduciendo su vida útil.

El proceso de daño radiativo comienza a escala microscópica con el choque de un neutrón con un átomo de la red, al cual le confiere parte de su energía, iniciando una cascada de desplazamientos en que átomos son sacados, mediante choques, de sus posiciones de equilibrio, generando sucesivas oleadas de defectos puntuales o pares de Frenkel, que luego se recombinan para dar lugar a una cantidad de defectos que permanecen en el material. Este estudio pretende caracterizar el daño radiativo a escala microscópica para niobio nanoestructurado, para complementarse luego por estudios a escalas mayores como parte de una investigación multiescala. Es de gran interés, por otro lado, comprender cómo influye el borde de grano en la recombinación de defectos y caracterizar este nuevo material respecto de su respuesta al daño por radiación. El estudio consiste por tanto, en la simulación numérica mediante el método de la dinámica molecular clásica, que simula mediante dinámica clásica la evolución a nivel atómico de la red policristalina de granos en nanoscópicos (cristal nanoestructurado).

Para simular el impacto de un neutrón se otorga una energía de 10 keV a un átomo central en una celda cúbica de niobio nanoestructurado de alrededor de 24 nm de lado. Se caracteriza entonces la producción de defectos y se presta especial énfasis en comprender la dinámica del borde de grano, cuyo aporte al proceso de reducción de daño ha sido poco estudiado.

El material estudiado presenta una evolución característica, ya observada para el daño radiativo en estudios previos para otros materiales, con fases claras de generación y recombinación de defectos para finalizar con un remanente de cerca de 491 defectos. Asimismo, se caracteriza la dinámica del borde de grano, que se mantiene dinámico potenciando la recombinación, mediante mecanismos de absorción de defectos y emisión de átomos, notando que se absorben átomos de energía alta y se emiten átomos con energías menores. Además se observa que el borde de grano finalmente pierde átomos, manifestando un deterioro del borde de grano mismo en el proceso. Finalmente se observa que el borde de grano intenta contener el daño de la radiación.

Dedicado a Ricardo Basterrica y Ana María González, que partieron en el transcurso de esta memoria y cuyo recuerdo perdurará.

Agradecimientos

Quisiera agradecer primeramente a mi profesor guía de esta memoria, Sergio Courtin, por su gran disposición, la paciencia y por los golpes de ánimo en el momento justo. A Santiago Cuesta López, por todo el tiempo, dedicación y preocupación mostradas, aún en tiempos difíciles. A Viviana Meruane, por su gran disposición y cooperación valiosa. A Williams Calderón por su interés en ayudar, cuando buscábamos computador. A Macarena Salinas, mi polola, que con su apoyo y amor todo tomó sentido. A mis amigos, que me preguntaron y se preocuparon de saber en qué iba sin jamás hacer la pregunta del horror: “¿Cuánto falta?”, especialmente a Xime, Pau, Pancho Quezada, Sebastián Montero y Pato Arrué. A Cristóbal Leiva, cuyo apoyo fue invaluable. A mi madre, cuyo esfuerzo está puesto aquí a pesar de todo, que se sacrificó junto conmigo. A mi tío Ricardo, que no alcanzó a ver el final de este camino. A Ana María González, a quien me hubiera gustado ver en esta instancia. A mi abuela, a mi padrino Arturo y a todos aquellos que ya no están, pero que estuvieron tanto.

Debo agradecer también al NLHPC, por su infraestructura, sin la cual nada de esto habría podido realizarse. A la Universidad de Burgos, cuyo equipo y personas también fueron esenciales, además de la ayuda para instalar el software necesario, que no habría podido hacerlo solo.

Tabla de contenido

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes Generales	1
1.2. Motivación	2
1.3. Objetivos	2
1.4. Alcances	3
1.5. Estructura de la Memoria	3
2. Antecedentes y Discusión Bibliográfica	5
2.1. Materiales de Interés para Tecnología Nuclear	5
2.1.1. Tungsteno y Tungsteno Nanoestructurado	6
2.1.2. Niobio	7
2.1.3. El Problema de la interacción Plasma-Pared	8
2.2. Dinámica Molecular	10
2.2.1. Limitaciones de la Dinámica Molecular	12
2.2.2. Potenciales Interatómicos	13
2.2.3. Potenciales de tipo EAM (Embedded Atom Method)	14
2.2.4. Algoritmo de Integración	15
2.3. Validación Experimental	16
2.4. Daño por Radiación	17
2.4.1. Cascadas de Desplazamiento	17
2.4.2. Simulación del Daño por Radiación	18
2.4.3. Daño Primario y Nanoestructuración	21
2.5. Detección de Defectos: Pares de Frenkel	23
2.5.1. Método de Wigner-Seitz	23
2.5.2. Common Neighbor Analysis (CNA)	24
2.5.3. Parámetro de Centro-Simetría (CSP)	24
3. Procedimiento	26
3.1. Aspectos Generales y Metodología	26
3.2. Recursos Asociados	28
3.3. Sistema de Estudio: Configuración Inicial y Pre-Proceso	29
3.3.1. Relajación de Muestras	29
3.3.2. Descripción de los Ensayos	29
3.3.3. Configuración de la Simulación de la Cascada de Desplazamiento	30
3.4. Post-Procesamiento de Resultados	31
3.4.1. Análisis de Defectos Totales	31

3.4.2.	Determinación de Zona de Máxima Interacción	32
3.4.3.	Construcción de un Filtro para Átomos del Borde de Grano	33
3.5.	Estadística de la Energía Potencial y el Parámetro de Centrosimetría (CSP por centro-symmetry parameter) en el Borde de Grano	34
4.	Resultados	39
4.1.	Exploración Inicial de Resultados	39
4.2.	Estimación Aproximada de la Cascada de Desplazamientos y Estimación de la Producción de Defectos	41
4.3.	Análisis Focalizado en Zona de Máxima Interacción	45
4.4.	Cascada de Desplazamientos Revisitada	51
4.5.	Estudio de la Cascada de Desplazamientos y Estimación de Producción de Defectos: Una Mejor Aproximación	52
4.6.	Dinámica del Borde de Grano	60
4.6.1.	Dinámica del Borde de Grano a Nivel General	60
4.6.2.	Dinámica del Borde de Grano en Zona de Máxima Interacción	63
4.7.	Caracterización del Bulk	66
4.7.1.	Bulk en la Celda Completa	66
4.7.2.	Bulk de la Región de Máxima Interacción	70
4.8.	Evolución Local de la Energía en el Borde de Grano	74
5.	Discusión de Resultados	75
	Conclusiones	78
	Bibliografía	80

Índice de tablas

2.1. Propiedades de algunos Metales Refractarios. Tomado de [1]	6
3.1. Direcciones del vector velocidad asociado a la energía cinética inicial del átomo primario de la cascada (PKA)	30
3.2. Estadística descriptiva de la energía potencial y el parámetro CSP.	38
4.1. Direcciones del vector velocidad asociado a la energía cinética inicial del átomo primario de la cascada (PKA)	44
4.2. Ajuste de exponenciales para las fases balística y de recombinación, de la evolución de la cascada de desplazamientos	56

Índice de figuras

2.1.	Sección poloidal de la cavidad contenedora del plasma, cuyo elemento extractor de calor, es el divertor en la parte inferior.	5
2.2.	Cristales de Niobio de alta pureza (99.9 %).	8
2.3.	Máxima concentración de impurezas en un reactor de fusión. Tomado de [2].	9
2.4.	Una celda de simulación en dinámica molecular (MD) es un sistema de N partículas con condiciones iniciales y de borde. El resultado de la simulación son las trayectorias y velocidades de las partículas, con las que se derivan todas las demás propiedades. Tomado de [3].	11
2.5.	Diagrama de flujo típico de una simulación en dinámica molecular. Tomado de [3].	11
2.6.	Esquema de los métodos utilizados para las distintas escalas espacio temporales, se observa enmarcado la escala asociada a la MD. Tomado de [4].	12
2.7.	Parámetros del modelo EAM. Tomado de [5].	15
2.8.	Multicapa estudiada por MD y experimentalmente. Tomado de [5].	17
2.9.	Composición de la multicapa estudiada por MD y experimentalmente. Tomado de [5].	18
2.10.	Variación de átomos intersticiales (SIAs) producidos en la simulación de daño radiativo, para diferentes energías incidentes (PKA energy). Tomado de [6].	20
2.11.	Eficiencia de la cascada de desplazamientos. Se señala en cuadrados la eficiencia para el modelo de MD (curva inferior, roja).	21
2.12.	Imágenes de la secuencia de generación y recombinación de defectos para tungsteno bulk. Tomado de [4].	22
2.13.	Ejemplos de Celdas de Wigner-Seitz para redes fcc y bcc (izquierda y derecha respectivamente).	23
2.14.	(a) Ilustraciones de diagramas construidos para la clasificación de estructuras locales definidas en el método CNA. 1421 es el único diagrama presente en la estructura FCC.(b)-(d) muestran los diagramas 1422, 1441 y 1661 que se encuentran en estructuras hcp y BCC. Las letras j y k indican tipos de átomos al igual que el código de color.	25
3.1.	Resumen de la metodología usada en este proyecto.	26
3.2.	Muestra termalizada de Nb nanoestructurado. La celda es un cubo de arista 231.951 Å y contiene 683 595 átomos.	30
3.3.	Cubo de Máxima Interacción definido para contener átomos con energías cinéticas mayores a 0.4 eV, en el caso 1.	32

3.4.	Diagrama de flujo de la rutina para extraer la región de máxima interacción de la celda de simulación original.	33
3.5.	Imagen de corte, de la región que se considera dentro del filtro Geométrico-Espacial (en rojo) considerando un cutoff de 5.17 Å.	34
3.6.	Diagrama de flujo de la rutina filtrar los átomos del borde de grano, con objeto de ailar la dinámica del borde de grano.	34
3.7.	Secuencia de evolución estructural de los átomos durante la cascada de desplazamientos, para distintos tiempos en ps, donde los átomos azules muestran ordenación BCC.	35
3.8.	Secuencia de evolución estructural de los átomos durante la cascada de desplazamientos, para distintos tiempos en ps, donde los átomos azules muestran ordenación BCC.	36
3.9.	Distribuciones de energía potencial en eV, de los átomos no BCC, para el tiempo inicial, un tiempo cerca del peak de defectos y un tiempo en la etapa de recombinación.	36
3.10.	Distribuciones del parámetro de centro-simetría (CSP) en eV, de los átomos no BCC, para el tiempo inicial, un tiempo cerca del peak de defectos y un tiempo en la etapa de recombinación.	37
3.11.	Diagrama de Cajas para la distribución de energía potencial en distintos tiempos. Los extremos de las líneas que salen de las cajas se ajustan para abarcar el 99.9% de los átomos.	37
3.12.	Diagrama de Cajas para la distribución del parámetro de centro-simetría (CSP) en distintos tiempos. Los extremos de las líneas que salen de las cajas se ajustan para abarcar el 99.9% de los átomos.	38
4.1.	Energía Cinética de la celda de simulación en función del tiempo para cada uno de los 5 casos.	40
4.2.	Energía Potencial de la celda de simulación en función del tiempo para cada uno de los 5 casos.	40
4.3.	Energía Potencial y Cinética promedio de los casos, de la celda de simulación, en función del tiempo.	41
4.4.	Estimación del número de pares de Frenkel mediante análisis de estructura CNA, en función del tiempo	42
4.5.	Gráficas de la evolución de los defectos estimados para cada caso.	43
4.6.	Promedio de los 5 casos en la estimación del número de pares de Frenkel mediante análisis de estructura CNA, en función del tiempo. Las barras de error muestran el intervalo de confiabilidad de la variabilidad muestral al 95%	44
4.7.	Ajuste de Curvas del tipo $A \exp(R_0 t)$ en las fases balística y de recombinación para la curva promediada de los casos.	45
4.8.	Energía Potencial del cubo de máxima interacción máxima en función del tiempo.	46
4.9.	Energía Cinética del cubo de máxima interacción máxima en función del tiempo.	47
4.10.	Número de átomos en el cubo de máxima interacción en función del tiempo.	48
4.11.	Energía Potencial media por átomo en el cubo local de interacción en función del tiempo.	48
4.12.	Energía Cinética media por átomo en el cubo local de interacción en función del tiempo.	49
4.13.	Energía total en el cubo local de interacción en función del tiempo.	49

4.14. Energía media por átomo en el cubo local de interacción en función del tiempo.	50
4.15. Secuencia de evolución estructural de los átomos durante la cascada de desplazamientos, para distintos tiempos en ps, donde los átomos azules muestran ordenación BCC.	51
4.16. Evolución de los defectos totales (número de átomos en bordes de grano y cascada de desplazamientos: curva en verde), átomos en borde de grano (curva en rojo) y defectos asociados a la cascada de desplazamientos (área azul). . .	53
4.17. Evolución de los defectos en función del tiempo para cada condición inicial(caso de estudio).	54
4.18. Evolución de los defectos en función del tiempo para cada condición inicial(caso de estudio).	55
4.19. Defectos promedio de los casos estudiados en función del tiempo, con intervalo de confianza al 95 % de la variabilidad muestral.	55
4.20. Ajuste de curvas exponenciales a las fases balística y de recombinación, a la curva de defectos promedio.	56
4.21. Gráfico de barras con el número máximo de defectos (en rojo) y el número de defectos remanentes cuando el sistema alcanza el estado estacionario.	57
4.22. Energía potencial total en función del tiempo para los átomos de la cascada de desplazamientos.	58
4.23. Energía potencial media por átomo en función del tiempo para los átomos de la cascada de desplazamientos.	58
4.24. Energía cinética total en función del tiempo para los átomos de la cascada de desplazamientos.	59
4.25. Energía cinética media por átomo en función del tiempo para los átomos de la cascada de desplazamientos.	59
4.26. Energía potencial total en función del tiempo para los átomos del borde de grano.	60
4.27. Energía potencial media por átomo en función del tiempo para los átomos del borde de grano.	61
4.28. Energía cinética total en función del tiempo para los átomos del borde de grano.	61
4.29. Energía cinética media por átomo en función del tiempo para los átomos del borde de grano.	62
4.30. Número de átomos en el borde de grano de la celda de simulación en función del tiempo.	62
4.31. Energía potencial total en átomos del borde de grano en la región de máxima interacción.	63
4.32. Energía potencial media por átomo del borde de grano en la región de máxima interacción.	64
4.33. Energía cinética total de los átomos del borde de grano en la región de máxima interacción.	64
4.34. Energía cinética media por átomo en del borde de grano en la región de máxima interacción.	65
4.35. Número de átomos del borde de grano en la región de máxima interacción. .	65
4.36. Energía potencial total en función del tiempo para los átomos BCC del bulk.	67
4.37. Energía potencial media por átomo en función del tiempo para los átomos BCC del bulk.	67
4.38. Energía cinética total en función del tiempo para los átomos BCC del bulk. .	68

4.39. Energía cinética media por átomo en función del tiempo para los átomos BCC del bulk.	68
4.40. Número de átomos en el bulk de la celda de simulación en función del tiempo.	69
4.41. Variación relativa al estado inicial del número de átomos en el bulk de la celda.	69
4.42. Energía potencial total de los átomos bulk de la región de máxima interacción.	70
4.43. Energía potencial media por átomo en bulk de la región de máxima interacción.	71
4.44. Energía cinética total de los átomos bulk de la región de máxima interacción.	71
4.45. Energía cinética media por átomo en bulk de la región de máxima interacción.	72
4.46. Número de átomos bulk de la región de máxima interacción.	72
4.47. Variación relativa al estado inicial del número de átomos del bulk en la región de máxima interacción.	73
4.48. Evolución de un corte en el tiempo de simulación, en donde la escala de colores representa la energía cinética. Los átomos en rojo se presentan con energías iguales o superiores al punto de fusión del niobio bulk.	74

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes Generales

En la generación de nuevas tecnologías para reactores de fisión de última generación y de los futuros reactores de fusión nuclear, así como en campos tan diversos como la biología, la química y la ciencia de materiales en general, se requiere de materiales nuevos que cumplan solicitudes cada vez más exigentes.

En este contexto surge la dinámica molecular, que representa un medio para simular y predecir el comportamiento de materiales, ante distintos escenarios. Al ser una simulación de nivel atómico, se tiene información fundamental que no se podría obtener de manera sencilla y que resulta de vital importancia al diseñar nuevos materiales para tecnologías nacientes. Un ejemplo de esto es la caracterización de los defectos de un material sometido a radiación por neutrones, u otras partículas, en donde el material es progresivamente deteriorado. El conocimiento del mecanismo con que este daño opera, es de gran valor a la hora de seleccionar y diseñar nuevos materiales para los requerimientos crecientes de estos tiempos.

Recientemente se han comenzado a estudiar materiales promisorios, como el tungsteno, el berilio y el niobio, entre otros, para aplicaciones de alta temperatura y radiación, en divertores de reactores de fusión nuclear [6, 7]. Estos dispositivos representan el futuro de la generación energética y su desarrollo está ligado al de materiales que resistan de mejor manera las cargas de trabajo extremas.

En el presente trabajo se considera un sistema de niobio nanoestructurado con fines antes mencionados, el cual será irradiado con neutrones. El proceso se modela mediante Dinámica Molecular Clásica (MD), para luego caracterizar su estado de defectos, de lo que se espera obtener importantes conclusiones acerca del fenómeno del daño por radiación en materiales nanoestructurados, que permita una mejor comprensión de él y pueda ser continuado a otras escalas posteriormente.

1.2. Motivación

Materiales como el tungsteno y sus aleaciones, y otros metales como el niobio o el berilio, tienen una alta temperatura de fusión, gran conductividad térmica y baja erosión por *sputtering*¹, por lo que se consideran de gran potencial para la construcción de divertores en futuros reactores de fusión nuclear, que requieren de materiales que en contacto con el plasma (plasma facing) puedan resistir altos flujos de neutrones y grandes cargas térmicas. Estas últimas se estiman del orden de 10 MW/m^2 en ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*).

Los materiales en contacto con el plasma protegen el primer muro o muro interno del reactor, del alto flujo de partículas y transfieren la energía térmica lejos de la superficie del muro interno, para ser aprovechada en la generación eléctrica. La interacción plasma-pared del tungsteno, niobio, y berilio entre otros, requieren una mejor comprensión que la actual, con el objeto de modelar el comportamiento del reactor a largo plazo, conociendo los mecanismos y efectos de la irradiación de neutrones sobre el primer muro del reactor de fusión. La reacción de fusión produce neutrones de energías en torno a los 14 MeV (reacción deuterio-tritio) y partículas alfa de 3.5 MeV que deben ser resistidas por el blindaje interior de los reactores.

El tungsteno, uno de los candidatos para los blindajes, tiene baja retención de isótopos de hidrógeno por lo que se induce, debido a los neutrones incidentes, helio en el tungsteno. El helio se une en el tungsteno con átomos intersticiales, vacancias, impurezas e hidrógeno disminuyendo el valor energético del hidrógeno. En este sentido el estudio de la producción de defectos en materiales pensados para fines como éste, adquiere un valor fundamental para el desarrollo de estas nuevas tecnologías.

En este contexto, aumentar la vida útil de materiales diseñados para someterse a condiciones extremas de calor y radiación, representa la principal motivación para estudios como éste.

1.3. Objetivos

Como objetivo general de este trabajo, se plantea conseguir una mejor comprensión del daño producido por la radiación neutrónica sobre un material destinado a resistir grandes sollicitaciones térmicas e irradiativas. Con objeto de comprender mejor el daño se desea conocer la forma en que la radiación afecta el material a nivel microscópico, en lo que respecta a la producción de defectos y su evolución. Esto debe ser complementado por un estudio a escalas mayores.

¹Vaporización de los átomos de un material sólido mediante el bombardeo de éste por iones energéticos.

Los objetivos específicos de este trabajo de título son:

- Modelar, mediante Dinámica Molecular, la irradiación a microescala del material propuesto, obteniendo la evolución a nivel atómico de la red propuesta y la generación de defectos en ella.
- Entender el comportamiento de las cascadas de desplazamientos que generan defectos en materiales sometidos a radiación, en particular la generación de pares átomo intersticial-vacancia o pares de Frenkel.
- Estudiar la generación, dinámica y evolución de los defectos inducidos por radiación del niobio (*Nb*) nanoestructurado, en la medida que la escala de análisis lo permita (picosegundos y nanómetros).
- Contabilizar los pares de Frenkel creados por la cascada generada por las partículas de radiación incidente, mediante métodos como Wigner-Seitz o CNA, para comprobar el comportamiento que se describe en la bibliografía para materiales como el tungsteno y hierro, entre otros.
- Comprender los métodos de análisis a nivel atómico utilizados y hacer uso de su potencialidad tanto como sea posible.
- Caracterizar la dinámica del borde de grano y su interacción con la cascada de desplazamientos generada por la radiación, para comprender la influencia que tiene el borde de grano en la recombinación y reducción del daño radiativo en materiales.

1.4. Alcances

Debido a que para caracterizar un material estructuralmente se ha de realizar un estudio multiescala, desde el nivel microscópico hasta el nivel de propiedades estructurales macroscópicas, se hacen necesarios varios estudios en cada nivel.

En este sentido, el alcance de este trabajo abarca la modelación mediante Dinámica Molecular (MD) de la etapa primaria del daño por radiación, esto es a microescala (primeros picosegundos y escalas espaciales del orden de nanómetros), dejando para estudios posteriores, los análisis de difusión de defectos a escalas de tiempo mayores (métodos cinéticos de Monte Carlo) y las etapas que transitan desde la simulación atómica hasta las propiedades mecánicas del material estudiado (dinámica de dislocaciones, elementos finitos, etc).

1.5. Estructura de la Memoria

En el capítulo 2 se dan las bases para comprender el trabajo realizado, comenzando por una breve revisión de los métodos necesarios para la simulación y el análisis de resultados, del sistema atómico en cuestión. Se enfatizan las características de la dinámica molecular, con sus campos de aplicación y sus limitaciones, especialmente de escala. Se dan antecedentes del daño por radiación en su estado de comprensión actual y cómo se modela numéricamente, junto con algunos resultados interesantes para otros materiales y configuraciones.

En el capítulo 3 se aborda el procedimiento empleado en las simulaciones realizadas y en el post-precesamiento de la información. Se enfatizan los recursos utilizados, la configuración de las condiciones iniciales para simular y se caracterizan los principales scripts propios creados para el procesamiento de datos y detección de defectos.

En el capítulo 4 se detallan los resultados obtenidos. Se inicia con los resultados asociados a la celda completa y posteriormente a una región inmediata a la cascada de desplazamientos en donde los defectos son identificados mediante una primera aproximación de borde de grano estático, que no admite variación. Luego, se pasa a una aproximación de borde de grano dinámico en que se permite una estructura de borde de grano ligeramente dinámica, lo que permite entre otras cosas corregir el valor del número de defectos y estudiar, mediante un filtro especialmente diseñado en este trabajo, discernir estructuras de borde de grano, defectos inducidos por radiación y átomos en red BCC (átomos *bulk*), dado que los dos primeros son en principio muy difíciles de distinguir. Estos resultados se presentan por estructura (cascada de desplazamientos, borde de grano y *bulk*).

En el capítulo 5 se presenta la discusión de los resultados del capítulo 4. Dada la evolución que exhibe la energía y número de átomos en las diferentes estructuras es posible caracterizar los intercambios en el borde de grano y cómo éstos intervienen en la recombinación y contención del daño radiativo.

Finalmente se muestran las conclusiones de este trabajo junto a algunas sugerencias de trabajo futuro.

Capítulo 2

Antecedentes y Discusión Bibliográfica

2.1. Materiales de Interés para Tecnología Nuclear

Un problema crítico en el desarrollo de energía de fusión nuclear así como de fisión de última generación, es el diseño de materiales que toleren el hostil ambiente radiativo en un reactor TOKAMAK. El reto entonces, para los materiales en contacto con el plasma (en el caso de un reactor TOKAMAK, las paredes interiores del divertor por ejemplo) es soportar la combinación inusual de daño extensivo por radiación y fuertes esfuerzos termo-mecánicos [8].

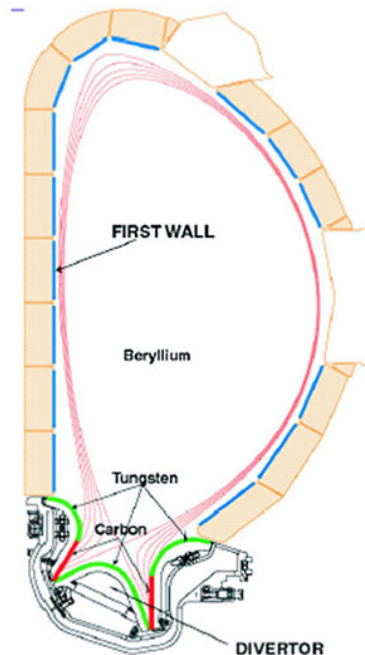


Figura 2.1: Sección poloidal de la cavidad contenedora del plasma, cuyo elemento extractor de calor, es el divertor en la parte inferior.

Algunos de los materiales estudiados con posible uso en reactores de fusión nuclear, son

berilio, tungsteno, carbono y acero. Otros elementos aleantes como el niobio de uso actual en reactores de fisión también representan alternativas para alguna de las nuevas tecnologías nucleares en desarrollo. En general se buscan materiales cuya vida útil bajo condiciones extremas de fusión y fisión nuclear, sea tan larga como sea posible. En la figura 2.1 se muestra distintos materiales propuestos para la superficie en contacto con plasma en el reactor TOKAMAK del proyecto ITER.

En este trabajo, se estudia el comportamiento de dos de estos elementos: niobio (Nb) y el tungsteno o wolframio (W). Algunas propiedades interesantes de estos metales, se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Propiedades de algunos Metales Refractarios. Tomado de [1]

Metal	Temperatura de Fusión ($^{\circ}$)	Densidad (g/cm^3)	$T = 1000^{\circ}C$		Temperatura de Transición ($^{\circ}C$)
			Resistencia a la Tracción (psi)	Esfuerzo de Fluencia (psi)	
Nb	2 468	8.57	17 000	8 000	-140
W	3 410	19.25	66 000	15 000	300

2.1.1. Tungsteno y Tungsteno Nanoestructurado

El wolframio o volframio, también llamado tungsteno, es un elemento químico de número atómico 74 que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica de los elementos. Es un metal escaso en la corteza terrestre, se encuentra en forma de óxido y de sales en ciertos minerales. Es de color gris acerado, muy duro y denso, tiene el punto de fusión más elevado de todos los metales y el punto de ebullición más alto de todos los elementos conocidos. Su estructura cristalina es de tipo BCC a temperatura ambiente.

El tungsteno es un material bajo intensa investigación con miras a servir para recubrir partes en contacto con el plasma en reactores de fusión nuclear, así como en reactores de fisión de última generación.

El tungsteno masivo o bulk (como se designa usualmente) se diferencia de su versión nanoestructurada en que éste último presenta nanogranos (es decir, es un policristal con granos de escala nanoscópica), lo que implica una razón entre átomos interiores del grano (o átomos *bulk*) a átomos del borde de grano, mucho mayor que en el caso de tungsteno masivo cuyos granos son varios órdenes de magnitud más grandes. En síntesis la nanoestructuración trata de materiales cuya escala típica de granos está en los nanómetros.

En este contexto, recientemente se ha estudiado y propuesto materiales nanoestructurados basados en tungsteno para el recubrimiento interno de reactores de fusión. Esta propuesta, que se postula como una alternativa al tungsteno masivo tradicional (bulk), trata de conseguir una mayor resistencia a las altísimas temperaturas y agresiones de la radiación que se producen en el interior de estos reactores, debido a que el tungsteno masivo presenta limitaciones que condicionan la viabilidad de los reactores en cuestión.

Uno de los materiales recientemente desarrollado consiste en recubrimientos de tungsteno nanoestructurado, es decir, de granos nanoscópicos, formado por columnas con un diámetro medio en torno a los 100 nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Estudios mecánicos realizados señalan que su dureza es cuatro veces mayor que la del tungsteno masivo. Además, estudios bajo irradiación evidencian que debido a la nanoestructuración algunos materiales presentan propiedades “auto-sanantes”. Es decir que son capaces de auto-eliminar parte del daño inducido por la irradiación, por lo que un nuevo material nanoestructurado de tungsteno sería más resistente a la irradiación que el tungsteno masivo.

En este último aspecto en [9] por ejemplo, se estudia que los bordes de grano pueden servir como efectivos disipadores de defectos inducidos por radiación, como átomos intersticiales y vacancias, donde los mecanismos involucrados aún son poco conocidos. En [9] se encuentra también que los bordes de grano (en cobre) tienen un efecto de “carga-descarga” de defectos. Bajo irradiación, átomos intersticiales son cargados en los bordes, los cuales entonces actúan como una fuente, emitiendo átomos intersticiales que aniquilan vacancias en el bulk. Este inesperado mecanismo de recombinación tiene una barrera energética mucho menor que la difusión convencional de las vacancias y es eficiente para aniquilar vacancias inmóviles en el bulk cercano, resultando en una auto-sanación del daño inducido por radiación en materiales nanoestructurados, que sean diseñados pensando en este efecto.

2.1.2. Niobio

Menos investigada su relación con la radiación que el tungsteno el niobio (o columbio) es un elemento químico de número atómico 41 situado en el grupo 5 de la tabla periódica de los elementos. Es un metal de transición dúctil, gris, blando y poco abundante. Se encuentra en el mineral niobita, también llamado columbita, y se utiliza en aleaciones. Se emplea principalmente aleado en aceros, confiriéndoles una alta resistencia.

La aplicación más importante del Nb es como elemento de aleación para la construcción de máquinas y gaseoductos de alta presión. También se utiliza en “superaleaciones”, para soportar temperaturas mayores a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Se utiliza también como recubrimiento para barras de combustible en reactores de fisión.

Este metal de transición de estructura cristalina bcc, tiene menor resistencia a la tracción que el tungsteno pero presenta buena resistencia a temperaturas elevadas, como se muestra en el cuadro 2.1, con una densidad bastante menor que el tungsteno. Por este motivo presenta interés como material nuclear y por ende resulta relevante estudiar sus propiedades bajo irradiación.

El niobio así como el niobio nanoestructurado no han sido previamente estudiados bajo irradiación, como si lo ha sido el tungsteno, sin embargo se sospecha que exhiba las mismas propiedades autocurativas del daño por radiación, como se ve en otros metales, como el hierro en algunas fases. En la figura 2.2 se muestran cristales de niobio de alta pureza.

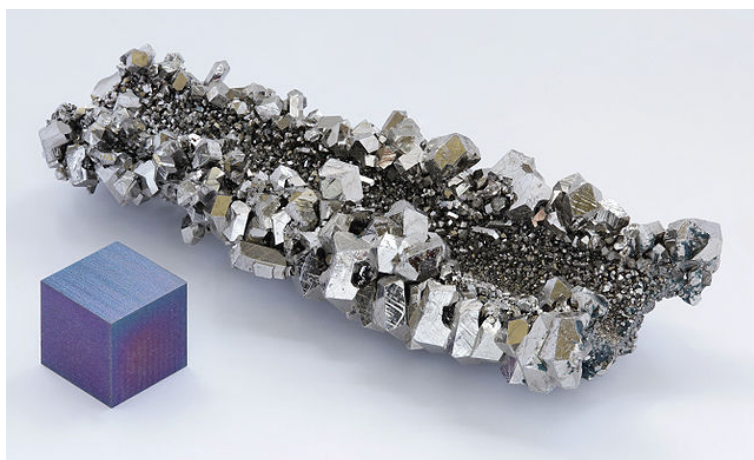


Figura 2.2: Cristales de Niobio de alta pureza (99.9%).

2.1.3. El Problema de la interacción Plasma-Pared

Un problema común de los sistemas de confinamiento magnético, como lo son los reactores de fusión TOKAMAK, es que el confinamiento del plasma que circula en su interior, está lejos de ser perfecto. El plasma entonces pierde partículas energéticas que bombardean las paredes de la cámara que lo contiene. Dichas partículas erosionan las superficies sobre las que inciden lo que limita la vida útil de la cámara del dispositivo que contiene el plasma, además de contaminar el plasma mismo.

El problema de las impurezas no solo se reduce a la limitación de la vida útil media de los materiales que componen el dispositivo, sino que al penetrar en el plasma estas impurezas producen además efectos adversos como:

- Dilución del combustible. Como la partículas que intervienen en las reacciones de fusión son los iones hidrogénicos, la presencia de átomos de impurezas reduce la densidad de iones reactivos.
- Pérdidas por radiación. La presencia de impurezas en el plasma aumenta las pérdidas radiativas que se producen en él. Estas pérdidas son especialmente importantes para átomos de alto Z cuyos electrones internos están fuertemente ligados.
- Reducción de eficiencia de los métodos de calentamiento.

De hecho la concentración de impurezas en el plasma puede impedir que se alcance la ignición de éste. Como se muestra en la figura 2.3, las concentraciones de impurezas admisibles son extremadamente pequeñas para impurezas pesadas como el molibdeno y el tungsteno [2].

Todo esto hace necesario explorar materiales de menor número atómico que el tungsteno que puedan presentar propiedades deseables. Entre ellos aparece por tanto el niobio, cuyo estudio en su forma nanoestructurada se presenta en este trabajo.

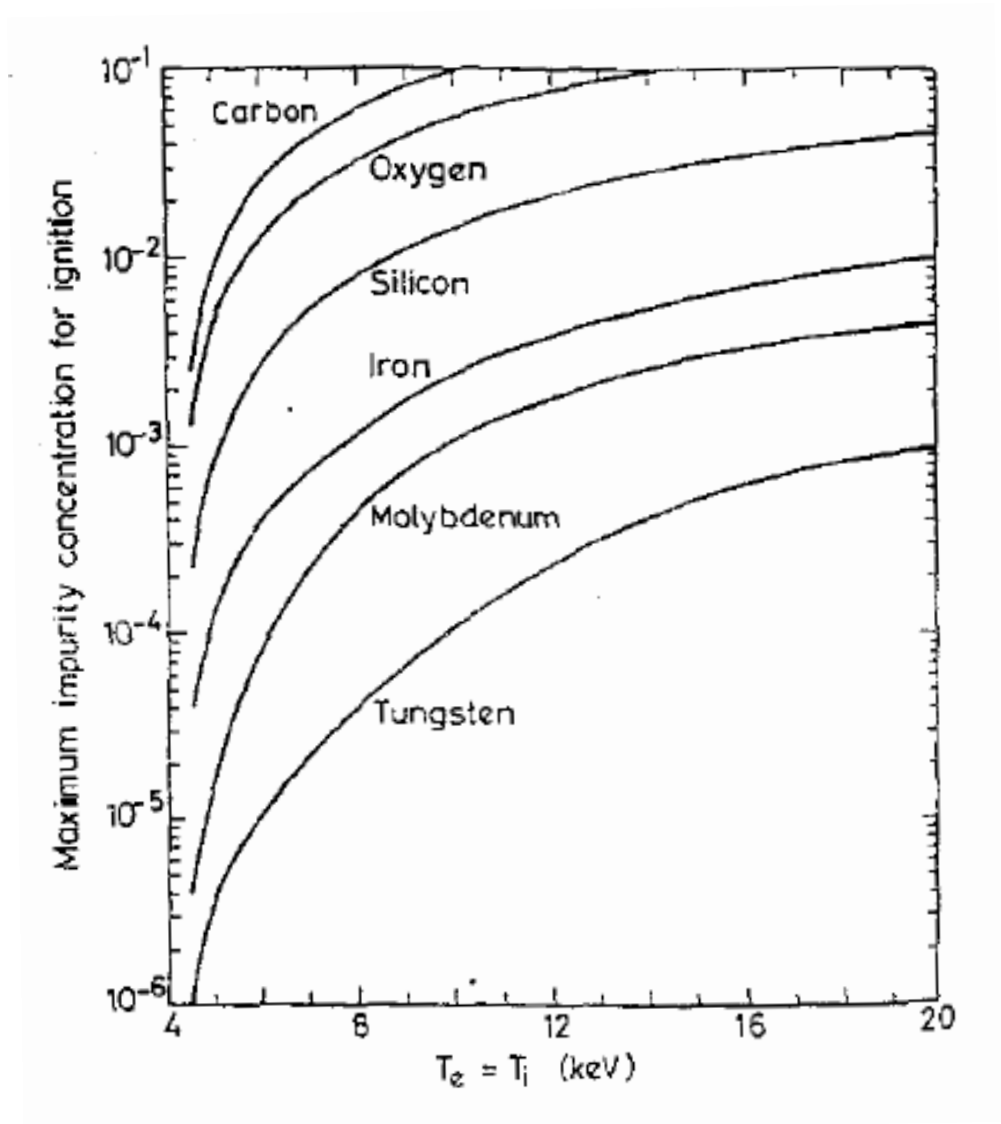


Figura 2.3: Máxima concentración de impurezas en un reactor de fusión. Tomado de [2]

2.2. Dinámica Molecular

Las simulaciones computacionales en física de materia condensada apuntan a calcular la estructura y dinámica a partir de una entrada a nivel atómico. La base teórica es la mecánica estadística (o termodinámica estadística), que relaciona las variables a nivel atómico con las cantidades macroscópicas de los materiales. La aproximación más simple es la Dinámica Molecular clásica (MD), en la que se resuelve numéricamente, las ecuaciones de movimiento de Newton, para un sistema de muchas partículas interactuantes (átomos o moléculas interactuando por ejemplo, con un potencial de pares). La base es por tanto la mecánica clásica, en donde se crea una trayectoria determinista en el espacio de fases del sistema. Luego la idea es simplemente tomar promedios temporales de los observables de interés a lo largo de dicha trayectoria, para luego traducir estos promedios a cantidades macroscópicas vía el ensamble termoestadístico adecuado [10].

Se ha de mencionar a este punto que métodos de cálculo de estructura electrónica ab-initio si bien tienen la ventaja de no requerir parámetros experimentales, partiendo de primeros principios mediante la teoría funcional de la densidad y la mecánica cuántica, el tiempo de cómputo para pasos temporales como los utilizados en la dinámica molecular, es decir del orden de femto-segundos, podría elevarse hasta millones de horas de CPU [3].

Otro método alternativo de simulación computacional es el método de Monte Carlo (MC) en donde se construye el espacio de fases del sistema, mediante un random-walk, donde se calculan probabilidades de transición de posiciones en el espacio físico, de tal manera que se mantengan los balances térmicos establecidos por la termodinámica estadística [10]. Este método es más adecuado para la transición termodinámica a una escala temporal y espacial mayores, dejando a la dinámica molecular como mejor opción para etapas de escalas muy cortas de tiempo reguladas por fenómenos (instantáneamente) fuera del equilibrio termodinámico.

En este punto conviene mencionar que existen también métodos como el de cálculo “ab initio MD” que incluye vía teoría funcional de la densidad (DFT), algunos grados de libertad electrónicos, calculando por tanto desde primeros principios. La ventaja es la prescindencia de las suposiciones ad-hoc que requieren los potenciales interatómicos para reconstruir la dinámica interatómica, siendo un factor en contra, la cantidad de tiempo y recursos de cómputo que consumen estos métodos [10]. En este último sentido, los cálculos ab-initio se limitan a sistemas compuestos por tan sólo algunos cientos de átomos [3].

El algoritmo se basa en un sistema de N partículas o átomos con coordenadas cartesianas $\vec{X} = \vec{r}_i$, $i = 1, \dots, N$, en un espacio de fases d -dimensional, como se muestra en la figura 2.4. La dinámica es entonces descrita por la ley de Newton:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = - \frac{\partial U_{pot}}{\partial \vec{r}_i} = \vec{f}_i \quad (2.1)$$

Donde m_i es la masa de la partícula i -ésima, \vec{f}_i , la fuerza actuando sobre ella, que se asume

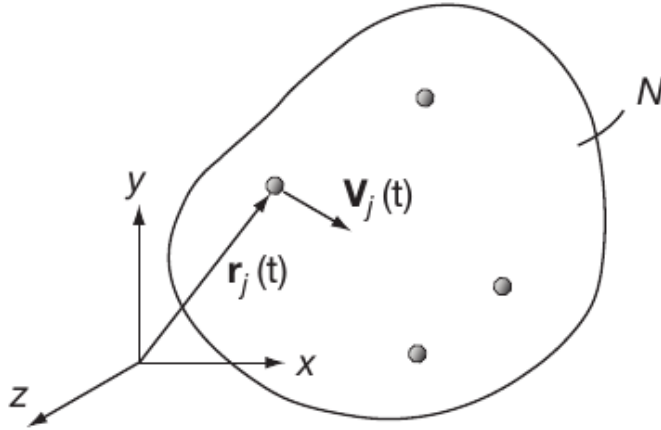


Figura 2.4: Una celda de simulación en dinámica molecular (MD) es un sistema de N partículas con condiciones iniciales y de borde. El resultado de la simulación son las trayectorias y velocidades de las partículas, con las que se derivan todas las demás propiedades. Tomado de [3].

enteramente debida a interacciones con las otras partículas, mediante el potencial:

$$U_{pot} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U(\vec{r}_{ij}), \quad \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j, \quad (2.2)$$

Donde este sistema de ecuaciones diferenciales debe integrarse numéricamente, para lo cual existen varios métodos, entre ellos el algoritmo de Verlet [10].

Obtenido el espacio fásico, las variables macroscópicas del material se obtienen a través del Hamiltoniano del sistema y el ensamble termodinámico correspondiente [3, 10].

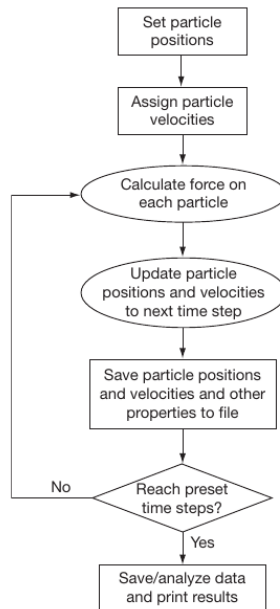


Figura 2.5: Diagrama de flujo típico de una simulación en dinámica molecular. Tomado de [3].

2.2.1. Limitaciones de la Dinámica Molecular

Las principales limitaciones de las simulaciones atómicas, provienen del hecho que a menudo deben cubrir muchas décadas en escalas temporal y espacial, para fenómenos cuya dinámica es a escalas muchísimas veces menores. Otra limitación aún más importante proviene de las múltiples escalas involucradas para llevar el fenómeno atómico a la caracterización estructural de los materiales macroscópicos, requiriendo métodos diferentes a cada nivel. Los potenciales interatómicos son finalmente la otra limitación importante, pues al ser muy costoso en tiempo y recursos usar métodos de primeros principios, el modelo descansa en la calidad del potencial utilizado [10].

Un ejemplo de las escalas, puede observarse al notar que las escalas de vibración atómica son del orden de los $10^{-12}s$ y a menudo se requieren escalas del orden de los fs para el paso temporal, lo que hace imposible en la práctica tener las 10^{15} iteraciones necesarias para por ejemplo modelar, mediante MD, un segundo de evolución temporal [10]. De esta forma la simulación por MD, no va mas allá de tiempos de evolución temporal de 1-10 ns [3] y pueden abarcar hasta 100 000 000 átomos [11]. El origen del paso temporal reside en que se debe mantener más pequeño que el período del mayor modo vibracional del átomo o molécula en cuestión para obtener una dinámica estable, de lo contrario los resultados carecen de sentido y comprobaciones de las cantidades conservadas en los ensambles termodinámicos, en los que se enmarca la simulación [12, 13]

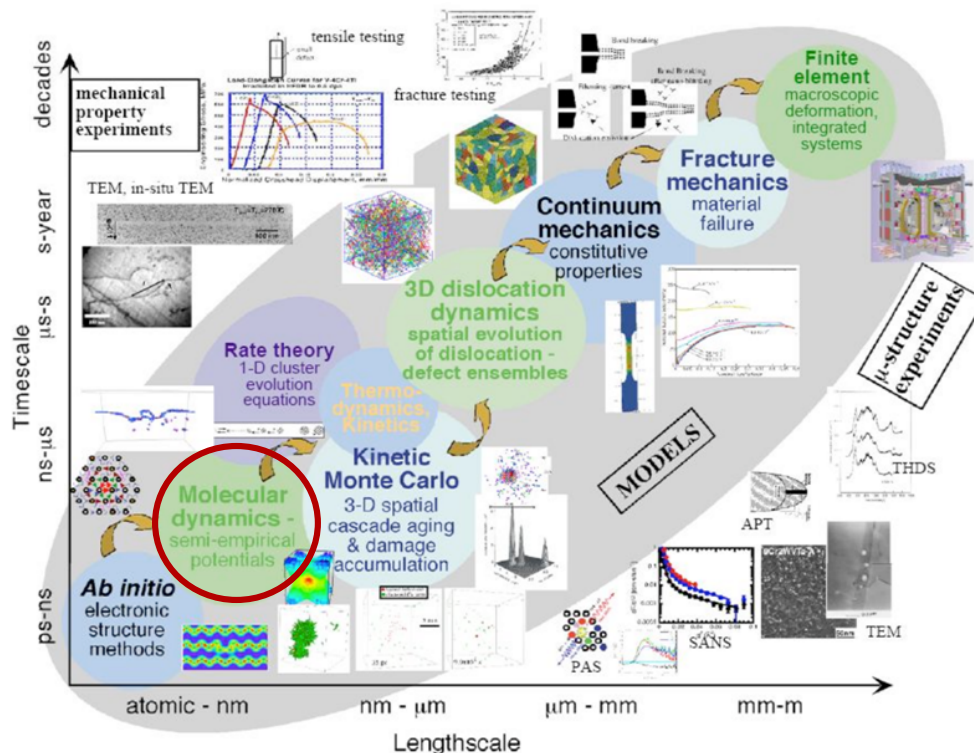


Figura 2.6: Esquema de los métodos utilizados para las distintas escalas espacio temporales, se observa enmarcado la escala asociada a la MD. Tomado de [4]

2.2.2. Potenciales Interatómicos

El elemento de la dinámica molecular, donde recae la complejidad teórica siendo el elemento crítico de validez en la simulación, es el potencial. Aunque puede derivarse de primeros principios, esto es poco práctico por los costos computacionales que conlleva, por lo que se utilizan potenciales semifenomenológicos, que encierran la naturaleza cuántica de los sistemas.

En el método de átomo embebido (EAM), se asume que la energía del cristal es la suma del potencial a pares y una energía requerida para embeber un átomo en un medio local con una densidad electrónica dada. EAM considera la dependencia del medio local del potencial y ha sido usado para resolver una variedad de problemas que involucran estructuras superficiales y estados de defectos [5].

Los potenciales EAM desarrollados para átomos de elementos puros no pueden generalmente aplicarse a aleaciones, para lo cual se puede considerar la generalización de los parámetros que se encuentra resumida en [5]. Cabe señalar que hay otros tipos de potenciales y en general se utilizan para evitar la complejidad de cálculo que da el uso de potenciales derivados de primeros principios).

En [7] se utilizan 3 potenciales de tipo EAM. Se utilizan potenciales de tipo Finnis-Sinclair y su versión mejorada llamada de Ackland-Thetford, que contiene un término adicional en la parte repulsiva del potencial a pares, para distancias interatómicas mejores a 2.7 Å para mejorar la compresibilidad a altas presiones. Sin embargo ambos difieren en la energía de formación de defectos, por un factor ligeramente mayor a 2. El potencial de Derlet-Nguyen-Dudarev provee las energías correctas para la formación de átomos intersticiales. Para las cascadas, en este caso se utiliza para interacciones de corto rango, el potencial universal de Ziegler-Bierzack-Littmark, requiriendo una expresión conectora entre el corto y mediano rango, entre los dos potenciales, del tipo:

$$\Phi = \exp(c_0 + c_1 r + c_2 r^2 + c_3 r^3) \quad (2.3)$$

Donde las constantes se eligen para ajustar una función suave en todo el rango del potencial. Debe tenerse en cuenta que en el método de átomo embebido del tipo Finnis, la energía potencial del átomo i , E_i rodeado de los átomos j está dada por:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V_{ij} - \sqrt{\sum_j \rho_{ij}} \quad (2.4)$$

Donde V_{ij} es el término de la interacción a pares y ρ_j es la contribución de la densidad electrónica del átomo j sobre el átomo i .

En términos comparativos, estos tres potenciales producen resultados similares en las cascadas de colisiones aunque sus umbrales de desplazamiento son diferentes. No obstante en la distribución de intersticiales, estos potenciales difieren [7].

Los potenciales de tipo Finnis-Sinclair, no reproducen las correctas energías de formación de los átomos intersticiales (SIAs). Para lo cual en casos como el de [6] se utilizan potenciales

interatómicos de tipo Finnis-Sinclair modificados por Dudarev et al. [14] que produce casi las mismas energías de formación de SIAs que aquellas obtenidas de cálculos ab-initio o de primeros principios.

De lo analizado previamente se puede destacar la importancia de la selección del potencial a utilizar, así como el tremendo potencial de la simulación por MD.

2.2.3. Potenciales de tipo EAM (Embbded Atom Method)

Entre los numerosos tipos de potenciales desarrollados para simulaciones en MD, por su particular aplicabilidad y buenos resultados, se destacan los potenciales de método de átomo embebido, o potenciales EAM y sus versiones generalizadas para aleaciones. Estos potenciales semi-empíricos son particularmente útiles para aleaciones metálicas y su uso es el más extendido en este tipo de simulaciones. En el método EAM, la energía E del cristal puede expresarse como:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_i F_i(\rho_i) \quad (2.5)$$

Donde ϕ_{ij} representa la energía de interacción del átomo i con el átomo j , separados una distancia r_{ij} y F_i da cuenta de la energía de embebimiento para ubicar un átomo i en un sitio de la red con densidad electrónica ρ_i , que puede calcularse como:

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (2.6)$$

Donde $f_j(r_{ij})$ es la densidad electrónica en el sitio del átomo i , surgida del átomo j a una distancia r_{ij} .

Para que el modelo EAM se generalice para aleaciones, debe normalizarse las distancias de corte. Para esto el potencial de pares se elige de la forma:

$$\phi(r) = \frac{A \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_c} - \kappa \right)^{20}} - \frac{B \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_c} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.7)$$

Donde r_c es el espaciamiento de equilibrio con los vecinos más cercanos y el resto son parámetros ajustables y además:

$$f(r) = \frac{f_c \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_c} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.8)$$

Finalmente la función de embebimiento $F_i(\rho_i)$ se calcula por partes con el fin de ajustar una curva suave a los datos experimentales a partir de los cuales se obtienen todos los parámetros de ajuste del modelo EAM. Entonces,

$$F(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, & \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0.85\rho_e \\ \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, & \rho_n \leq \rho < \rho_o, \quad \rho_o = 1.15\rho_e \\ F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, & \rho_o \leq \rho \end{cases} \quad (2.9)$$

Parámetros para varios metales y aleaciones pueden encontrarse en [5] y otras fuentes del mismo autor. En la figura 2.7 se puede ver un ejemplo de estas tablas de parámetros para el modelo EAM.

	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
r_e	2.556162	2.891814	2.885034	2.488746	2.750897	2.771916	2.886166	3.499723
f_e	1.554485	1.106232	1.529021	2.007018	1.595417	2.336509	1.392302	0.647872
r_e	22.150141	15.539255	21.319637	27.984706	22.770550	34.108882	20.228537	8.906840
a	7.669911	7.944536	8.086176	8.029633	7.605017	7.079952	6.942419	8.468412
b	4.090619	4.237086	4.312627	4.282471	4.056009	3.775974	3.702623	4.516486
A	0.327584	0.266074	0.230728	0.439664	0.385412	0.449644	0.251519	0.134878
B	0.468735	0.386272	0.336695	0.632771	0.545121	0.593713	0.313394	0.203093
	0.431307	0.425351	0.420755	0.413436	0.425578	0.413484	0.395132	0.425877
l	0.86214	0.850703	0.841511	0.826873	0.851156	0.826967	0.790264	0.851753
F_{n0}	-2.176490	-1.729619	-2.930281	-2.693996	-2.320473	-4.099542	-2.806783	-1.419644
F_{n1}	-0.140035	-0.221025	-0.554034	-0.066073	-0.421263	-0.754764	-0.276173	-0.228622
F_{n2}	0.285621	0.541558	1.489437	0.170482	0.966525	1.766503	0.893409	0.630069
F_{n3}	-1.750834	-0.967036	-0.886809	-2.457442	-0.932685	-1.578274	-1.637201	-0.560952
F_0	-2.19	-1.75	-2.98	-2.70	-2.36	-4.17	-2.83	-1.44
F_1	0	0	0	0	0	0	0	0
F_2	0.702991	0.983967	2.283863	0.282257	1.966273	3.474733	0.929508	0.921049
F_3	0.683705	0.520904	0.494127	0.102879	1.396717	2.288323	-0.682320	0.108847
h	0.921150	1.149461	1.286960	0.509860	1.399758	1.393490	0.779208	1.172361
F_e	-2.191675	-1.751274	-2.981365	-2.700493	-2.362609	-4.174332	-2.829437	-1.440494

	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
r_e	2.481987	2.728100	2.860082	2.740840	3.196291	2.505979	2.933872	3.199978
f_e	1.885957	2.723710	3.086341	3.487340	0.544323	1.975299	1.863200	2.230909
r_e	20.041463	29.354065	33.787168	37.234847	7.132600	27.206789	25.565138	30.879991
a	9.818270	8.393531	8.489528	8.900114	10.228708	8.679625	8.775431	8.559190
b	5.236411	4.476550	4.527748	4.746728	5.455311	4.629134	4.680230	4.564902
A	0.392811	0.708787	0.611679	0.882435	0.137518	0.421378	0.373601	0.424667
B	0.646243	1.120373	1.032101	1.394592	0.225930	0.640107	0.570968	0.640054
	0.170306	0.137640	0.176977	0.139209	0.5	0.5	0.5	0.5
l	0.340613	0.275280	0.353954	0.278417	1.0	1.0	1.0	1.0
F_{n0}	-2.534992	-3.692913	-5.103845	-4.946281	-0.896473	-2.541799	-3.203773	-4.485793
F_{n1}	-0.059605	-0.178812	-0.405524	-0.148818	-0.044291	-0.219415	-0.198262	-0.293129
F_{n2}	0.193065	0.380450	1.112997	0.365057	0.162232	0.733381	0.683779	0.990148
F_{n3}	-2.282322	-3.133650	-3.585325	-4.432406	-0.689950	-1.589003	-2.321732	-3.202516
F_0	-2.54	-3.71	-5.14	-4.96	-0.90	-2.56	-3.22	-4.51
F_1	0	0	0	0	0	0	0	0
F_2	0.200269	0.875874	1.640098	0.661935	0.122838	0.705845	0.608587	0.928602
F_3	-0.148770	0.776222	0.221375	0.348147	-0.226010	-0.687140	-0.750710	-0.981870
h	0.391750	0.790879	0.848843	-0.582714	0.431425	0.694608	0.558572	0.597133
F_e	-2.539945	-3.712093	-5.141526	-4.961306	-0.899702	-2.559307	-3.219176	-4.509025

Figura 2.7: Parámetros del modelo EAM. Tomado de [5]

2.2.4. Algoritmo de Integración

Para resolver el sistema atómico se requiere de un potencial adecuado y de un algoritmo de Integración que permita obtener la solución numérica para la evolución temporal del espacio

fásico. Para ello el método más comunmente utilizado en este tipo de usos, es el algoritmo de Verlet.

Este algoritmo computacionalmente eficiente se deriva expandiendo las posiciones de cada átomo i como sigue:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} (\delta t)^2 \vec{f}_i(t) + \frac{1}{6} (\delta t)^3 \vec{b}_i(t) + O((\delta t)^4) \quad (2.10)$$

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} (\delta t)^2 \vec{f}_i(t) - \frac{1}{6} (\delta t)^3 \vec{b}_i(t) + O((\delta t)^4) \quad (2.11)$$

Donde $\vec{r}_i(t)$ es la velocidad de la i -ésima partícula en el tiempo t y $\vec{b}_i(t)$ es el correspondiente vector que aparece en el tercer orden en la expansión de Taylor. Se ha sustituido además la ecuación de Newton en las ecuaciones anteriores. Sumando las ecuaciones se obtiene:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \frac{1}{m_i} (\delta t)^2 \vec{f}_i(t) + O((\delta t)^4) \quad (2.12)$$

Y se obtiene la velocidad posteriormente restando las expansiones:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2(\delta t)} [\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)] + O((\delta t)^3) \quad (2.13)$$

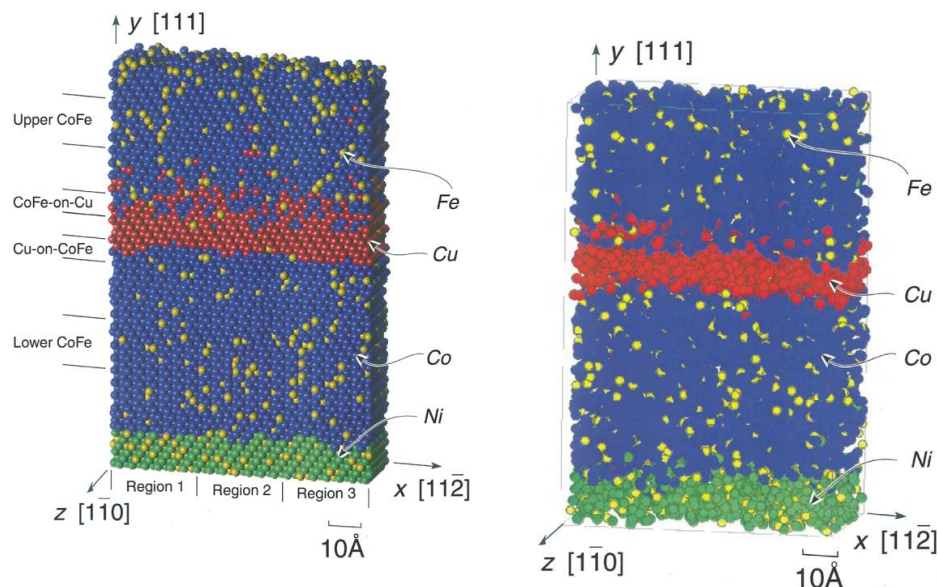
Una peculiaridad del algoritmo de Verlet es el hecho de que las velocidades son actualizadas un paso después: las velocidades a tiempo t pueden únicamente ser calculadas tras obtener las posiciones en el tiempo $t + \delta t$. Existe una versión del algoritmo llamado “Velocity Verlet” que consigue una actualización simultánea de posiciones y velocidades, no obstante se obtiene una precisión y trayectorias idénticas [10].

2.3. Validación Experimental

En [5] se realiza un estudio teórico y experimental, sobre multicapas metálicas, verificando un efecto llamado magnetorresistencia gigante o GMR. En particular se efectúa el estudio, de la deposición de multicapas de *CoFe/Cu/CoFe* donde el grosor de la intercapa de cobre, así como su difusión en las capas de *CoFe* y lo raso de la intercapa, intervienen directamente en las propiedades magnetorresistentes, por lo que el estudio apunta a optimizar este aspecto. El resultado de este estudio combinado es que una alta energía de deposición hace mas plana la interfaz de *CoFe/Cu*, no obstante favorece la difusión de cobre en el bulk de *CoFe*, y mediante simulaciones realizadas por dinámica molecular (MD), se encuentra que una energía modulada consigue mejores resultados que cualquier energía optima, y se propone una energía pulsada más finamente consigue en las simulaciones mejores resultados todavía.

Un valor interesante en [5] es que combina la simulación y el experimento (por el método 3DAP, ver en [5]), obteniendo resultados que se pueden comparar validando el resultado de la simulación.

En las figuras 2.8(a) y 2.82.8(b) se aprecia los resultados simulado y experimental, no solo formándose las mismas capas, sino que teniendo grosores similares.



(a) Esquema de esferas de la multicapa metálica simulada por MD.

(b) Esquema de esferas de la multicapa metálica medida experimentalmente por método 3DAP.

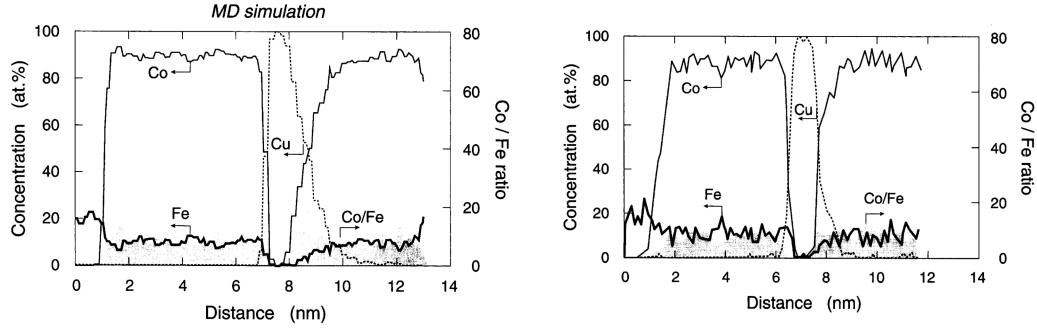
Figura 2.8: Multicapa estudiada por MD y experimentalmente. Tomado de [5].

No obstante la gran similitud entre los métodos, se observan diferencias si se mira los gráficos de concentración en función de la distancia al sustrato en la figura 2.9 se observan discrepancias pequeñas. Estas se deben fundamentalmente a que la calidad de la simulación descansa en la calidad del potencial utilizado [5].

2.4. Daño por Radiación

2.4.1. Cascadas de Desplazamiento

En un material cristalino, una cascada de desplazamiento puede ser visualizada como una serie de colisiones elásticas que se inician cuando un átomo dado absorbe la energía de un neutrón incidente. Este átomo inicial o PKA (*primary knock on atom*) rebotará disipando una cierta cantidad de energía con una serie de átomos que a su vez repetirán el proceso hasta disipar la energía inicial. Los sólidos cristalinos existen fuerzas de enlace que surgen de la presencia de otros átomos, por lo que para que un átomo sea desplazado se requiere



(a) Composición vs espesor de la multicapa metálica simulada por MD. (b) Composición vs espesor de la multicapa metálica medida experimentalmente por método 3DAP.

Figura 2.9: Composición de la multicapa estudiada por MD y experimentalmente. Tomado de [5].

un mínimo de energía que se conoce como energía umbral de desplazamiento E_d típicamente entre 20 y 40 eV [3]. De esta forma se generan átomos intersticiales (SIA's) y vacancias, que se denominan **pares de Frenkel**.

La irradiación de neutrones de fusión, de 14 MeV, produce daño por desplazamiento de átomos en la forma de pares de Frenkel (par conformado por un átomo intersticial desplazado y la vacancia respectiva), vacancias, clusters de vacancias y dislocaciones. La alta energía de los PKAs creados como resultado de la dispersión elástica e inelástica de neutrones, puede hacerlos dejar sus sitios de la red y transferir su energía a otros átomos de la red, formando cascadas o subcascadas de desplazamiento. Es sabido que la irradiación neutrónica tras largos periodos induce cambios en la microestructura y degrada las propiedades mecánicas [6, 15]. En ambientes de radiación de alta energía, los átomos intersticiales (SIAs) se mueven fácilmente por sus pequeñas barreras de migración causando el cambio de las propiedades mecánicas, deteriorando el desempeño y la vida útil del material [6].

2.4.2. Simulación del Daño por Radiación

La dinámica molecular (MD) es una excelente herramienta para proveer información del estado de daño primario (en los primeros picosegundos después de la colisión primaria) debido a las cascadas de desplazamiento en los materiales. Escalas típicas para el método de simulación por MD están en el orden de los nanómetros y picosegundos [15]. Para simular el impacto del neutrón se asigna al PKA una cierta cantidad de energía cinética, dando comienzo a la evolución.

La simulación de las cascadas de desplazamiento de defectos, que ocurre en los primeros picosegundos, deposita una energía cinética en una serie de átomos de la red modelada, promoviendo la evolución del sistema que dispersa esta energía en el material, a través de

interacciones sucesivas por choques, creando y movilizandoo defectos (y también aniquilando estos defectos), formando una cascada de desplazamientos, que similar al efecto de impactar bolas de billar en una mesa llena de ellas, produce una seguidilla de choques y desplazamientos, que en el caso de dinámica molecular, colaboran a la creación de defectos inicialmente. Esta etapa dura del orden de decenas de picosegundos, antes que mecanismos de difusión comiencen a preponderar, donde debido a las limitaciones computacionales, es conveniente pasar a un método más adecuado, para escalas de tiempo mayores, pasado de microescalas a mesoescalas. Para trabajar en mesoescalas se requieren métodos cinéticos de Monte Carlo, que en [16] también son explorados y comparados. Es en éstas mesoescalas es donde ocurre la formación de clusters de defectos. Un resultado interesante es el hecho de que las densidades de defectos, son más sensitivas a los procesos de difusión que a las cascadas de desplazamiento en el dominio de la MD [16].

Debido a que la evolución del daño en un ambiente de radiación cubre varias escalas de tiempo y espacio, para de predecir los cambios en las propiedades mecánicas del material macroscópico inducidos por la radiación se utilizan distintos modelos existentes para encadenar el rango de fenómenos desde los átomos disparados por el impacto de partículas irradiadas, hasta el estado de defectos macroscópico del material. A nivel atómico la generación de cascadas de colisiones disparada por los primeros átomos eyectados por la radiación, la subsecuente recuperación parcial y la evolución posterior resultante, es naturalmente modelada por la dinámica molecular y como ya se ha mencionado, la evolución de escalas de tiempo mayores a métodos como el método cinético de Monte Carlo (KMC) [16], que describe la evolución termal de los defectos puntuales que simula la MD, obteniendo en la etapa termal, la formación de clusters de defectos que tienen influencia directa en los estados defectos y propiedades macroscópicas del material. El modelo KMC puede ser extendido al modelo de objetos cinéticos de Monte Carlo (OKMC) que permite mejores parámetros de difusión [16].

El tamaño de los clusters es particularmente relevante para el endurecimiento inducido por radiación apuntando a la importancia de llevar a cabo estudios más detallados de la posible correlación entre la estructura interna de las cascadas de desplazamiento y de la evolución de la distribución de tamaños de los clusters [16].

Se han desarrollado algunas maneras de optimizar y agilizar los cálculos en los códigos de MD. Un ejemplo lo representan códigos en que el paso temporal de iteración, se utiliza diferenciado dependiendo de la interacción de cada zona de material, es decir, se usa un mayor paso temporal en zonas del material que han sido escasas o nualmente afectados por las cascadas de desplazamiento inducidas por la radiación, ahorrando tiempo de computo [16].

En general, los tamaños de los sistemas a estudiar dependen y se eligen de acuerdo a la energía del PKA y el número de átomos, por ejemplo, en [7] varia desde 119 000 a 2 millones y en este mismo estudio se toma una condición de fin de la simulación, en la que tras 2 ps sin cambios en la producción de defectos se detiene el algoritmo.

En la figura 2.10 se observa que la cantidad de defectos en estado estacionario aumenta con la energía incidente de la radiación y por tanto, el daño al material es mayor.

En [6] se simularon los daños por radiación utilizando celdas computacionales con 1 024 000 átomos, correspondientes a un sistema cubico de $25.3 \times 25.3 \times 25.3 \text{ nm}$. Antes de la simula-

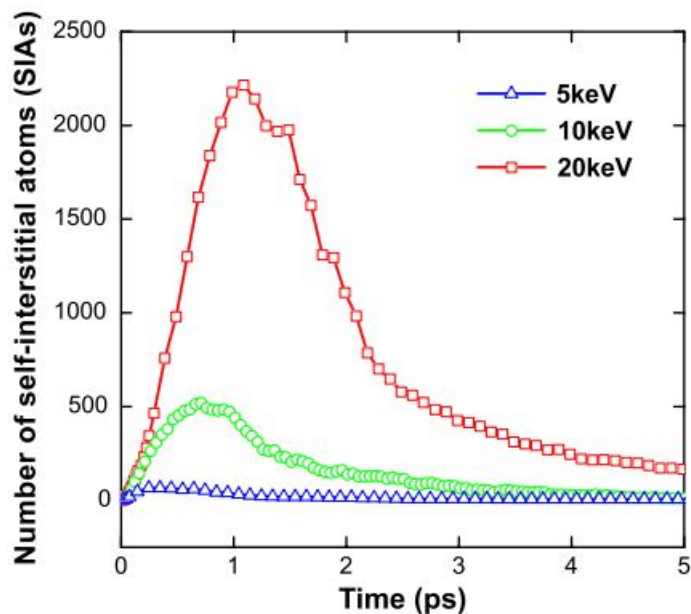


Figura 2.10: Variación de átomos intersticiales (SIAs) producidos en la simulación de daño radiativo, para diferentes energías incidentes (PKA energy). Tomado de [6].

ción de la radiación el sistema debió ser equilibrado por 10 ps a 300 K usando un ensemble canónico (NVT: fija temperatura, volumen y número de partículas) y condiciones de borde periódicas (PBC) en todas las direcciones. En casos como este se equilibra el sistema para lograr condiciones iniciales a temperaturas distintas de 0 K lo que obliga a termalizar el sistema antes de irrumpir en el con el daño radiativo [6, 10]. La simulación de la cascada se inicia imponiendo una energía cinética específica al átomo de impacto primario o PKA a lo largo de una dirección escogida, forzando a moverse al PKA e iniciando la cascada de desplazamiento respectiva. La simulación del daño radiativo fue realizada en [6] bajo un ensemble microcanónico (NVE) sin mantener fija la temperatura (como en el caso de la termalización), y se varió el paso temporal de 10^{-17} s a 10^{-15} s para mantener la energía constante. Para estudios más específicos, se utilizó una caja de simulación algo más pequeña, con los mismos procedimientos de termalización y daño radiativo. Se utilizaron tiempos de simulación de 8, 12 y 16 ps cuando a energía del PKA 5, 10 y 20 keV respectivamente, donde el tiempo descrito representa el tiempo que tardó el sistema en alcanzar un estado estacionario.

Neutrones rápidos crean átomos de retroceso con energías cinéticas en el rango de 1 a 100-200 keV. Los defectos producidos en materiales de fusión usualmente tienen energías de PKAs bajo los 100 keV [15].

Gran cantidad de átomos en la simulación y un tiempo de desplazamiento en las cascadas pequeño, requieren grandes recursos computacionales, haciendo necesarios algoritmos de paralelización para reducir el tiempo de cómputo. En MD (clásica) la naturaleza cuántica de la simulación está contenida en los potenciales interatómicos, haciendo depender de éstos la calidad de la simulación en su conjunto. Los potenciales interatómicos son por lo tanto, críticos en el realismo de las simulaciones realizadas [15].

Adicionalmente se puede calcular una eficiencia de la cascada de desplazamientos, como la razón entre el número de pares de Frenkel simulados en estado estacionario y el número teórico calculado mediante:

$$NRT = \frac{0.8E_{PKA}}{2E_d} \quad (2.14)$$

Donde E_{PKA} es la energía del PKA inicial y E_d es la energía umbral para que el desplazamiento cree un par de Frenkel estable. Para el tungsteno se tiene que E_d toma un valor cercano a 90 eV [15].

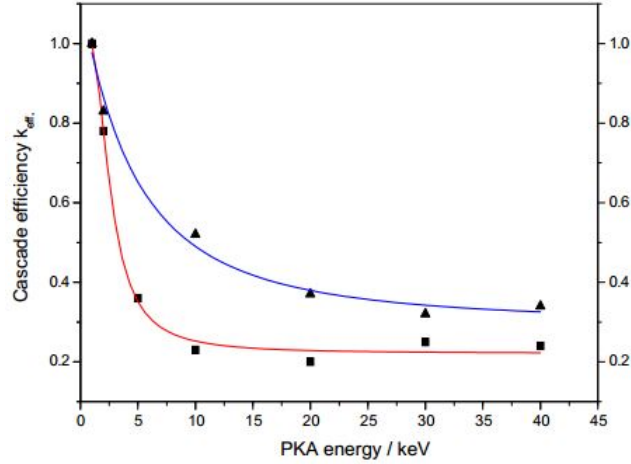


Figura 2.11: Eficiencia de la cascada de desplazamientos. Se señala en cuadrados la eficiencia para el modelo de MD (curva inferior, roja).

En la figura 2.11 se observa que la eficiencia decrece con la energía de los PKAs, haciendo válida la formula NRT sólo como una forma gruesa de predecir el daño a los materiales.

2.4.3. Daño Primario y Nanoestructuración

Se entiende por daño primario, a la formación de defectos puntuales como los pares de Frenkel, durante las cascadas de desplazamiento. El daño primario es aquel que toma lugar en el tiempo inmediato a la irradiación durante las cascadas de desplazamiento, en órdenes de tiempo de los picosegundos, siendo la etapa de difusión de defectos un orden de magnitud de análisis separado dentro del contexto de un estudio multiescala que liga el nivel atómico con el nivel de microestructura y en último término macroscópico [3].

El proceso del daño primario se estructura en 3 etapas características en la evolución de las cascadas de desplazamiento: la etapa balística o de generación de defectos, seguida por un máximo número de defectos generados para ser seguida por una fase de recombinación en que el número de defectos disminuye hasta llegar a un número estacionario de defectos. Esto se muestra en la figura 2.10, así como en la serie de imágenes de los defectos en la figura 2.12.

Recientemente se ha descubierto que en materiales nanoestructurados y por tanto con mayor cantidad de bordes de grano (GB) por unidad de volumen, la cantidad estacionaria

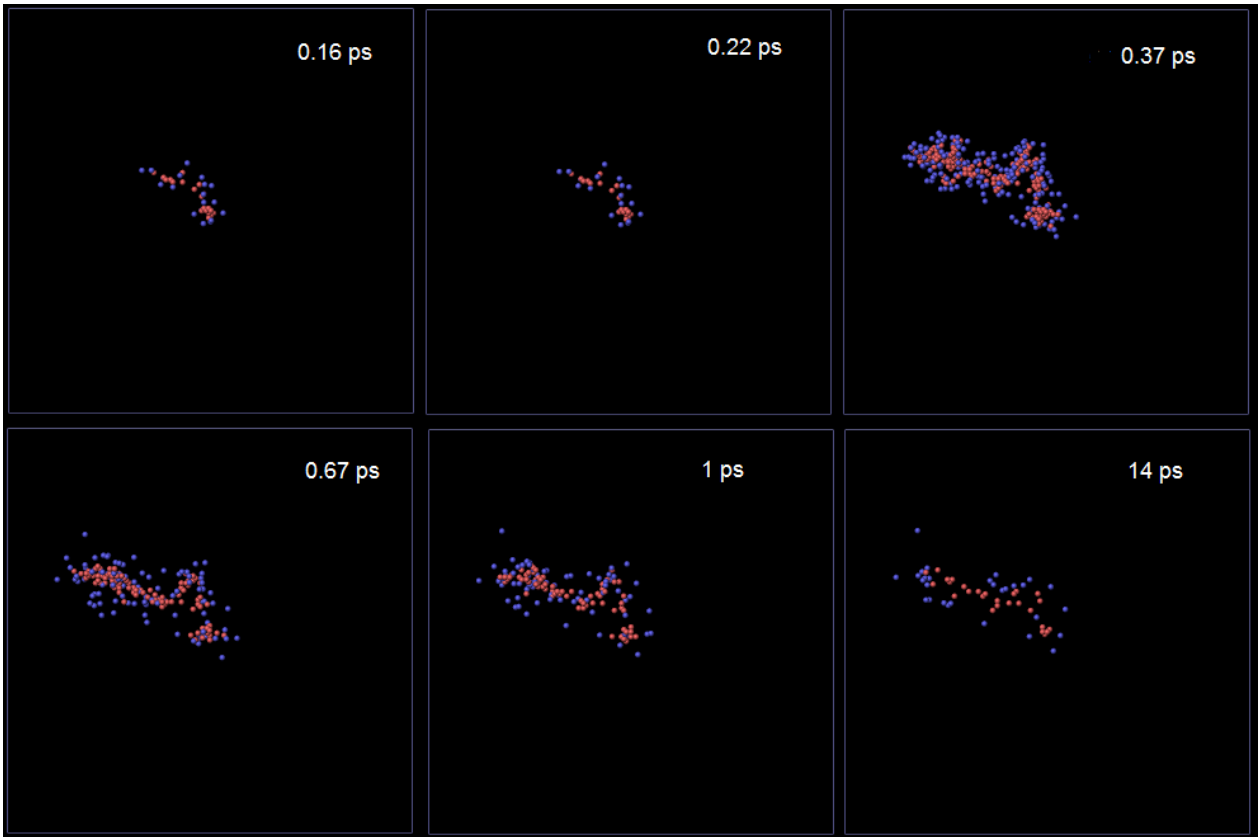


Figura 2.12: Imágenes de la secuencia de generación y recombinación de defectos para tungsteno bulk. Tomado de [4].

de defectos inducidos por radiación, como pares de Frenkel, es menor, evidenciando un proceso mejorado de recombinación. Esto se ha observado en algunos metales como el hierro y tungsteno, siendo aún una incógnita los mecanismos que operan para que esto ocurra [16].

En este último sentido hay varias propuestas de explicación que se basan en la idea que los bordes de grano funcionan como sumideros de defectos puntuales, como son los SIA's. Se propone que el umbral de desplazamiento es menor en estas áreas, promoviendo la recombinación con vacancias presentes en el bulk de los granos. También se propone que el umbral de desplazamiento de los bordes de grano es menor con mayor cantidad de pares de Frenkel, haciendo más móvil las interfaces que atrapan y recombinan los defectos [8, 17–20]. El resultado final, sigue siendo que la nanoestructuración favorece la resistencia a la radiación, asociada a los bordes de grano en el material.

2.5. Detección de Defectos: Pares de Frenkel

2.5.1. Método de Wigner-Seitz

En modelos puramente balísticos que desprecian interacciones del medio circundante, la detección se realiza simplemente por identificación de un átomo desplazado y la vacancia más cercana. Sin embargo en modelación por dinámica molecular, pueden obtenerse distorsiones de la red, haciendo ambigua la detección directa. Para la detección de pares de Frenkel en MD, se utilizan dos aproximaciones, ambas basadas en la ocupación de un volumen de control dado sobre un sitio de la red. En un caso este volumen es una celda de Wigner-Seitz y en otro es un volumen esférico caracterizado por un radio (en el hierro, por ejemplo, de $0.3a_0$). Si ya sea la celda de Wigner-Seitz, o el volumen esférico está vacío, el sitio de red se considera una vacancia mientras que si contiene dos átomos, se cuenta uno de ellos como un átomo intersticial. La principal distinción entre ambos volúmenes de control es que las esferas no llenan todo el espacio, mientras que las celdas de Wigner-Seitz si. A pesar de esa diferencia, los resultados del conteo de pares de Frenkel son casi idénticos [16].

Se utiliza el método de Wigner-Seitz, tanto en [6] como en otros trabajos debido a que tiene la ventaja de no estar sujeto a una distancia de corte arbitraria, para determinar vacancias y átomos intersticiales.

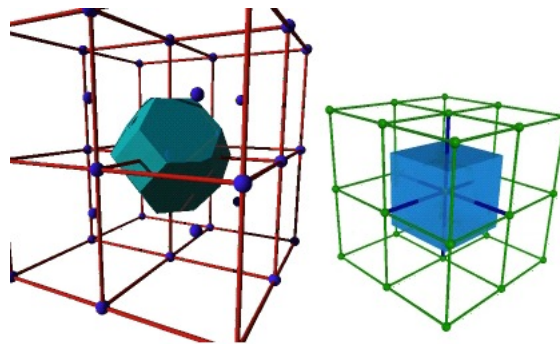


Figura 2.13: Ejemplos de Celdas de Wigner-Seitz para redes fcc y bcc (izquierda y derecha respectivamente).

El algoritmo para construir la celda primitiva de Wigner-Seitz es:

1. Elegir un sitio de red como el origen.
2. Trazar vectores desde el origen hasta todos los puntos de red vecinos.
3. Construir un plano perpendicular a y pasando a través del punto medio de cada vector.
4. El volumen encerrado por estos planos es la celda de Wigner-Seitz.

No obstante lo ampliamente difundido de este método de detección por su naturaleza, presenta problemas en cristales nanoestructurados siendo incapaz de diferenciar correctamente los bordes de grano de los pares de Frenkel. Es por ello que se considera en este trabajo otros métodos alternativos cuya combinación entre tiempo de cómputo y utilidad permita trabajar adecuadamente [21–23].

2.5.2. Common Neighbor Analysis (CNA)

Uno de los métodos más extendidos para caracterizar la estructura atómica local, es el llamado Common Neighbor Analysis (CNA). Mediante éste método es posible clasificar de manera no ambigua la estructura local del entramado atómico en estudio [21,22]. Este método resulta especialmente útil al tratar con materiales que presentan nucleación o zonas bifásicas locales, permitiendo una identificación estructural sencilla a un tiempo computacional relativamente corto [23].

El método CNA original, propuesto por Honeycutt y Andersen se representa la estructura local atómica mediante diagramas. Comenzando con un par de átomos α y β , el diagrama es clasificado por un conjunto de 4 índices:

1. con valores 1 o 2 indicando que α y β son vecinos más cercanos (1 para sí y 2 para no).
2. indica el número de vecinos más cercanos compartidos por el par (α, β) (vecinos comunes, que inspira el nombre del métodos).
3. indica el número de enlaces entre los vecinos comunes.
4. diferencia los diagramas con los mismos 3 índices anteriores pero con diferentes enlaces entre los vecinos comunes.

Aquí dos átomos son vecinos cercanos si la distancia entre ellos es menor que una cierta distancia de corte, que se define en general como el primer mínimo en la función distribución de pares.

Como se considera un par, para asignar los índices, implica que para cada átomo i existen varios sets de índices. El número de veces que se repite cada cuarteto de índices para un átomo i se encuentra tabulado para las estructuras de redes conocidas, permitiendo la clasificación estructural del átomo. En la figura 2.14 se observan los sets de índices correspondientes a un átomo en red FCC (a) y red hcp y BCC (b-d).

2.5.3. Parámetro de Centro-Simetría (CSP)

Este método propuesto por Kelchner, Plimpton y Hamilton, cuantifica las desviaciones locales desde la centrosimetría en una estructura centrosimétrica como un red BCC o FCC. Basado en esto, se identifican defectos de regiones elásticamente deformada. El cálculo del parámetro se basa en el hecho de que un material permanece centro-simétrico bajo deformación elástica homogénea [21–23].

En una red BCC cada átomo tiene 7 pares de vecinos cercanos. En este contexto el parámetro de centro-simetría se calcula:

$$CSP = \sum_{i=1,7} | \vec{r}_i + \vec{r}_{i+7} | \quad (2.15)$$

Donde \vec{r}_i y \vec{r}_{i+7} son los vectores de enlace entre los pares opuestos de vecinos cercanos.

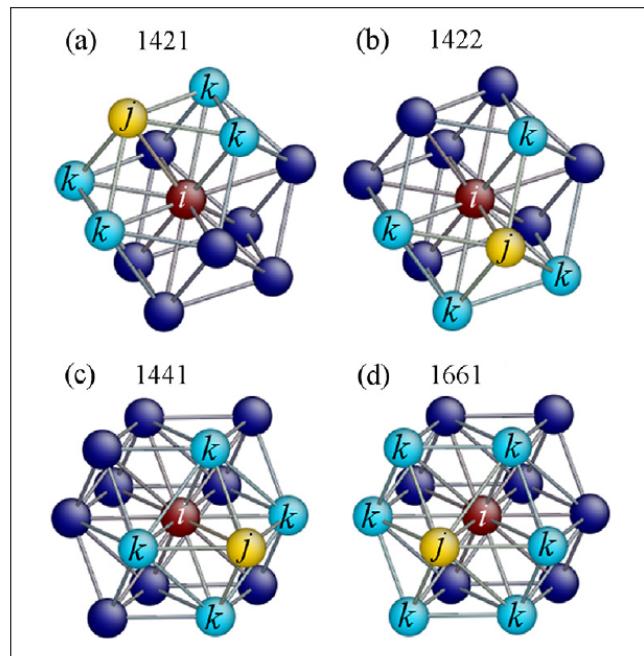


Figura 2.14: (a) Ilustraciones de diagramas construidos para la clasificación de estructuras locales definidas en el método CNA. 1421 es el único diagrama presente en la estructura FCC.(b)-(d) muestran los diagramas 1422, 1441 y 1661 que se encuentran en estructuras hcp y BCC. Las letras j y k indican tipos de átomos al igual que el código de color.

Este parámetro es una medida de la desviación de la Simetría en la vecindad de un átomo dado. En el bulk de una red perfecta, $CSP = 0$, mientras que para átomos defectuosos hay valores en torno a los cuales se centra el valor del CSP, variando según el tipo de defecto a considerar.

Capítulo 3

Procedimiento

3.1. Aspectos Generales y Metodología

En la figura 3.1 se muestra un diagrama de flujo que resume la metodología a utilizar.

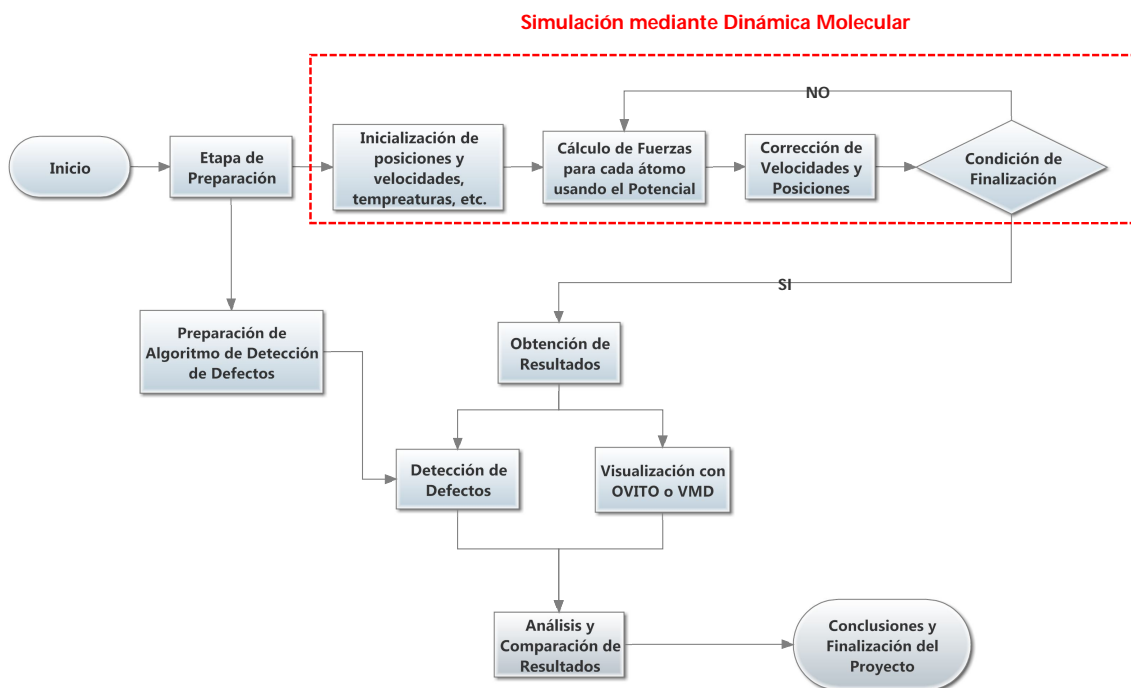


Figura 3.1: Resumen de la metodología usada en este proyecto.

El modelamiento propuesto en este trabajo, consiste principalmente en la caracterización

numérica de un sistema acotado de niobio (Nb), que se somete al efecto de irradiación neutronica. Para realizar la investigación se dispone de recursos computacionales adecuados y software necesario para tales propósitos, de manera que tanto la simulación atómica y el post-proceso de la información generada pueda llevarse a cabo.

La primera etapa incluye la adaptación y pruebas de rendimiento del software de simulación. Una segunda etapa contempla las simulaciones propiamente tales, proceso que por la naturaleza de los sistemas atómicos (cantidad de átomos) requiere largos tiempos de cálculo computacional. Esta segunda etapa se realiza en paralelo a una tercera que contempla el desarrollo de rutinas de código propio para el procesamiento de la información procedente de las simulaciones, ya que éstas arrojan un listado de datos básicos de cada componente del sistema en estudio.

En concreto, se modelara un sistema compuesto de átomos de niobio, nanoestructurado mediante el método de dinámica molecular (MD por sus siglas en inglés). La dinámica molecular, explicada en el capítulo anterior, supone los átomos como partículas de cierta masa sometidos a potenciales que implican fuerzas newtonianas, no obstante el desarrollo de potenciales, forma por sí misma un área de estudio que no será abordado en este trabajo, utilizando por tanto un potencial previamente desarrollado y probado para el niobio a la energía que se ensaya en el alcance de este trabajo.

Para la simulación mediante dinámica molecular se utiliza LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator), un software libre y conocido por sus propiedades que le permiten el cálculo computacional paralelizable y con ello minimizar los tiempos de cómputo que son evidentemente grandes para éste tipo de procesos.

En primera instancia, entonces, se realizan pruebas de rendimiento de lammmps para un banco de pruebas que está provista en la propia instalación de LAMMPS. Estas pruebas vienen descritas en la documentación de LAMMPS [11].

Terminado este aspecto se sigue la preparación de muestras, vale decir someter la configuración atómica de la muestra niobio nanoestructurado a relajación térmica, proceso en el cual la configuración atómica inicial alcanza el equilibrio termodinámico, aligerando los esfuerzos de tensión de la configuración teórica inicial. Con esto se alcanza una configuración base para la simulación de radiación de neutrones. Para esto el sistema minimiza su energía mediante simulación en dinámica molecular, con el carácter de una pre-simulación, hasta que se alcanza una tolerancia configuracional típica, que viene incorporada en LAMMPS y que implica que la configuración obtenida alcanza su estado estacionario. Este proceso toma alrededor de 11 a 15 días de cómputo.

Un elemento importante es el potencial a utilizar. En este caso se utilizan potenciales de tipo EAM para aleaciones, desarrollado en trabajos previos. Se cuenta con conjuntos de parámetros para caracterizar el niobio nanoestructurado en rangos energéticos coherentes con la simulación del daño por radiación que se propone.

Una vez obtenidas y preparadas las configuraciones atómicas, relajadas mediante la pre-simulación en LAMMPS, toma lugar la simulación de las cascadas de desplazamiento, proceso que se realiza asignando una energía cinética inicial al átomo central de las celdas de simu-

lación, que se denomina PKA. Esta velocidad se asigna, para efectos de este trabajo, con dirección aleatoria, considerando varios ensayos (se ha considerado un total de 5 ensayos debido al tiempo que toman las simulaciones individuales) para estudiar directamente el efecto de radiación en el material sin dependencia de la orientación de la red cristalina en cuestión. La simulación de daño por radiación toma en este caso, del orden de 10 a 12 días por condición inicial ensayada.

Una vez terminada la simulación se obtienen los resultados en formato de posiciones y velocidades de cada átomo a cada instante de tiempo evaluado en la simulación, así como también valores de variables termodinámicas asociadas al sistema, como energía total, potencial y cinética. Estos resultados son obtenidos como archivos de texto que se procesan para analizar los resultados.

Para la visualización atómica se utiliza el software OVITO, que recibe directamente los archivos de salida de LAMMPS para mostrar una vista tridimensional de los átomos en el tiempo, ya sea como imágenes o animaciones, permitiendo evaluar cualitativamente la evolución del sistema estudiado. En conjunción a esto se analizan cuantitativamente los datos mediante softwares de graficación y representación, como GNUPLOT y scripts propios realizados en lenguaje interpretado Python.

La detección de pares de Frenkel se efectúa mediante métodos estructurales como CNA, descrito previamente, complementado por rutinas propias de identificación, cuyo algoritmo está encargado de efectuar el conteo de los defectos. Debe hacerse notar que el método de Wigner-Seitz resulta no ser apropiado debido a la presencia de bordes de grano en la muestra nanoestructurada, que introducen un elemento ambiguo en la detección.

Finalmente se analiza la dinámica de las cascadas de desplazamiento, los bordes de grano y sus interacciones, con objeto de comprender la dinámica subyacente en el proceso de generación de daño radiativo. Se intenta además comprobar que el niobio exhibe comportamientos similares a los estudios existentes hasta ahora de los que se habla en el capítulo precedente.

3.2. Recursos Asociados

Para llevar a cabo el proyecto, se requiere de un software para la simulación de dinámica molecular clásica. Para este propósito se escoge utilizar LAMMPS [11], un software de código libre, ampliamente utilizado y con capacidad para paralelizar el código mejorando la velocidad de cómputo, que simula la estructura propuesta obteniendo la evolución temporal del sistema.

LAMMPS se caracteriza por ser “open source” y altamente paralelizable. Realizada la simulación se obtienen resultados en forma de posiciones para cada paso temporal, de cada átomo de la red.

Asimismo para la visualización se utiliza software especializado para visualizar datos de salida obtenidos de LAMMPS, llamado OVITO [24], también de código libre, aligerando el trabajo visualización y la interpretación de datos.

Para la detección de los defectos, se trabaja con un lenguaje de programación para implementar el algoritmo de detección y conteo, en lenguaje Python o Fortran. Otros programas involucrados en el procesamiento de datos durante el post-proceso son R (software numérico y estadístico), GNU PLOT para la representación de datos e Inkscape para el trabajo de imágenes, entre otros.

La infraestructura computacional para la simulación computacional, ha sido facilitada por la Universidad de Burgos, cuyo clúster se utilizará, a cargo del profesor integrante de la comisión de esta memoria, el Dr. Santiago Cuesta-López. Para realizar las simulaciones se usará computación GPU, con procesadores optimizados para procesos paralelos, como son los procesadores gráficos. La capacidad del clúster a utilizar es de 1500 CUDA y 16 CPU's.

Además se cuenta con el apoyo de la infraestructura del NLHPC (National Laboratory for High Performance Computing) para el uso de su plataforma de supercomputo, el cluster Levque. Para la utilización efectiva de esta plataforma se debió realizar la instalación del software y gestión de cuentas de usuario para tal efecto. Esta plataforma comprende un total de 64 CPU's de procesamiento paralelo, en una plataforma CentOS 5.5, contando con una capacidad de almacenamiento otorgado de 80 Gb.

3.3. Sistema de Estudio: Configuración Inicial y Pre-Proceso

El sistema en estudio se compone de una muestra nanoestructurada de niobio, con alrededor de 16 granos delimitados por planos cortantes. La celda de simulación contiene un total de 683 595 átomos y mide 231.951 Å. Se trabaja con una muestra que se relaja o termaliza a 300 K mediante un termostato, fijando el número de partículas y el volumen de la celda.

3.3.1. Relajación de Muestras

Previo a realizar las simulaciones de radiación de neutrones en los materiales nanoestructurados, se requiere de un proceso de relajación para termalizar el sistema. Esto se realiza para el Nb, cuya configuración final termalizada se muestra en la figura 3.2, donde en color rojo se aprecian los bordes de grano.

3.3.2. Descripción de los Ensayos

Se realizaron 5 ensayos con la estructura nanocristalina de niobio previamente termalizada y relajada a 300 K. Para estos ensayos se otorga a un átomo central en la celda de una energía cinética inicial (E_{PKA}) de 10 keV y se tomaron direcciones aleatorias según la tabla 3.1. Estos ensayos en distintas direcciones pretenden independizar los resultados de la dirección del momentum transferido al átomo primario PKA, dada la naturaleza cristalina de la muestra simulada.

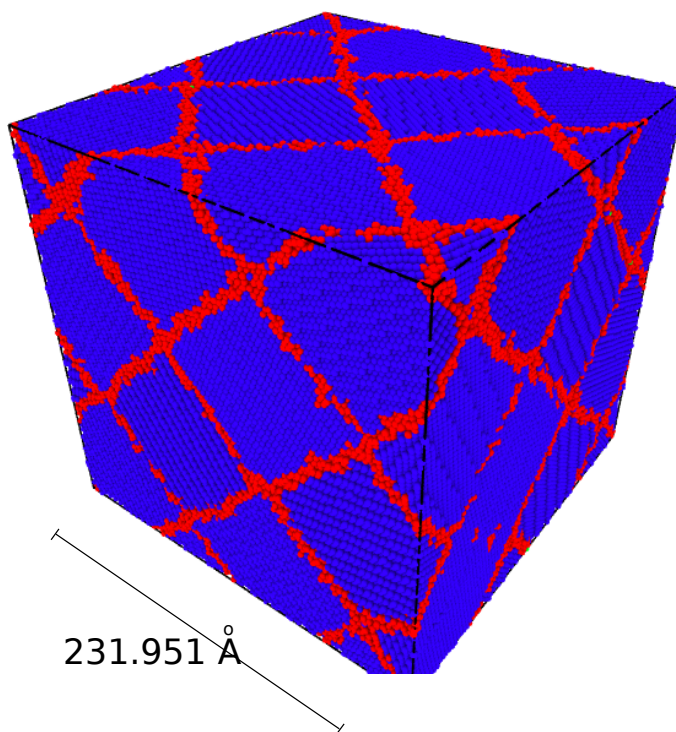


Figura 3.2: Muestra termalizada de Nb nanoestructurado. La celda es un cubo de arista 231.951 Å y contiene 683 595 átomos.

Tabla 3.1: Direcciones del vector velocidad asociado a la energía cinética inicial del átomo primario de la cascada (PKA)

Caso	Dirección (x, y, z)
1	(0.486, 0.486, 0.727)
2	(0.469, -0.342, -0.814)
3	(-0.411, -0.785, 0.464)
4	(-0.896, -0.168, -0.412)
5	(0.945, -0.085, -0.317)

3.3.3. Configuración de la Simulación de la Cascada de Desplazamiento

Ahora bien, la simulación se realiza en 3 fases, en las cuales se utilizan pasos temporales diferentes debido a los procesos físicos involucrados. Entre 0 y 0.01 ps se utiliza un paso temporal de 10^{-7} ps. Entre 0.01 ps y 2.01 ps se utiliza un paso de 10^{-6} ps. Finalmente desde los 2.01 ps hasta los 52 ps se utiliza un paso temporal de 10^{-5} ps. Esto representa las fases balística, de recombinación y estado estacionario respectivamente. Estos valores son representativos y se escogen basados en experiencias previas [4,6], considerando que los pasos pequeños se extiendan más allá de la expectativa de duración de la fase, de forma que se tenga certeza de abarcar la fase completa con un paso igual o menor al requerido.

Para entregar la configuración a LAMMPS, se utiliza un input, que consiste en un script en el cual se especifica el potencial a utilizar, de tipo EAM para aleaciones, las unidades de

medida, el algoritmo de integración a utilizar, los archivos con la información deseada, según se especifica en la documentación de LAMMPS [11]. En el input también se especifica la energía del PKA (E_{PKA}), y el tipo de ensamble termodinámico. El algoritmo de integración utilizado es el de Verlet, que es común para este tipo de problemas [10, 12] y se considera un ensamble NVE o microcanónico, debido a que a la escala de tiempo de daño primario (ns) la termalización macroscópica no juega un rol apreciable en el fenómeno pero sí un perjuicio de las variables involucradas debido a las implementaciones existentes de termostatos.

Como salida se obtienen archivos con información que es requerida: energía potencial y cinética, parámetro de centro-simetría (CSP), índice de estructura CNA, tensor de esfuerzos y número de coordinación. Estas salidas deben ser trabajadas tanto para producir cantidades interpretables como en su formato.

3.4. Post-Procesamiento de Resultados

3.4.1. Análisis de Defectos Totales

Uno de los objetivos principales de este trabajo es determinar la curva de defectos (pares Frenkel) en función del tiempo. Debido a la existencia de bordes de grano, que dan la nanoestructuración de la muestra, resulta de poca validez la utilización de métodos como el de Wigner-Seitz [21], por lo que se opta por la caracterización según CNA, no obstante este último método, no permite diferenciar defectos del borde de grano (que en realidad no son defectos propiamente tales) de los ocasionados por la radiación mediante la cascada de desplazamientos. Como primera aproximación se considera el número inicial de defectos, que como no hay aún irradiación, corresponden a átomos de borde de grano. Este número se resta de la producción total de defectos:

$$(Defectos) = (Atomos)_{NoBCC} - (Atomos)_{GB, t=0} \quad (3.1)$$

A la luz de los resultados, esta aproximación no resulta del todo precisa, por lo que se hace necesario utilizar un método que permita estimar de manera dinámica el número de átomos en el borde de grano. Con este dato se procede entonces a calcular los defectos inducidos por radiación en el material nanoestructurado de niobio, restando a la cantidad de defectos totales, aquellos que son realmente átomos del borde de grano. Para esto se requiere de un filtro que sea capaz de separar unos de otros.

$$(Defectos) = (Atomos)_{NoBCC} - (Atomos)_{GB} \quad (3.2)$$

3.4.2. Determinación de Zona de Máxima Interacción

Debido a que la cascada de desplazamiento se desarrolla en un volumen bastante inferior al volumen total de la celda, al promediar cantidades o estudiar valores totales de los diferentes parámetros de interés, se pierden las fluctuaciones e interacciones a nivel más local. Para esto se extrae un cubo de interacción máxima en el cual evaluar e investigar a un nivel más detallado las cantidades de interés.

Dado el propósito de estudiar los intercambios de energía dentro de la celda de simulación, se aisló un sector de máxima interacción de la cascada de desplazamientos con los átomos no perturbados. Esta zona se definió como un cubo de 124 \AA cuyo tamaño fue escogido igual para todos los casos y ajustado para contener átomos con energías cinéticas iguales y mayores a 0.4 eV . El recorte para el primer caso de la tabla 3.1 se muestra en la figura 3.3. El resto de las direcciones ensayadas difiere en la posición en que se centra el cubo de interacción máxima pero retiene las dimensiones y método de determinación.

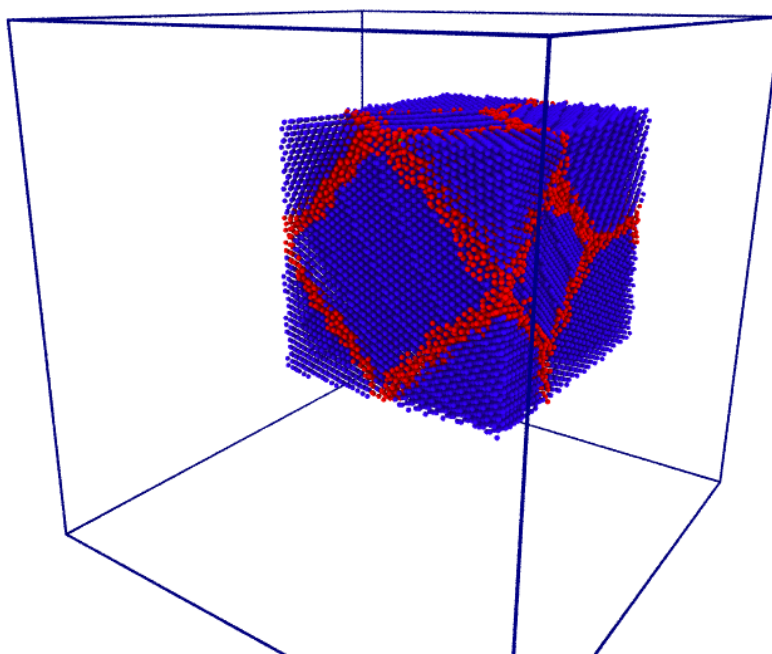


Figura 3.3: Cubo de Máxima Interacción definido para contener átomos con energías cinéticas mayores a 0.4 eV , en el caso 1.

Para la determinación de la posición y tamaño de este cubo se selecciona un umbral de energía cinética de 0.4 eV y se dimensiona el cubo que encierra dicha zona completamente, determinando al analizar todos los casos la dimensión de la arista. Una vez centrado el cubo mediante mediciones de imágenes hechas con la ayuda de OVITO [24] e Inkscape, se obtienen las coordenadas del centro x, y, z del centro del cubo para cada uno de los 5 casos descritos en la tabla 3.1.

Con estos datos se programa una rutina encargada de filtrar aquellos átomos dentro de la

región descrita. Esta rutina compara las posiciones de cada átomo en los archivos de salida de LAMMPS, decide si cae dentro del cubo y escribe un archivo con formato LAMMPS con los átomos de la zona de interacción máxima. En el diagrama de flujo de la figura 3.4 se observa la estructura de decisiones en la rutina.

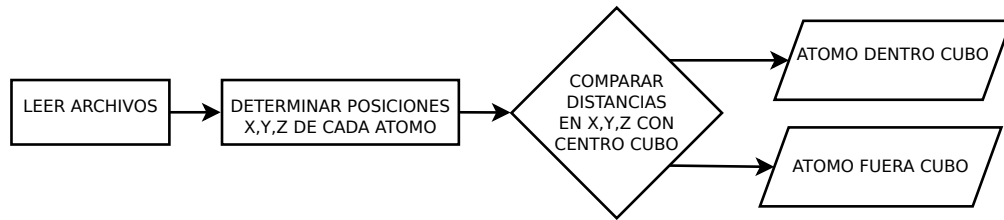


Figura 3.4: Diagrama de flujo de la rutina para extraer la región de máxima interacción de la celda de simulación original.

Pese a la simpleza de la formulación de esta rutina, la dimensión de los datos explorados produce tiempos de cómputo en un computador ordinario del orden de 5 a 6 horas por caso de estudio, para la estructura de datos utilizada. (referidos en tabla 3.1).

3.4.3. Construcción de un Filtro para Átomos del Borde de Grano

La construcción de un filtro que separe átomos del borde de grano, de defectos en la cascada de desplazamientos, implica un desafío mayor y su éxito permite observaciones que a la fecha han sido solo inferidas, por lo que se pone especial cuidado y rigor en la elaboración de la rutina que realiza el filtrado.

Como primer paso se seleccionan los parámetros del filtro, a saber, la energía potencial en su calidad de filtro estructural. No obstante la energía potencial no puede ser considerada por sí sola un buen discriminador, debido a que barre un rango más amplio en los extremos de su distribución, ya que existen átomos en posiciones metaestables de mayor energía que producen un amalgamamiento de los rangos de energías encontrables tanto en la cascada de desplazamientos como en el borde de grano. Sin embargo presenta especial utilidad como discriminante en las fases pico de la producción de defectos. El otro parámetro estructural para la diferenciación de átomos es el parámetro de centro-simetría CSP, aunque su imprecisión para redes cristalinas imperfectas también lo limitan.

Una vez conocidos los rangos de energía cinética y potencial que posee el borde de grano a tiempo 0, se debe agregar a su vez un tercer filtro para obtener una correcta diferenciación. Este filtro es también el más relevante de los tres y consiste en suponer que el borde de grano es relativamente estático, lo que se puede verificar con una simple exploración visual del sistema mediante OVITO [24].

No obstante para el caso general, la definición de los planos constituyentes de los bordes de grano no está disponible, por lo que en pos de generar un filtro que se adapte a cualquier estructura de borde de grano relativamente estática (como es el caso en estudio), se optó por considerar las coordenadas de los átomos del borde de grano a tiempo inicial, en donde no hay cascada de desplazamientos. Para configurar el volumen que constituye el filtro espacial, se

toman las coordenadas y el volumen alrededor a esos puntos en una distancia correspondiente a 3 radios atómos del niobio (equivalentes a 5.17 \AA).

En la figura 3.5 se aprecia el solapamiento de distancias a partir de los puntos iniciales del borde de grano, representando el área roja, aquellos átomos que el filtro espacial considera dentro del borde de grano.

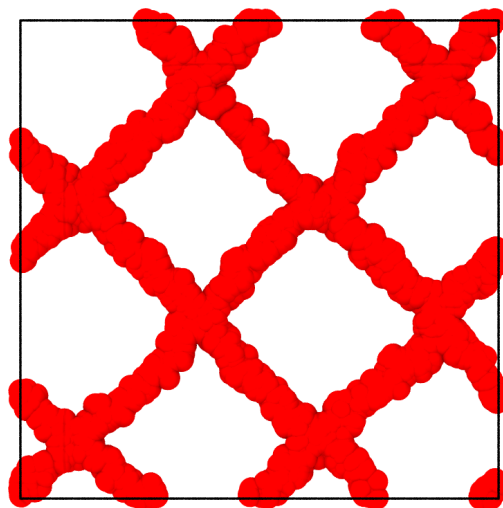


Figura 3.5: Imagen de corte, de la región que se considera dentro del filtro Geométrico-Espacial (en rojo) considerando un cutoff de 5.17 \AA .

En la figura 3.6 se aprecia el diagrama de flujo del filtro que discrimina los átomos del borde de grano para su posterior estudio.

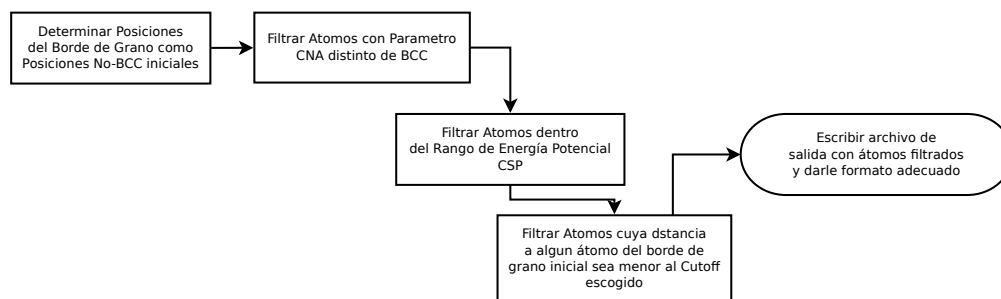


Figura 3.6: Diagrama de flujo de la rutina filtrar los átomos del borde de grano, con objeto de aislar la dinámica del borde de grano.

3.5. Estadística de la Energía Potencial y el Parámetro de Centrosimetría (CSP por centro-symmetry parameter) en el Borde de Grano

Para poder observar la interacción del borde de grano con la cascada de desplazamientos es necesario primero identificarla. Para ello se postula un filtro con varios elementos. El primero

de ellos es utilizar las bandas de energía y CSP que con buena probabilidad correspondan a bordes de grano. Para ello se debe establecer la estadística al estado inicial de la muestra (que no contiene defectos significativos) para establecer dichas bandas y evaluar su eficacia como filtros independientes antes de unirlos en un filtro común que incluya el criterio espacial de ser necesario.

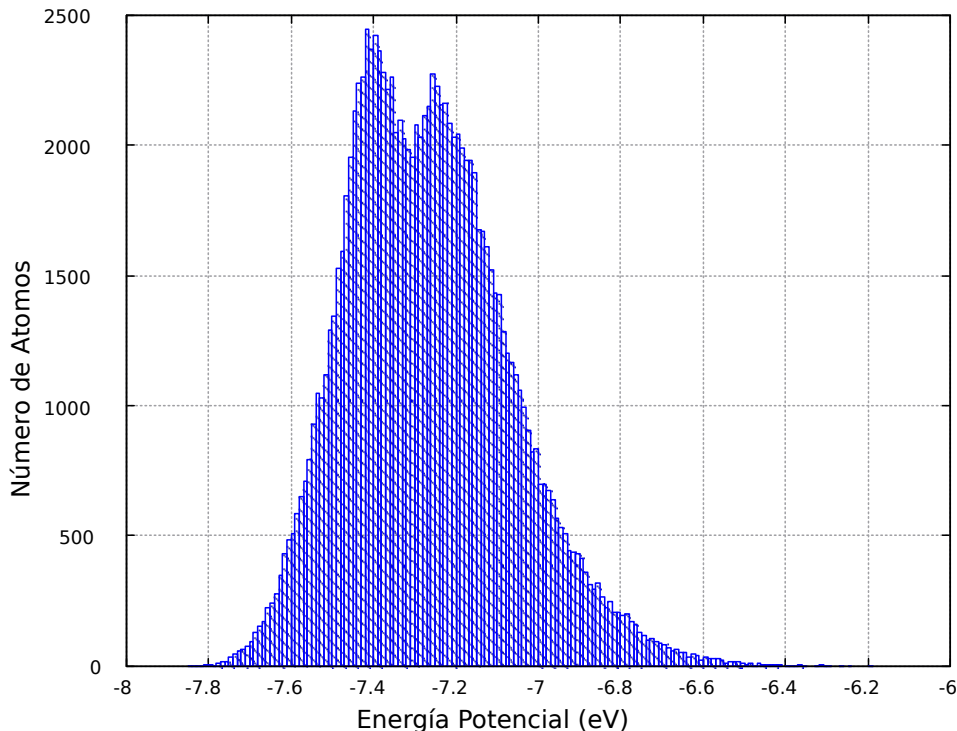


Figura 3.7: Secuencia de evolución estructural de los átomos durante la cascada de desplazamientos, para distintos tiempos en ps, donde los átomos azules muestran ordenación BCC.

En las figuras 3.7 y 3.8 se observan distribuciones acotadas de energía potencial y parámetro de centro simetría (CSP) para los átomos del borde de grano. La idea de analizar la forma en que se distribuyen los valores que toman estas cantidades, es discriminar de una forma práctica los átomos que están en el borde de grano. Si bien el método de CNA determina con bastante precisión los átomos del bulk, resta por diferenciar átomos del borde de grano, de aquellos defectos en el bulk producto de la cascada. Esto es la base que se utilizará para analizar las interacciones entre el borde de grano y la cascada de desplazamiento. Para complementar, se puede ver en las figuras 3.10 y 3.9 como varía la distribución de estas cantidades con la evolución de la cascada. En 3.10 y 3.9 se observa la distribución para 3 tiempos que bastan para entregar una idea certera de como evoluciona la distribución de energía potencial y el parámetro CSP en el subconjunto de átomos no pertenecientes al bulk (o no BCC).

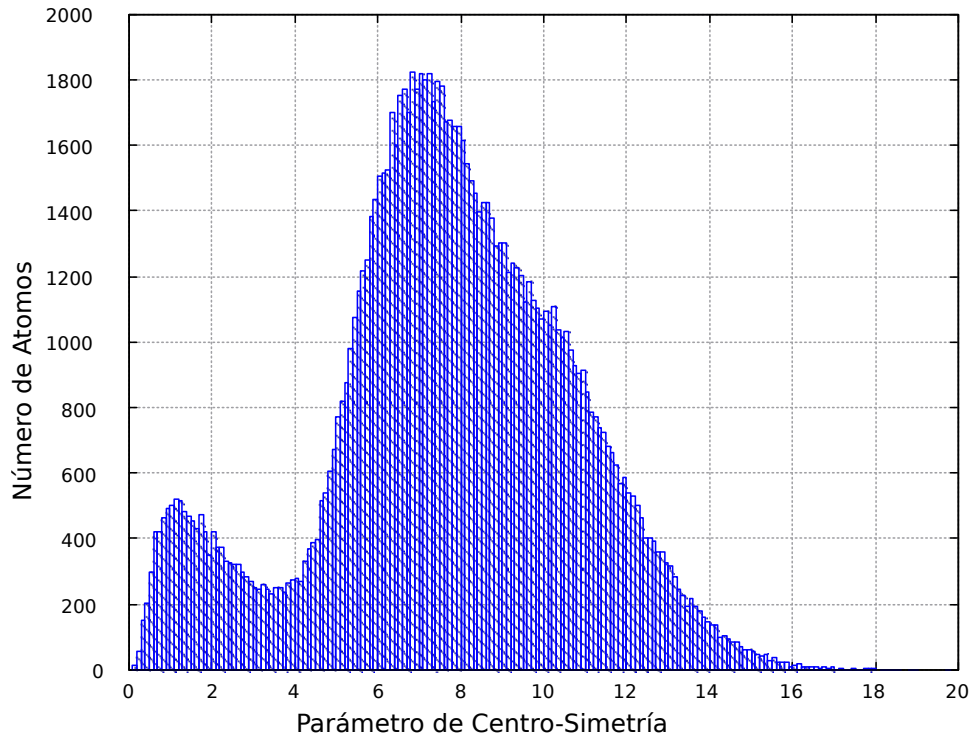


Figura 3.8: Secuencia de evolución estructural de los átomos durante la cascada de desplazamientos, para distintos tiempos en ps, donde los átomos azules muestran ordenación BCC.

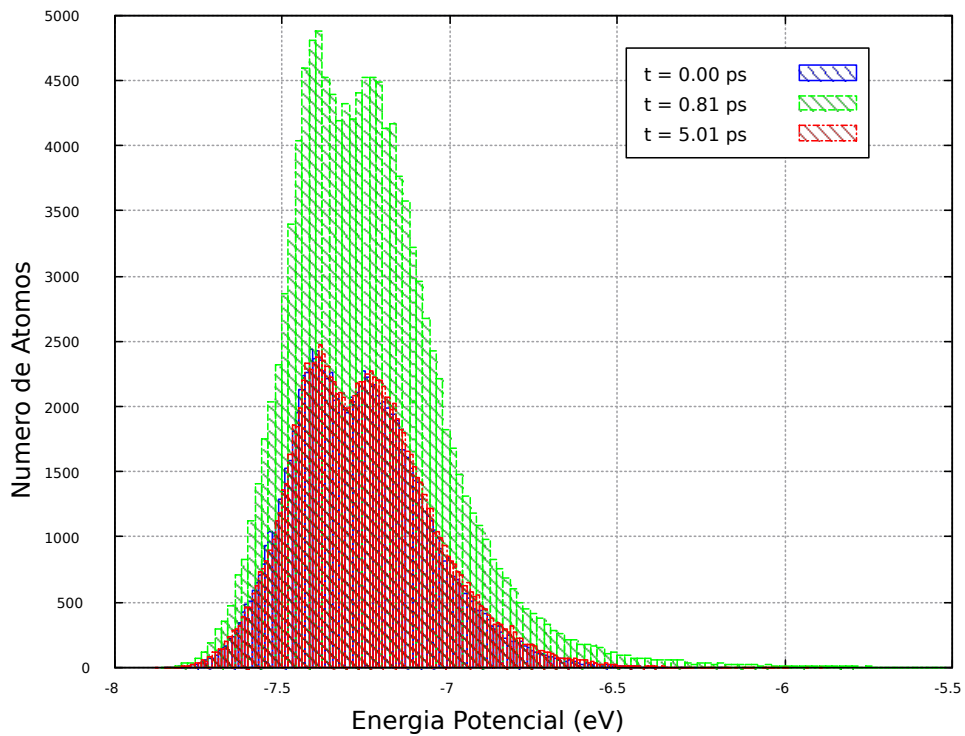


Figura 3.9: Distribuciones de energía potencial en eV, de los átomos no BCC, para el tiempo inicial, un tiempo cerca del peak de defectos y un tiempo en la etapa de recombinación.

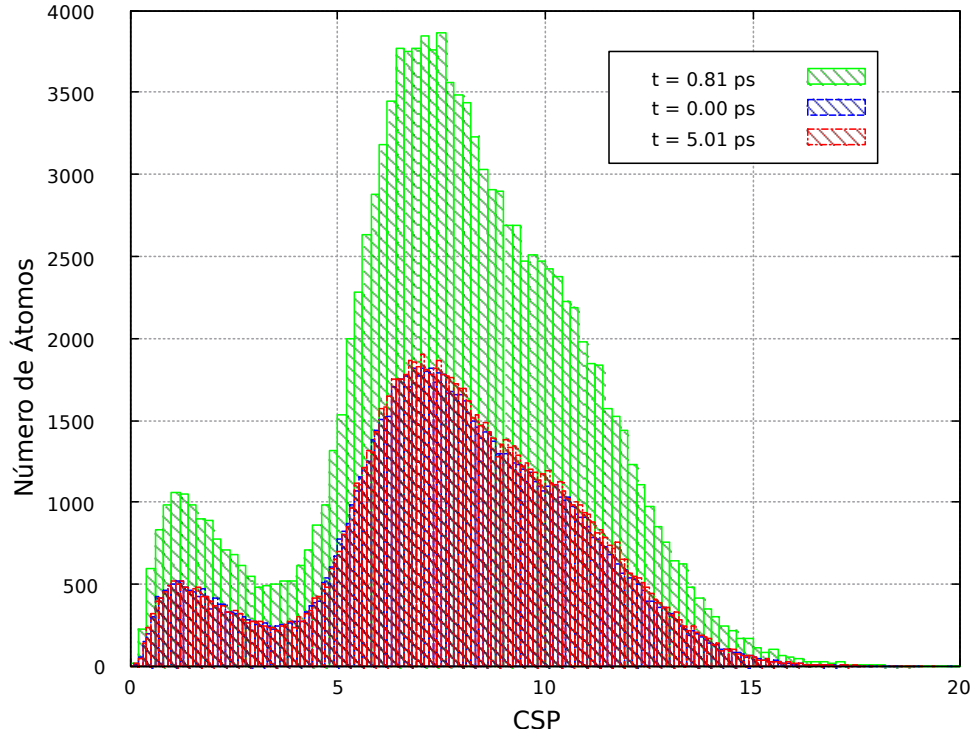


Figura 3.10: Distribuciones del parámetro de centro-simetría (CSP) en eV, de los átomos no BCC, para el tiempo inicial, un tiempo cerca del peak de defectos y un tiempo en la etapa de recombinación.

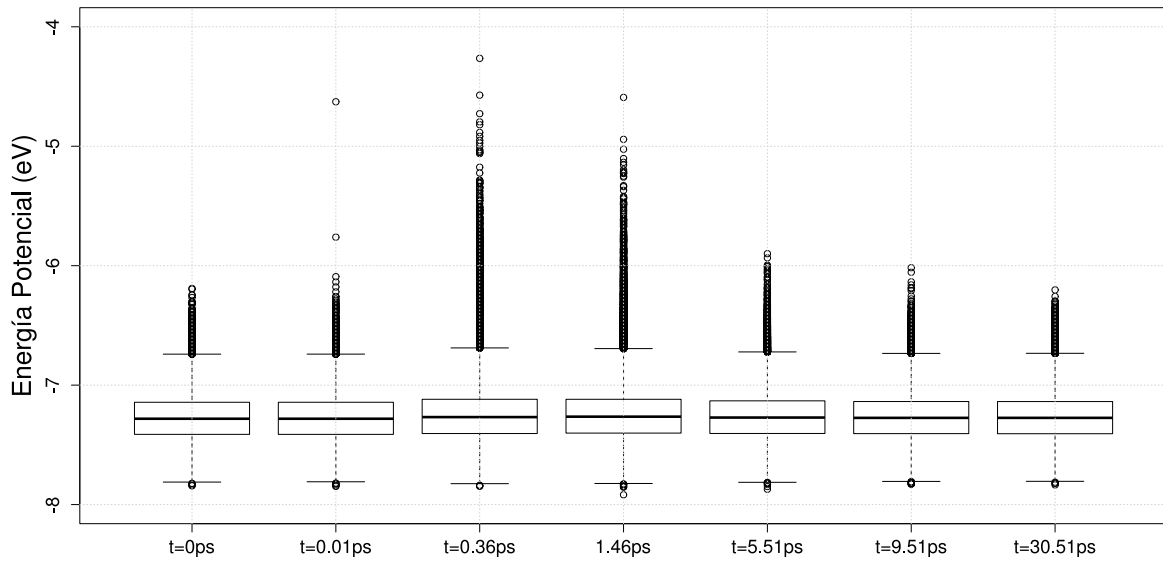


Figura 3.11: Diagrama de Cajas para la distribución de energía potencial en distintos tiempos. Los extremos de las líneas que salen de las cajas se ajustan para abarcar el 99.9% de los átomos.

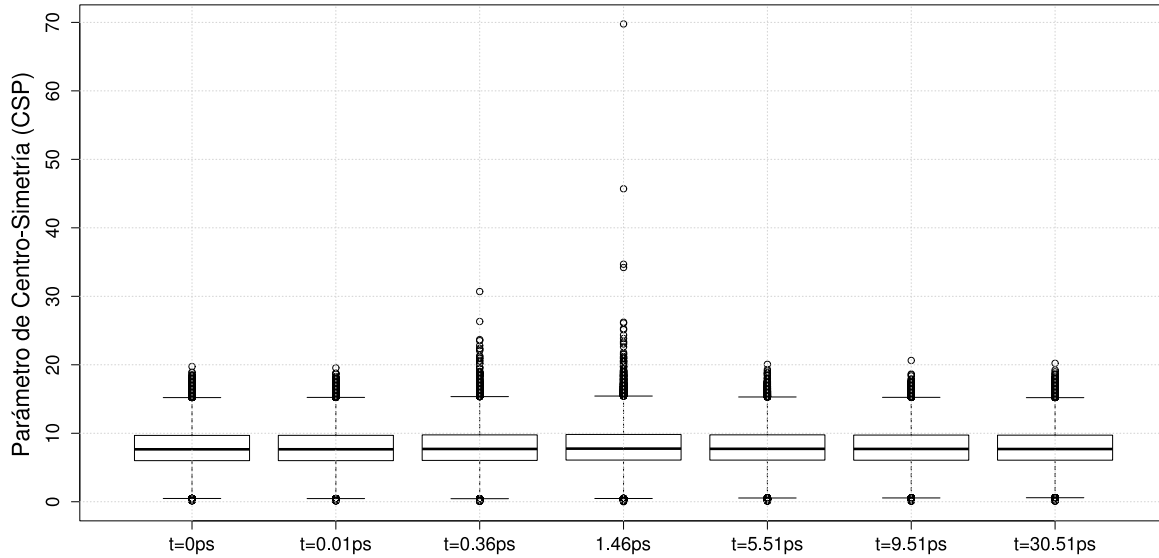


Figura 3.12: Diagrama de Cajas para la distribución del parámetro de centro-simetría (CSP) en distintos tiempos. Los extremos de las líneas que salen de las cajas se ajustan para abarcar el 99.9% de los átomos.

Tabla 3.2: Estadística descriptiva de la energía potencial y el parámetro CSP.

Parámetro	Media	Desv. Est.	Mín.	Q_1	Mediana	Q_3	Máy.
Energía Potencial (eV)	-7.267	0.197	-7.843	-7.412	-7.281	-7.144	-6.191
CSP	7.652	3.009	0.133	6.003	7.658	9.687	19.750

Obtenida esta estadística (tabla 3.2) se puede escoger los rangos para los parámetros de energía potencial y CSP en los que tiene sentido buscar el borde de grano. Se toman en este caso, el rango de ambos parámetros (otra elección pudiera ser considerar los puntos en el rango entre los bigotes de los gráficos de cajas, que representa el 99.9% de los átomos considerados). Como se puede observar en las figuras 3.11 y 3.12, en los gráficos de cajas, el filtro maximiza su utilidad en las etapas medias de la evolución, en particular es especialmente útil cerca del peak de defectos.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Exploración Inicial de Resultados

En primera instancia, se evalúa la correcta simulación de las evoluciones temporales del sistema de niobio nanoestructurado, para corroborar la fiabilidad de los datos, con una incertidumbre razonable.

El comportamiento de la energía en la celda de simulación general, presenta distribuciones que van variando en la medida que la cascada de desplazamientos evoluciona. No obstante lo cual, se puede medir la cantidad total de energía en sus formas cinética y potencial. Esto se muestra en las figuras 4.1 y 4.2 para cada uno de los 5 casos de la tabla 3.1.

La curva promedio de las 5 direcciones ensayadas se muestra en la figura 4.3 para ambas forma de energía total de la celda.

Se observa que las energías cinética y potencial estan correlacionadas, conservando la energía total del sistema. Asimismo se puede observar el impulso energético que representa para el sistema la introducción del PKA, expresado en un valor máximo o mínimo (dependiendo si se trata de la energía potencial o cinética, respectivamente) para luego evolucionar hacia un estado estacionario. La conservación de la energía es coherente con la utilización de un sistema NVE (sistema aislado).

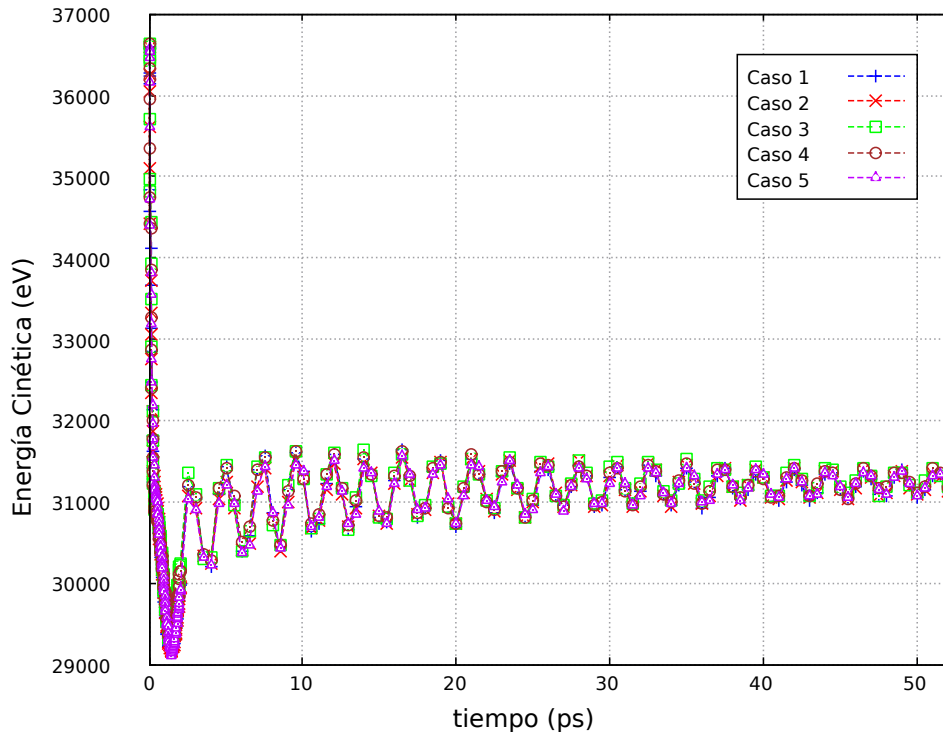


Figura 4.1: Energía Cinética de la celda de simulación en función del tiempo para cada uno de los 5 casos.

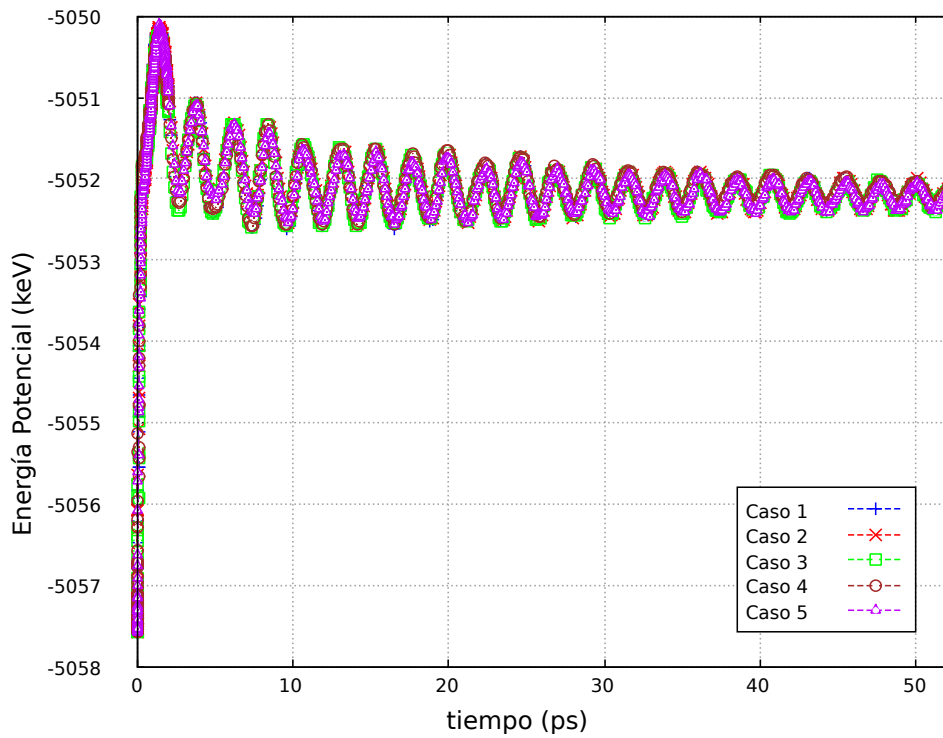


Figura 4.2: Energía Potencial de la celda de simulación en función del tiempo para cada uno de los 5 casos.

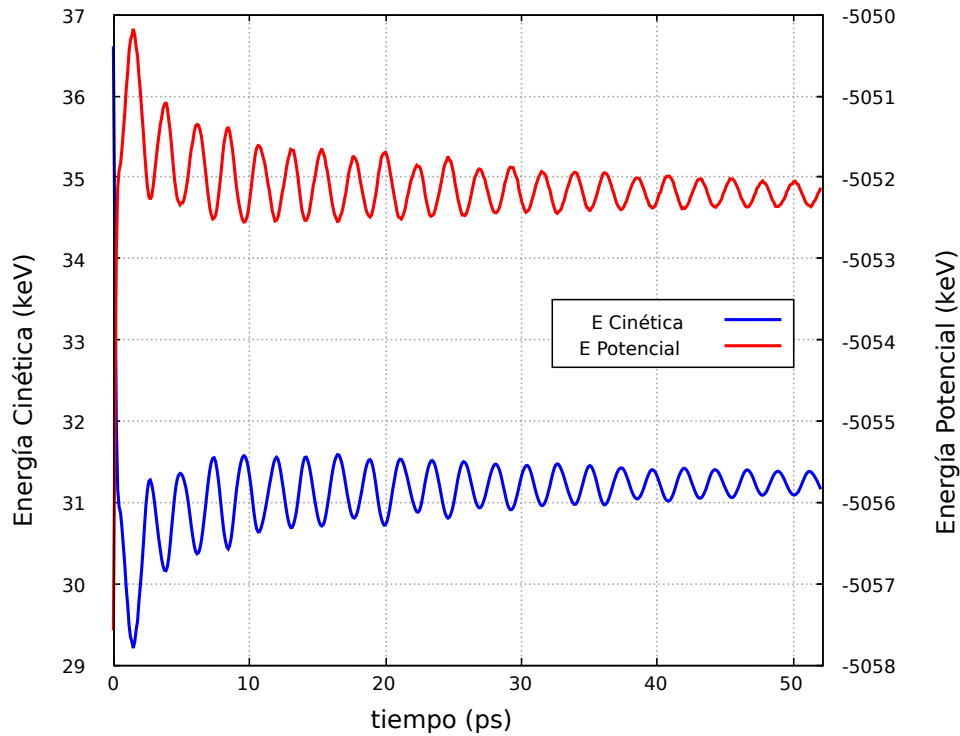


Figura 4.3: Energía Potencial y Cinética promedio de los casos, de la celda de simulación, en función del tiempo.

4.2. Estimación Aproximada de la Cascada de Desplazamientos y Estimación de la Producción de Defectos

Mediante análisis de vecinos comunes o common neighbor analysis (CNA), se infiere una estructura cristalina para cada átomo en la secuencia temporal calculada en cada simulación. De esta manera es posible estimar el número de átomos de estructura BCC en cada paso de tiempo y obtener con ello una estimación de la producción de defectos en la cascada de desplazamientos. Para ello se desprecia en principio, la dinámica de los bordes de grano, que se asumen invariantes en la interpretación y se aproxima el número de defectos como el déficit de átomos de estructura BCC (estructura de la red de Nb). En la figura 4.4 se muestra la evolución de esta estimación del número de defectos para cada uno de los casos que muestra la tabla 3.1.

En el gráfico de la figura 4.4 se aprecia en todos los casos un desarrollo temporal muy similar, siendo las fases balística, de recombinación y estacionaria, similares para cada una de las direcciones del átomo PKA consideradas. Tan solo se aprecian diferencias en el valor peak de defectos, no obstante esta discrepancia es probablemente atribuible al error del método de estimación o a la dirección de incidencia. En la figura 4.5 se puede observar las evoluciones separadas de cada uno de los casos de la tabla 3.1, notando que los casos 2 y 5 presentan un peak menor de defectos y que todos suceden en un tiempo alrededor de $t = 0.36 \text{ ps}$.

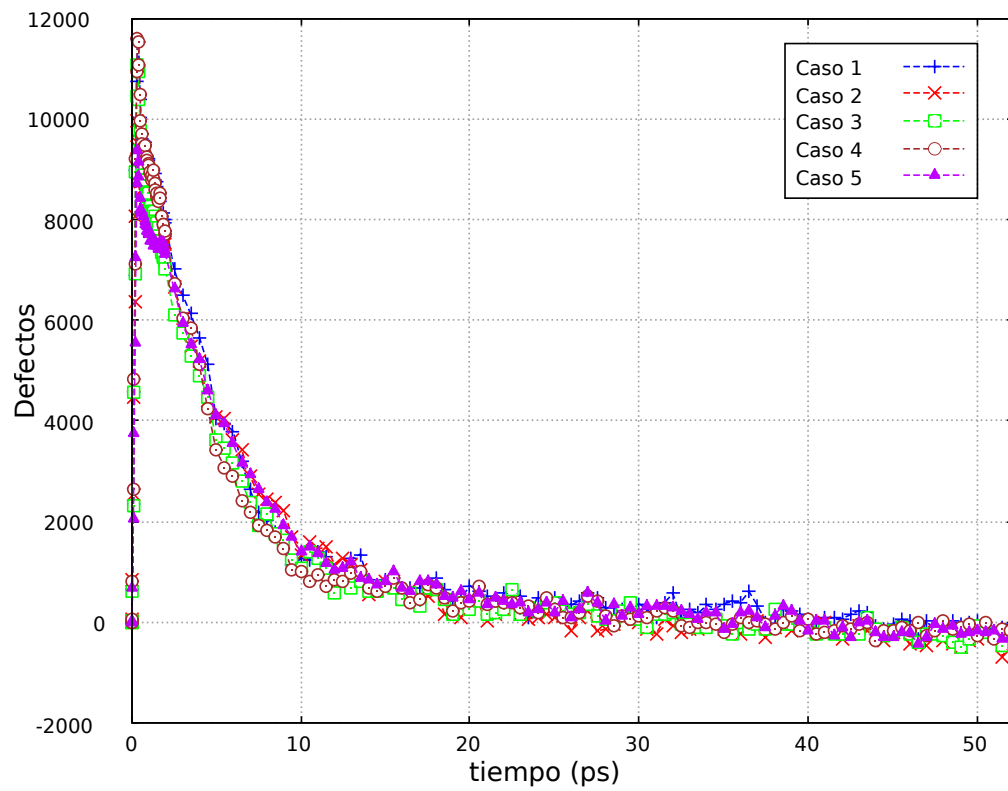


Figura 4.4: Estimación del número de pares de Frenkel mediante análisis de estructura CNA, en función del tiempo

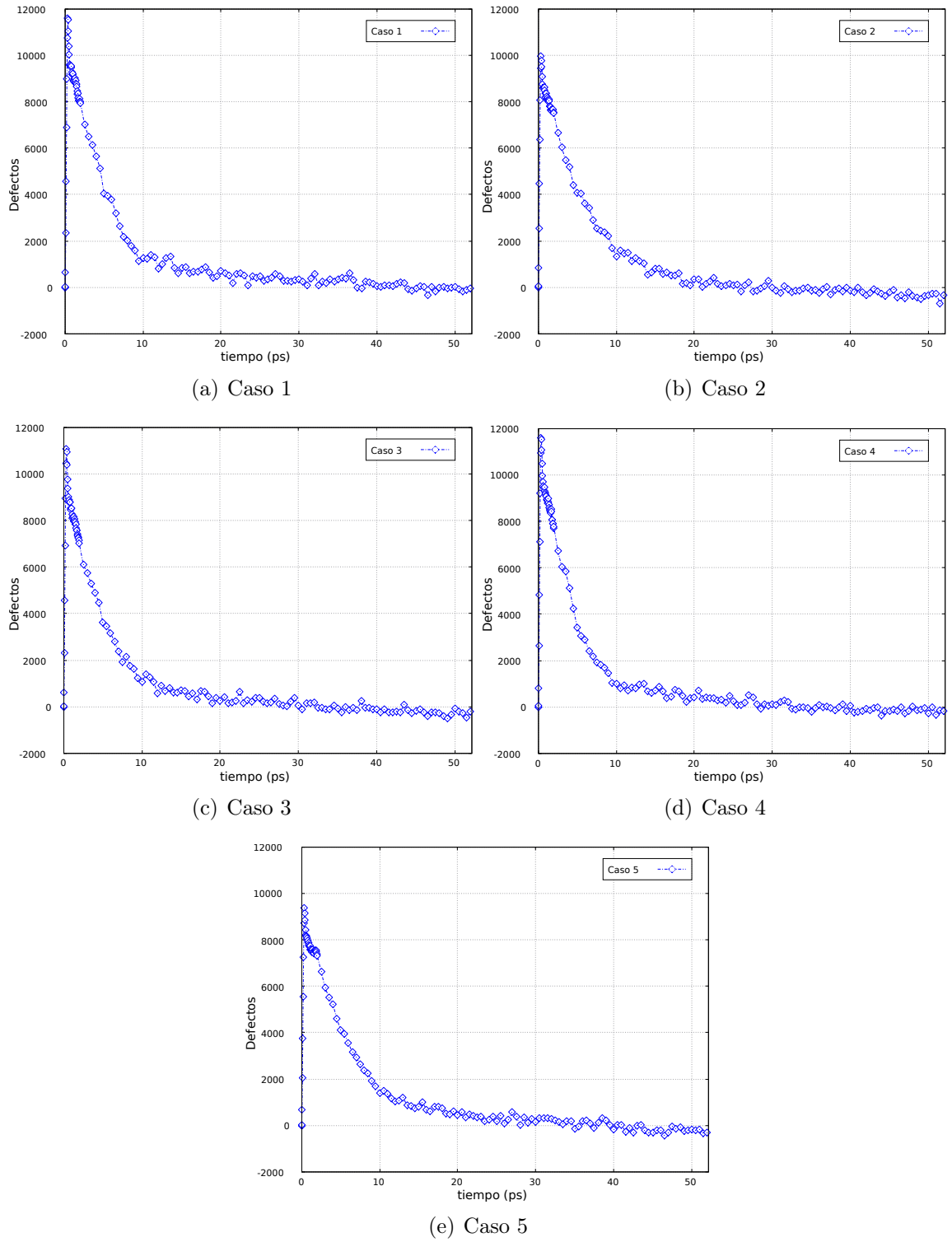


Figura 4.5: Gráficas de la evolución de los defectos estimados para cada caso.

En la figura 4.6 se muestra la curva promediada de los 5 casos de la tabla 3.1 en donde se estima una fase balística en los primeros 0.37 ps, con una fase de recombinación que dura hasta los 10 ps, tiempos medidos desde el instante en que se inyecta el átomo PKA con energía de 10 keV.

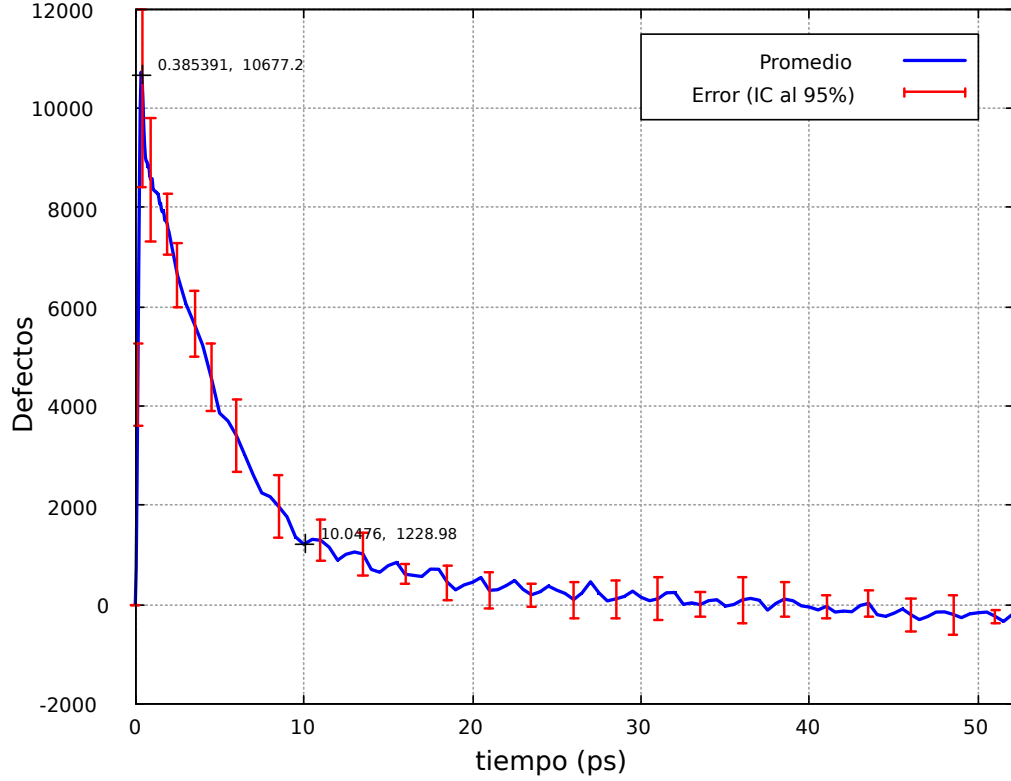


Figura 4.6: Promedio de los 5 casos en la estimación del número de pares de Frenkel mediante análisis de estructura CNA, en función del tiempo. Las barras de error muestran el intervalo de confiabilidad de la variabilidad muestral al 95 %

En la gráfica de la figura 4.6 se puede notar además, que el número de defectos hacia el final de la simulación se estabiliza en una cantidad negativa, lo que es indicativo de que átomos pertenecientes a los bordes de grano, han sido asimilados a una estructura BCC característica del bulk del niobio en conjunto con la eliminación de los defectos producidos en la cascada en alguna proporción. Es un indicio de alguna dinámica en el borde de grano que requiere precisarse.

En la figura 4.7 se observa el ajuste de las curvas exponenciales de tipo $A \exp(R_0 t)$ en donde se obtienen los valores de las constantes y estadística de ajuste que se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Direcciones del vector velocidad asociado a la energía cinética inicial del átomo primario de la cascada (PKA)

Fase	A	R_0	χ^2 Reducido	R^2	$\tau = 1/R_0$
Balística	1414.738	6.024	2.19 E6	0.883	0.166
Recombinación	10591.37	-0.19135	67872.6	0.990	5.226

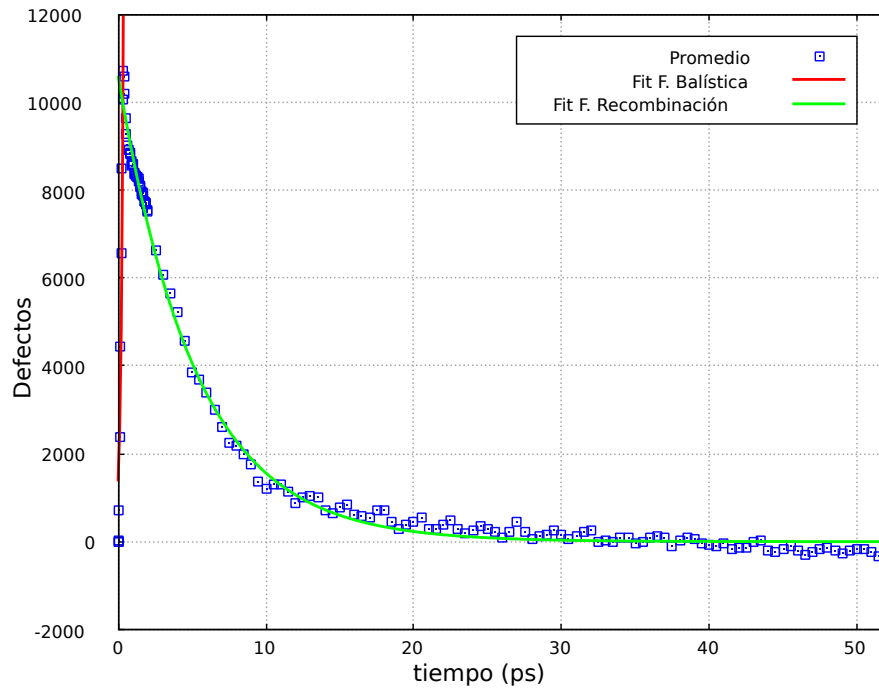


Figura 4.7: Ajuste de Curvas del tipo $A \exp(R_0 t)$ en las fases balística y de recombinación para la curva promediada de los casos.

Los valores resultan similares en fase balística (para 300 K y 10 keV) a los valores obtenidos para tungsteno bulk [4] observándose que el tiempo característico de recombinación en tungsteno bulk es un orden de magnitud menor, no obstante la cantidad de defectos a recombinar en el niobio nanoestructurado, es dos ordenes de magnitud mayor). Una observación adicional es que el tiempo en que se alcanza el estado estacionario es bastante similar (cerca de los 10-12 ps).

4.3. Análisis Focalizado en Zona de Máxima Interacción

La evolución de la energía cinética y potencial en el sector focalizado o zona de máxima interacción, se muestra en las figuras 4.8 y 4.9 para los 5 casos de la tabla 3.1.

En las figuras 4.8 con mayor notoriedad y en la figura 4.9 se observan fluctuaciones, las que pueden ser explicadas por las fluctuaciones en el flujo de partículas dentro del cubo local bajo análisis cuyas partículas entran y salen. El número de partículas en el cubo de interacción máxima se muestra para cada uno de los casos de la tabla 3.1, se observa en la figura 4.10.

Al observar las curvas 4.8 y 4.10 se puede notar un desfase cercano a 180° entre las oscilaciones, lo que queda claro al observar las curvas de energía promedio por átomo en el cubo local de interacción en las figuras 4.11 y 4.12.

Tanto en el caso de la celda completa como en el cubo localizado que se investigó, se encuentra que en la fase balística aumenta rápidamente la energía potencial mientras la energía cinética decrece, produciéndose un frenado rápido de la cascada de desplazamiento,

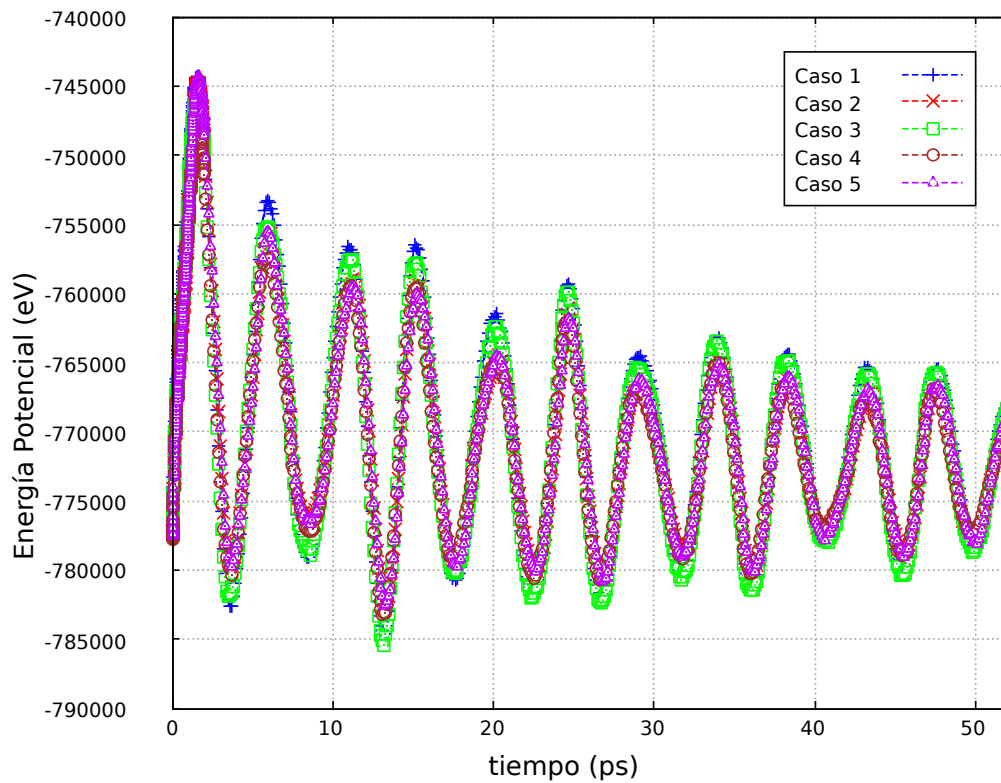


Figura 4.8: Energía Potencial del cubo de máxima interacción máxima en función del tiempo.

hasta que los átomos excitados no contienen suficiente energía para romper la barrera de potencial. En el análisis de la celda completa se observa un perfil tanto en la energía potencial como en la cinética de una relajación, en donde la energía decrece hasta un mínimo para volver a aumentar hasta un estado estacionario. Un comportamiento similar a la inversa sufre la energía potencial que aumenta hasta un peak para volver a disminuir para llegar a un estado permanente. El mismo comportamiento exhibe el cubo localizado de máxima interacción, con la diferencia que se suavizan las fluctuaciones, producto de poder expeler y absorber átomos según los estados de presión respecto de la presión circundante, intercambiando tanto energía como átomos. Estos estados de presión expelente y absorbente de átomos podría explicar de buena forma la rápida recombinación de defectos aunque puede tender a reordenar bordes de grano también.

El intercambio neto de energía entre el cubo local y el resto de la celda puede apreciarse bien en las figuras 4.13 y 4.14, donde se muestra la evolución de la energía total del cubo localizado.

En la gráfica de la figura 4.13 se observa que en tendencia el cubo tiende a expulsar energía, pero lo hace con oscilaciones fuertes debido al flujo de partículas, como queda manifiesto al observar el gráfico de la figura 4.14 donde la tendencia es claramente decreciente. Estas oscilaciones podrían eventualmente estar moduladas en alguna proporción por los bordes de grano, al generarse barreras a la expulsión de átomos, no obstante esto no queda del todo evidente con estos análisis.

En síntesis, se puede observar en la zona de máxima interacción, una fuerte oscilación en

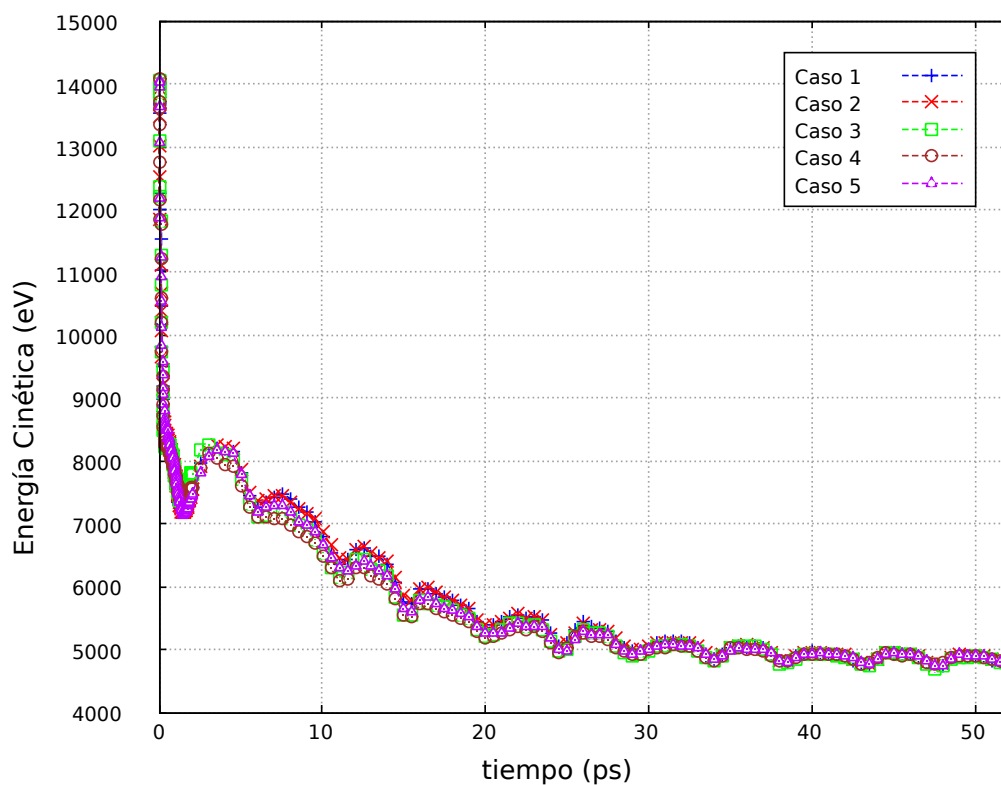


Figura 4.9: Energía Cinética del cubo de máxima interacción máxima en función del tiempo.

el número de partículas como se ve en la figura 4.10, que explica en parte las fluctuaciones fuertes en la energía potencial así como fluctuaciones menores en la energía cinética, lo que queda de manifiesto en las figuras 4.8, 4.9 y 4.13. Asimismo cuando se considera las energías promedio por átomo en esta zona se obtienen curvas mucho mas suaves como se aprecia en las figuras 4.14, 4.12 y 4.14, lo que muestra una mezcla activa entre fluctuaciones de átomos y transferencia de energía, tanto dentro del cubo de interacción máxima como entre el cubo y la zona externa, pues como se muestra en las figuras antes citadas la energía total 4.14 y 4.13 se ve una disminución de energía que dado el ensamble NVE utilizado debe encontrarse en la zona circundante, mostrando una emisión neta de energía. La energía cinética también disminuye en el tiempo debido al enfriamiento de la zona de mayor actividad.

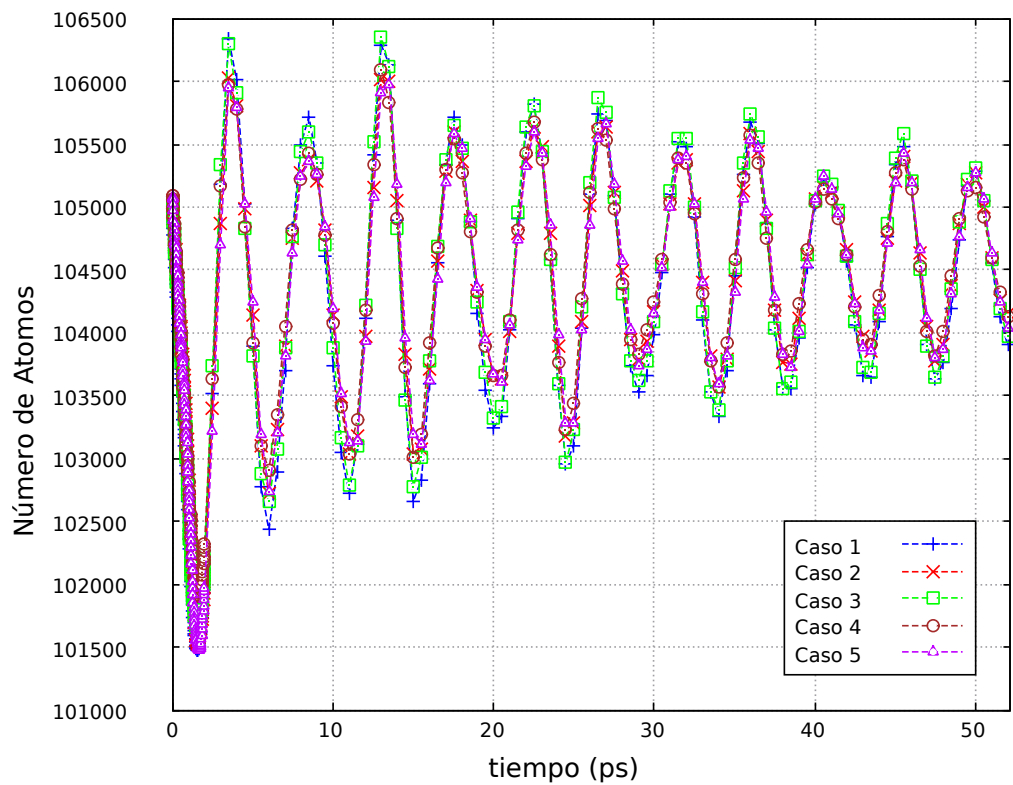


Figura 4.10: Número de átomos en el cubo de máxima interacción en función del tiempo.

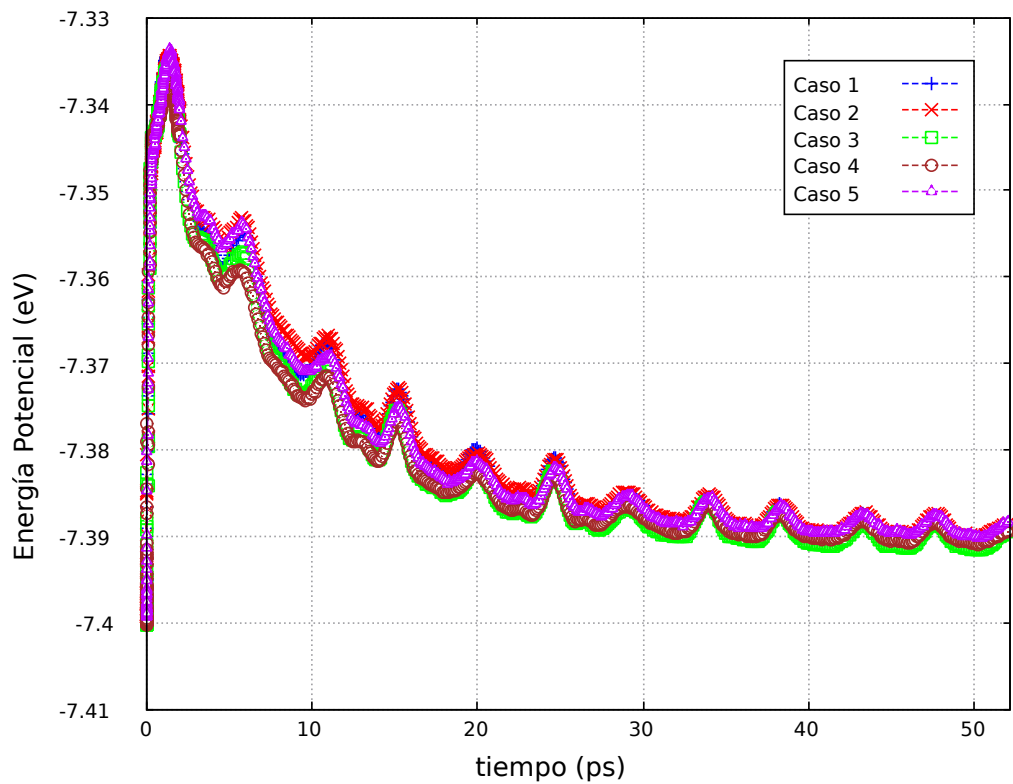


Figura 4.11: Energía Potencial media por átomo en el cubo local de interacción en función del tiempo.

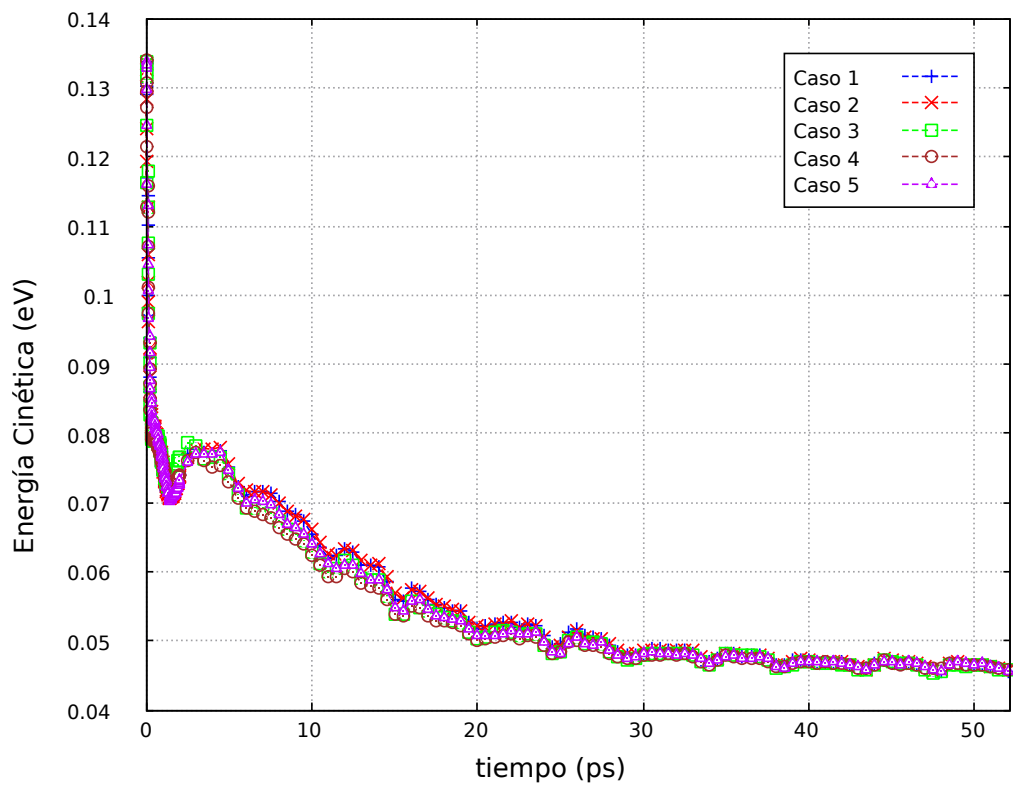


Figura 4.12: Energía Cinética media por átomo en el cubo local de interacción en función del tiempo.

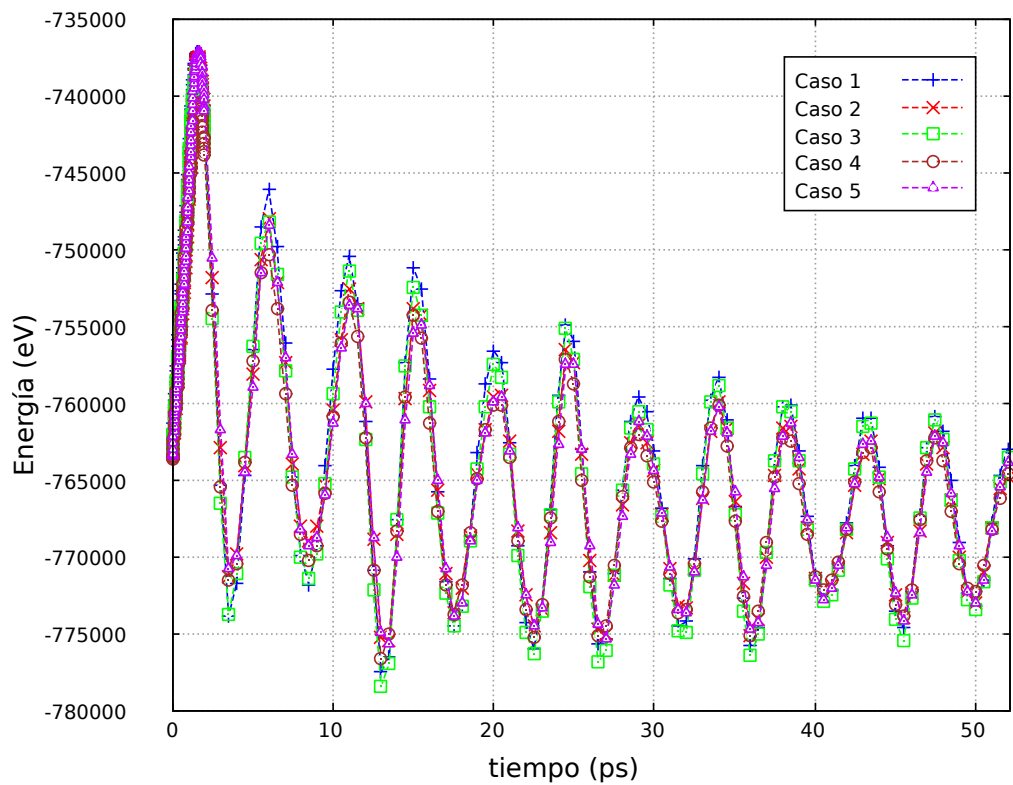


Figura 4.13: Energía total en el cubo local de interacción en función del tiempo.

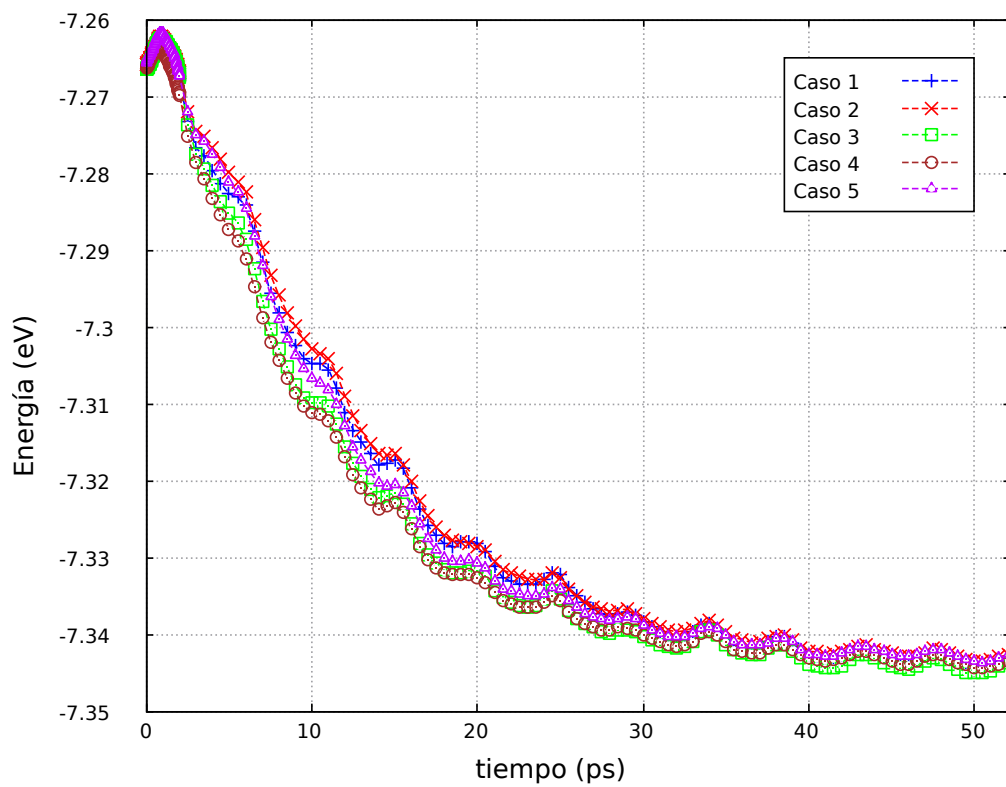


Figura 4.14: Energía media por átomo en el cubo local de interacción en función del tiempo.

4.4. Cascada de Desplazamientos Revisitada

En la figura 4.15 se observa una secuencia de la propagación de la cascada de desplazamiento. En azul se muestran los átomos que exhiben ordenación en red BCC, mientras que en rojo los que no la tienen, que en general serán átomos intersticiales y átomos de borde de grano, en su mayoría. Se muestra como la cascada es contenida dentro del grano en que penetró la onda de choque, debido a su gran densidad de energía inicial. Al mismo tiempo se observa que partes del borde de grano inicial se han ordenado en los tiempos finales y que existe un remanente de intersticiales al interior del grano que no se disipa.

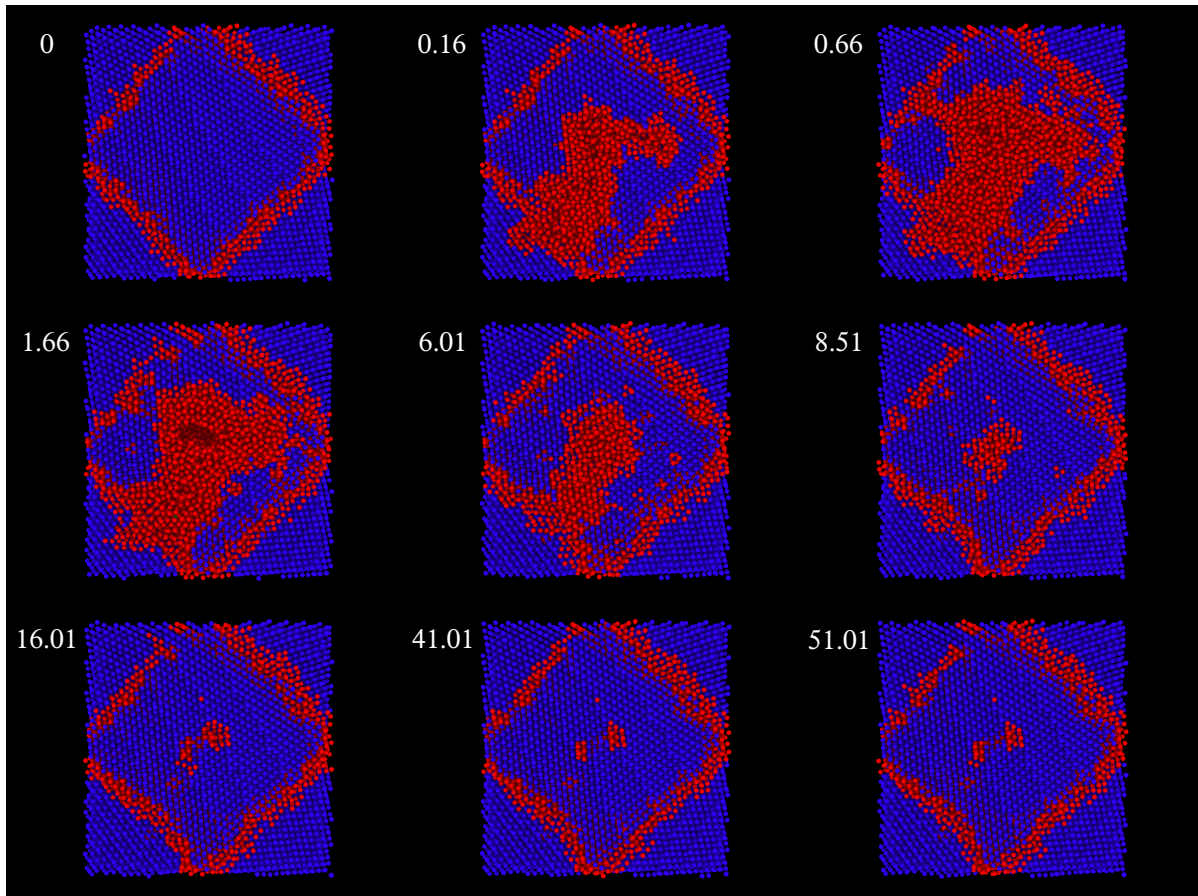


Figura 4.15: Secuencia de evolución estructural de los átomos durante la cascada de desplazamientos, para distintos tiempos en ps, donde los átomos azules muestran ordenación BCC.

Esta secuencia muestra la presencia de una cantidad positiva de defectos asociados a la cascada, en oposición a lo visto en la figura 4.4, justificando un análisis diferenciando de las estructuras: el borde de grano, la cascada de desplazamientos y el bulk, que se presenta a continuación.

4.5. Estudio de la Cascada de Desplazamientos y Estimación de Producción de Defectos: Una Mejor Aproximación

Considerando ahora los átomos discriminados según la estructura a la que pertenece dentro de la celda de simulación, se puede medir independientemente cantidades en cada una de ellas: borde de grano, cascada de desplazamientos (defectos en el bulk) y bulk (átomos en red BCC).

En el afán de corregir la aproximación a la producción de defectos mostrada en las figuras 4.4 a 4.7 para la aproximación de borde de grano estático, se obtiene el número de defectos en la cascada de desplazamientos mediante el método que considera el borde de grano dinámico.

En la figura 4.16 se muestra para cada uno de los 5 casos de estudio, en verde el número de átomos no-BCC que considera el borde de grano y defectos generados por la cascada, en rojo la curva del número de átomos en el borde de grano y los defectos inducidos por la cascada representados por el área en azul. Se puede observar que la curva del borde de grano intenta y consigue adaptarse a la curva verde, con lo que se puede evidenciar que la dinámica del borde de grano reacciona a la producción de defectos durante la simulación.

En la figura 4.17 se muestra la cantidad de defectos en función del tiempo para cada uno de los casos de estudio, lo que se muestra en conjunto también en la gráfica de la figura 4.18. Se puede observar con facilidad las fases de producción exponencial de defectos inicial o balística y la etapa de recombinación, que se muestra suavizada respecto de la anterior aproximación, siendo el efecto compensador del borde de grano, de interés.

En la figura 4.20 la curva de generación de defectos promedio con barras de error considerando el intervalo de confianza que cubre el 95 % de la variabilidad poblacional de ensayos.

Para graficar la proporción de defectos recombinados se muestra la figura 4.21 donde se aprecia una disminución de defectos desde el pico hasta el estado estacionario correspondiente a una proporción de 20 a 1, bastante mayor que en materiales bulk conocidos como el tungsteno, no obstante el número de defectos máximo de éstos es mucho menor. La media de defectos remanentes es de **491.6 defectos** considerando átomos intersticiales en el bulk.

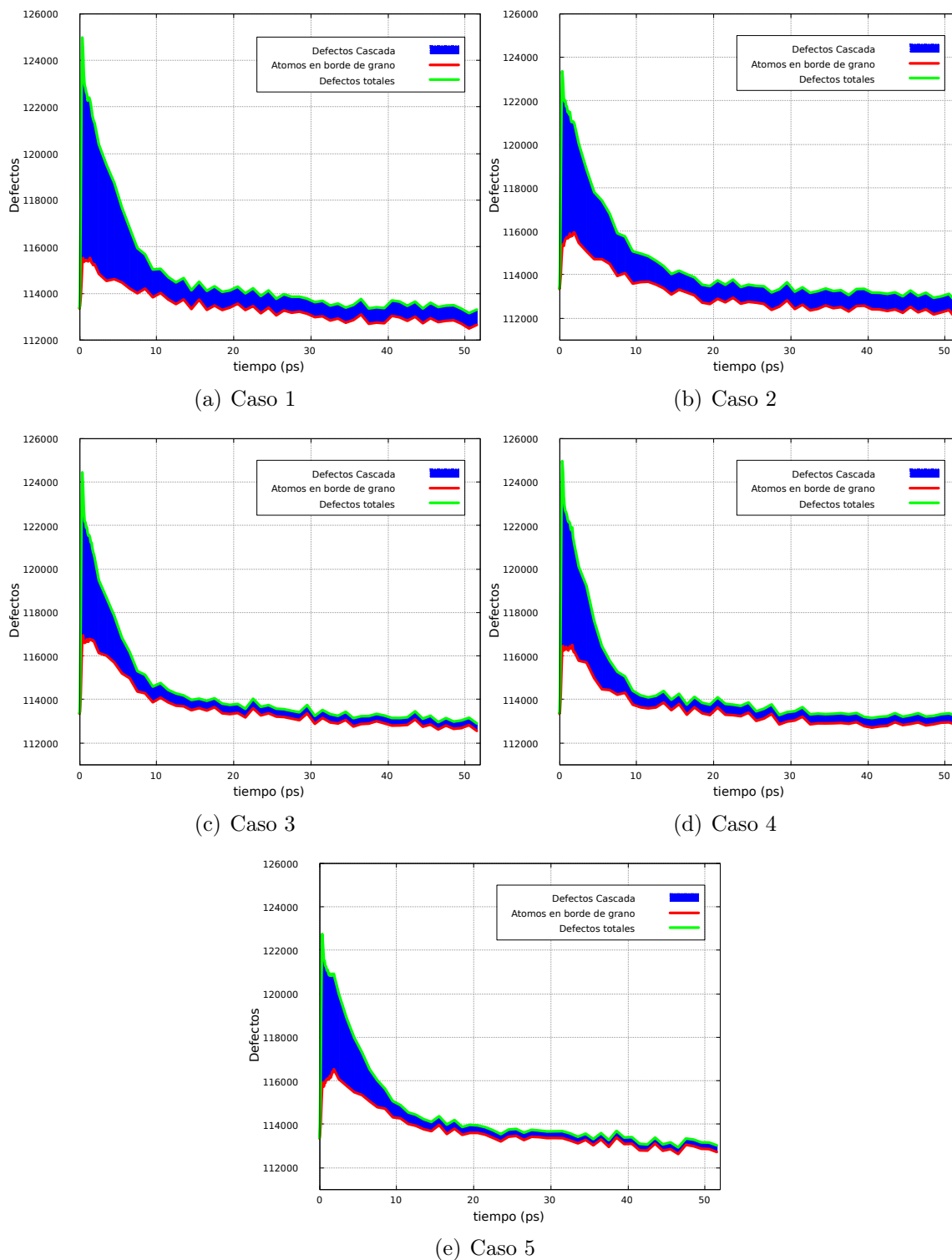


Figura 4.16: Evolución de los defectos totales (número de átomos en bordes de grano y cascada de desplazamientos: curva en verde), átomos en borde de grano (curva en rojo) y defectos asociados a la cascada de desplazamientos (área azul).

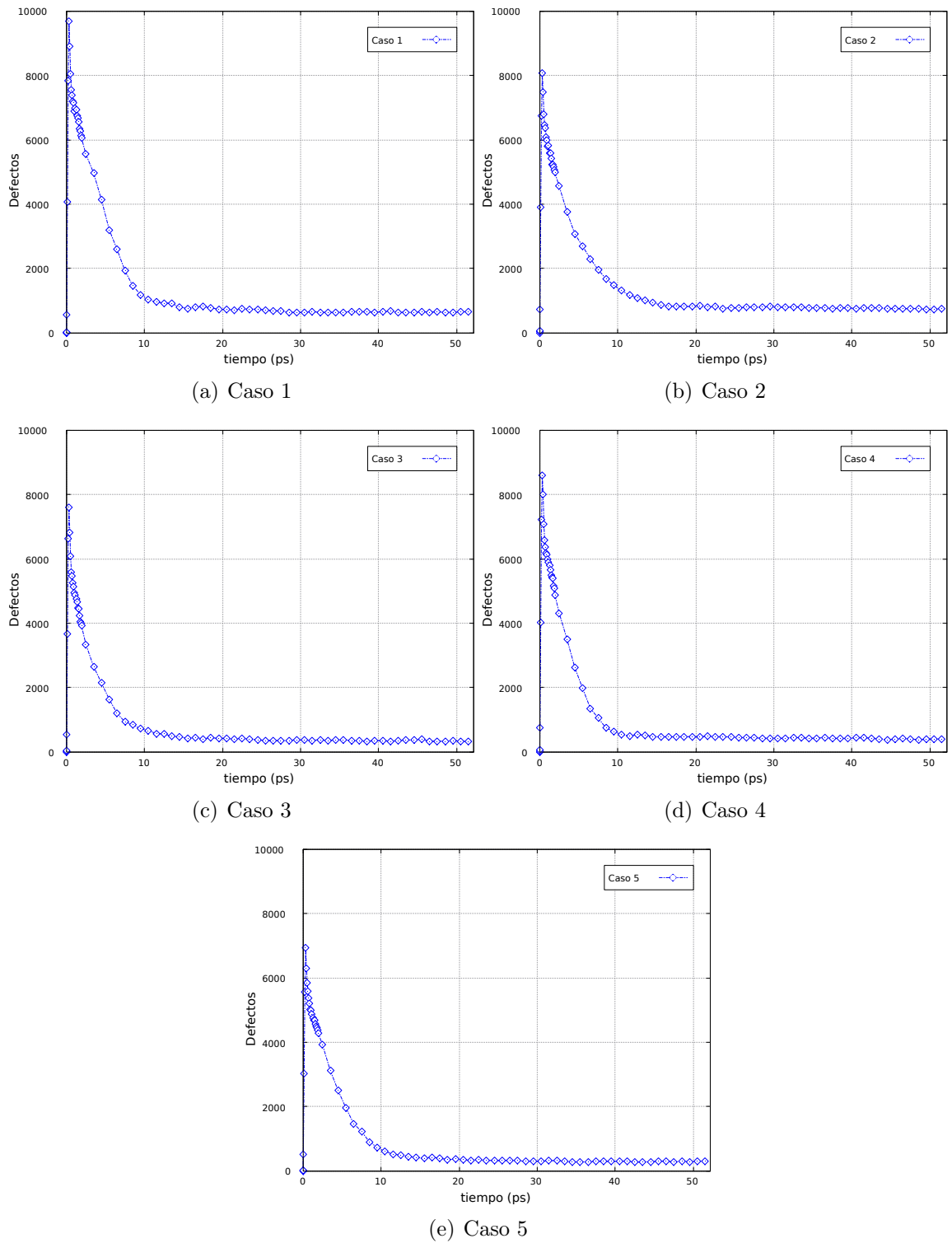


Figura 4.17: Evolución de los defectos en función del tiempo para cada condición inicial(caso de estudio).

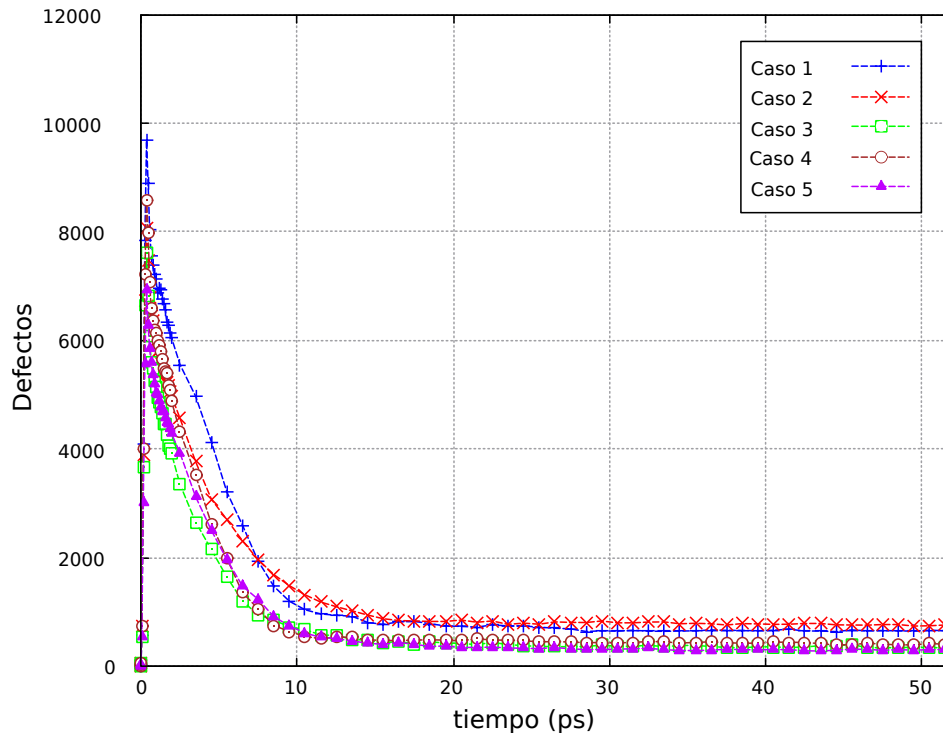


Figura 4.18: Evolución de los defectos en función del tiempo para cada condición inicial(caso de estudio).

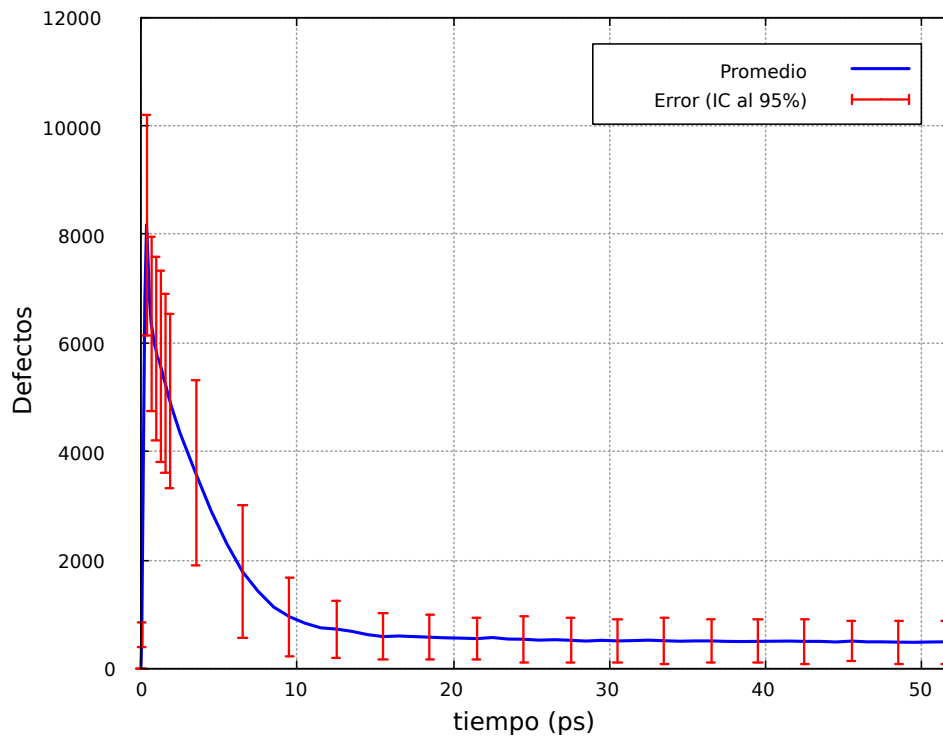


Figura 4.19: Defectos promedio de los casos estudiados en función del tiempo, con intervalo de confianza al 95 % de la variabilidad muestral.

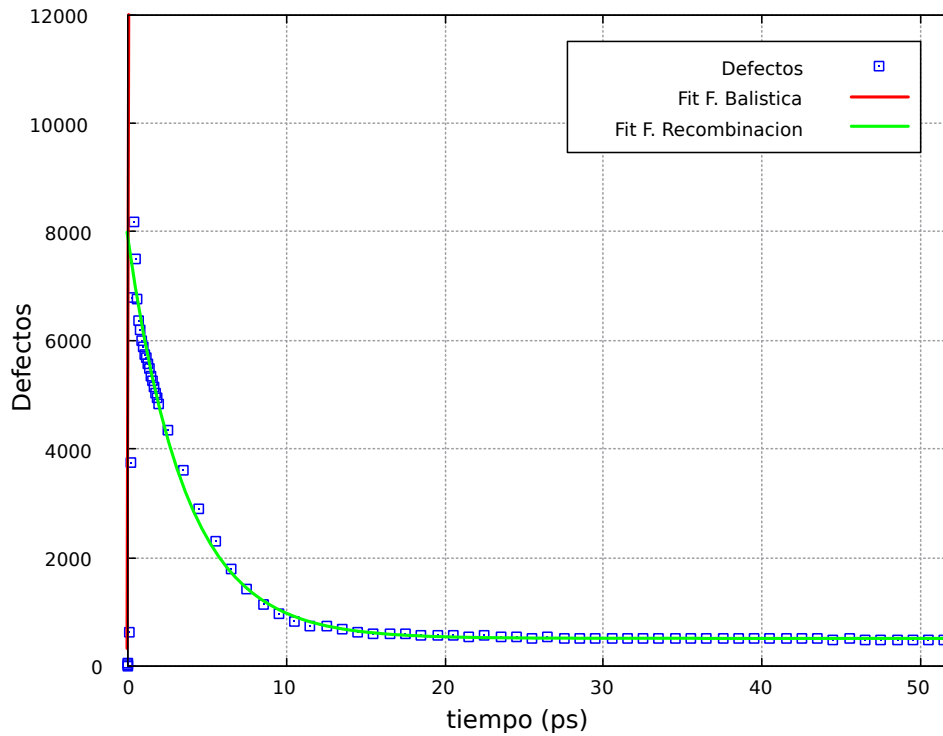


Figura 4.20: Ajuste de curvas exponenciales a las fases balística y de recombinación, a la curva de defectos promedio.

En la tabla 4.2, se muestran los parámetros del ajuste de curvas exponenciales del tipo $A \exp(R_0 t) + y_0$ para la evolución del número de defectos inducidos por la cascada de desplazamiento originada por el PKA. En la figura 4.20 se muestra el ajuste de curvas exponenciales para las zonas balística y de recombinación en la curva, cuyos parámetros aparecen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Ajuste de exponenciales para las fases balística y de recombinación, de la evolución de la cascada de desplazamientos

Fase	A	R_0	y_0	χ^2 Reducido	R^2	$\tau = 1/R_0$
Balística	532.177	9.936	0.000	576774.6	0.927	0.100
Recombinación	7377.107	-0.277	509.730	31199.3	0.994	3.613

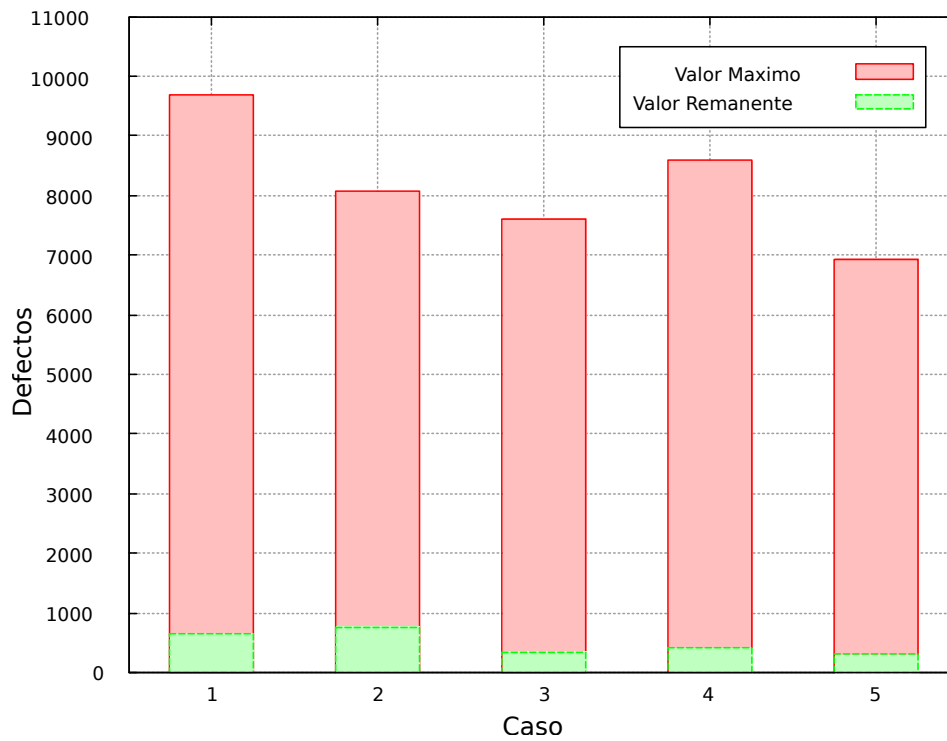


Figura 4.21: Gráfico de barras con el número máximo de defectos (en rojo) y el número de defectos remanentes cuando el sistema alcanza el estado estacionario.

En las figuras 4.22 a 4.25 se muestran las evoluciones de la energía potencial y cinética total y media por átomo, de la cascada de desplazamientos.

Se observa en la figura 4.22 una curva similar a la curva de defectos pero invertida, notando que hay una correlación entre la generación de defectos y el perfil de energía potencial. Asimismo la energía potencial promedio llega a un estado estacionario de manera muy rápida, igual que la curva de energía cinética promedio como se aprecia en las figuras 4.23 y 4.25. La energía cinética total decae rápidamente en la cascada, lo que es bastante esperable desde el punto de vista del frenado del frente de la cascada en la celda.

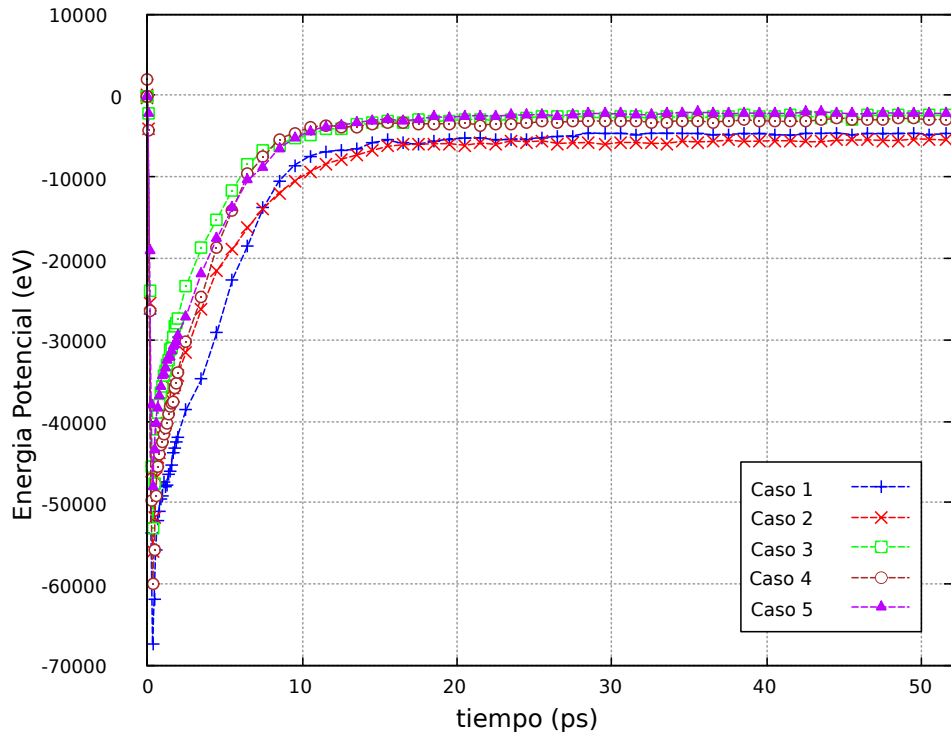


Figura 4.22: Energía potencial total en función del tiempo para los átomos de la cascada de desplazamientos.

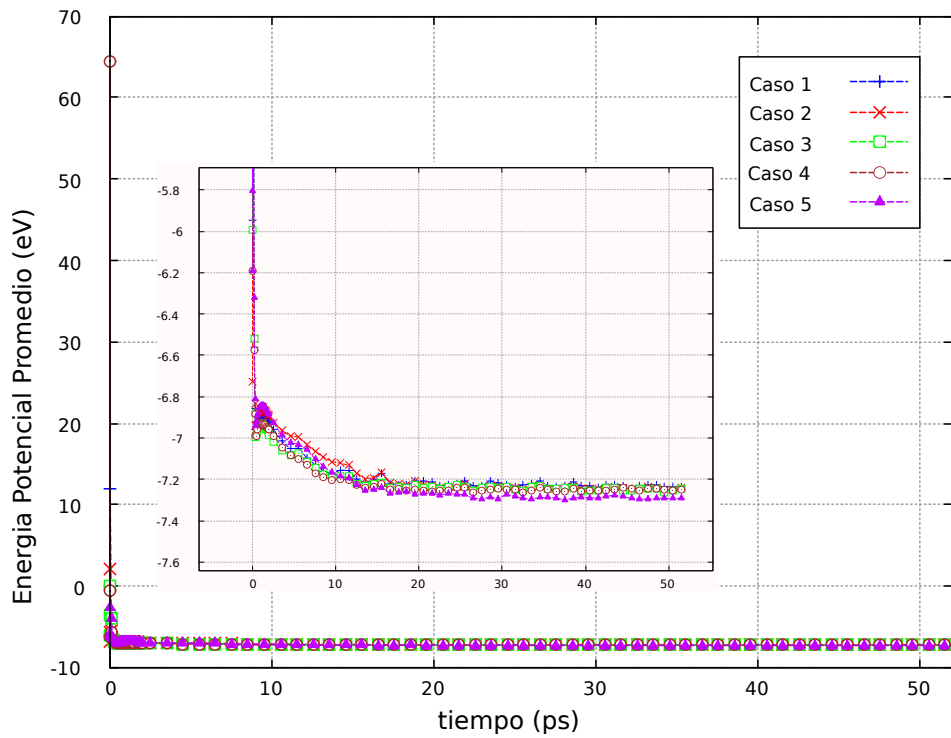


Figura 4.23: Energía potencial media por átomo en función del tiempo para los átomos de la cascada de desplazamientos.

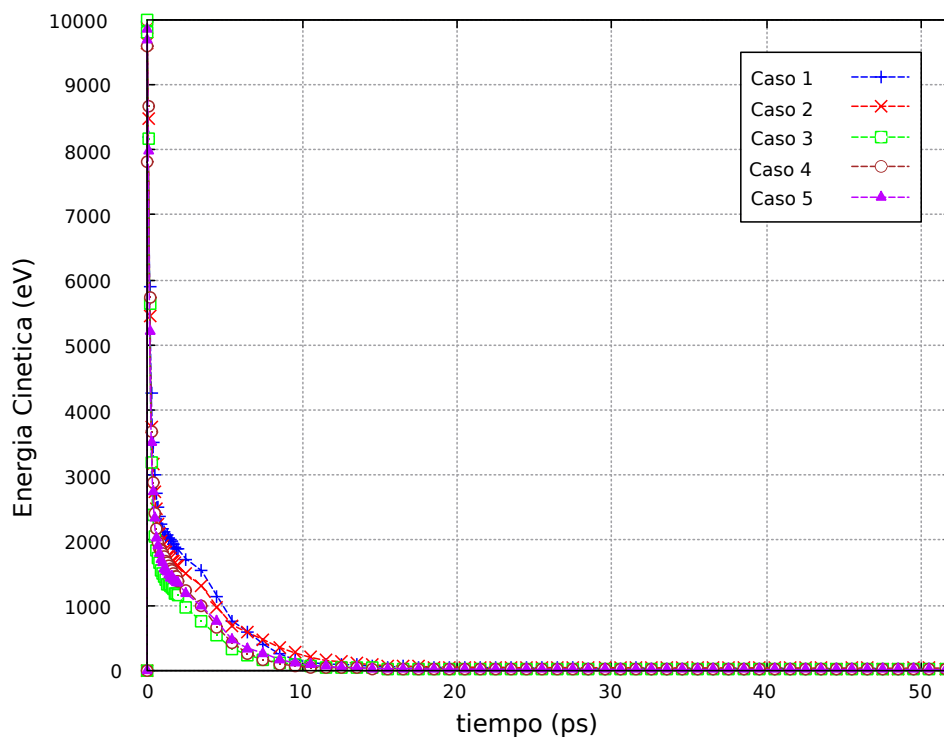


Figura 4.24: Energía cinética total en función del tiempo para los átomos de la cascada de desplazamientos.

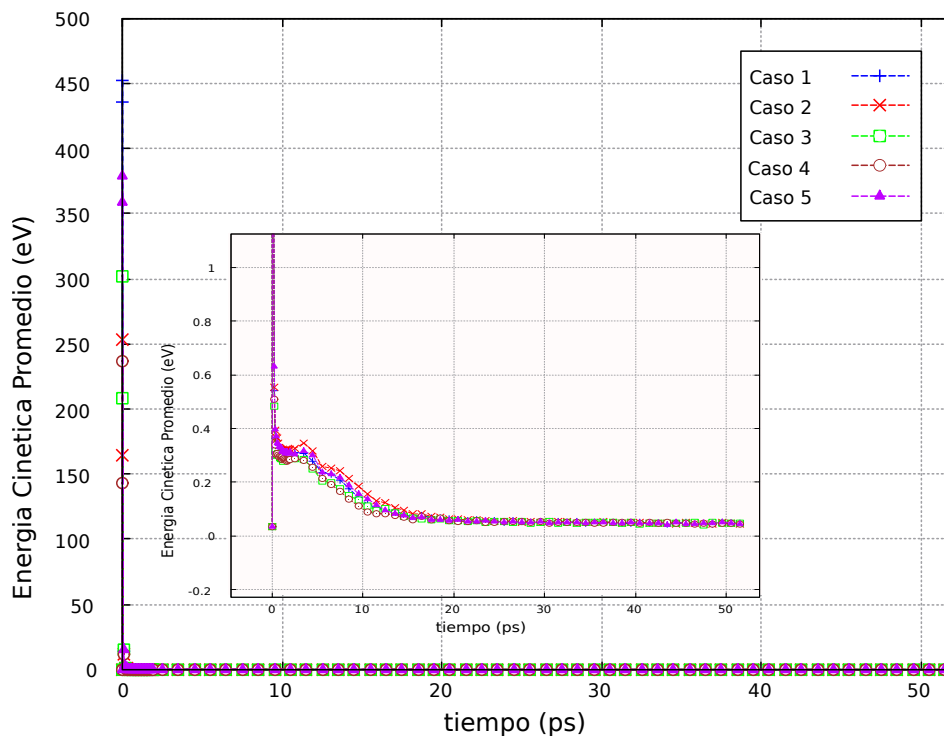


Figura 4.25: Energía cinética media por átomo en función del tiempo para los átomos de la cascada de desplazamientos.

4.6. Dinámica del Borde de Grano

Con el fin de comprender la importancia de los bordes de grano (o GB por sus siglas en inglés) en la recombinación del daño radiativo, se desea detallar en lo posible cómo opera la interacción del borde de grano con la cascada de desplazamientos del daño primario. Para ello se estudia la evolución energética a nivel de la celda completa como a nivel de la zona de interacción máxima, que muestra las fluctuaciones con mayor claridad.

4.6.1. Dinámica del Borde de Grano a Nivel General

La energía potencial total exhibe una forma inversa a la curva de generación de defectos en la cascada, pero con un nivel mayor de fluctuaciones, notando además que hay un aumento general de la energía en el borde de grano, como se ve en la figura 4.26.

En las figuras 4.27, 4.28 y 4.29 se observa sin embargo una tendencia a un valor estacionario, tanto las energías media por átomo con la cinética total, debido posiblemente al frenado.

En la figura 4.30 se observa una tendencia general a absorber en las etapas balística y expulsar en la fase de recombinación para terminar con un borde de grano con 500 a 1000 átomos menos que en la condición inicial. También se observa que al tiempo del pico de defectos, el borde de grano absorbe del orden de 3500 átomos promoviendo la recombinación.

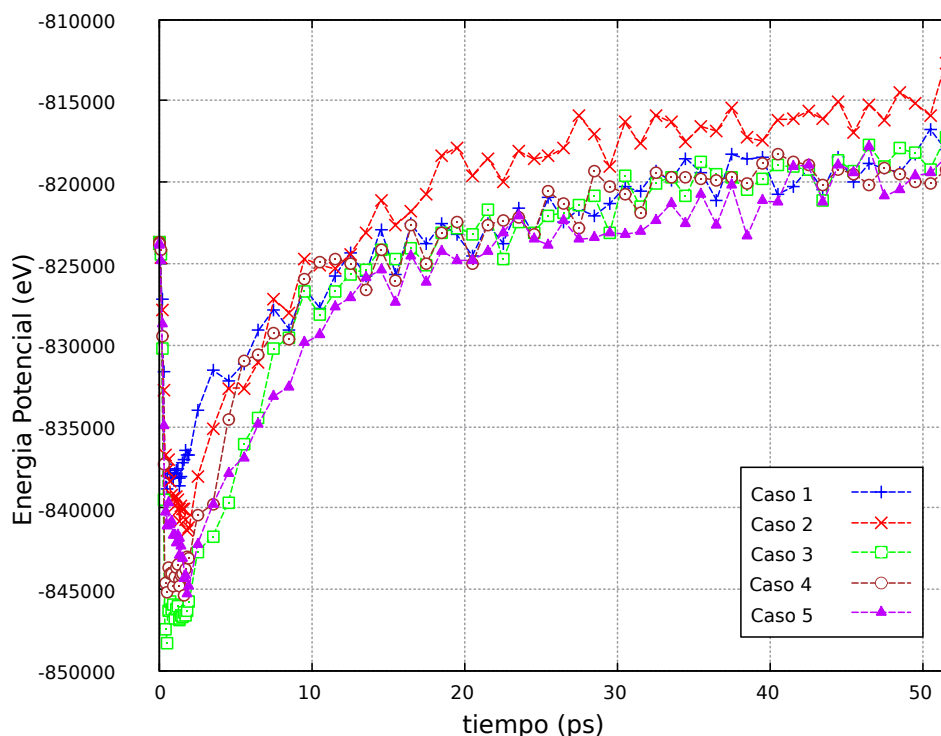


Figura 4.26: Energía potencial total en función del tiempo para los átomos del borde de grano.

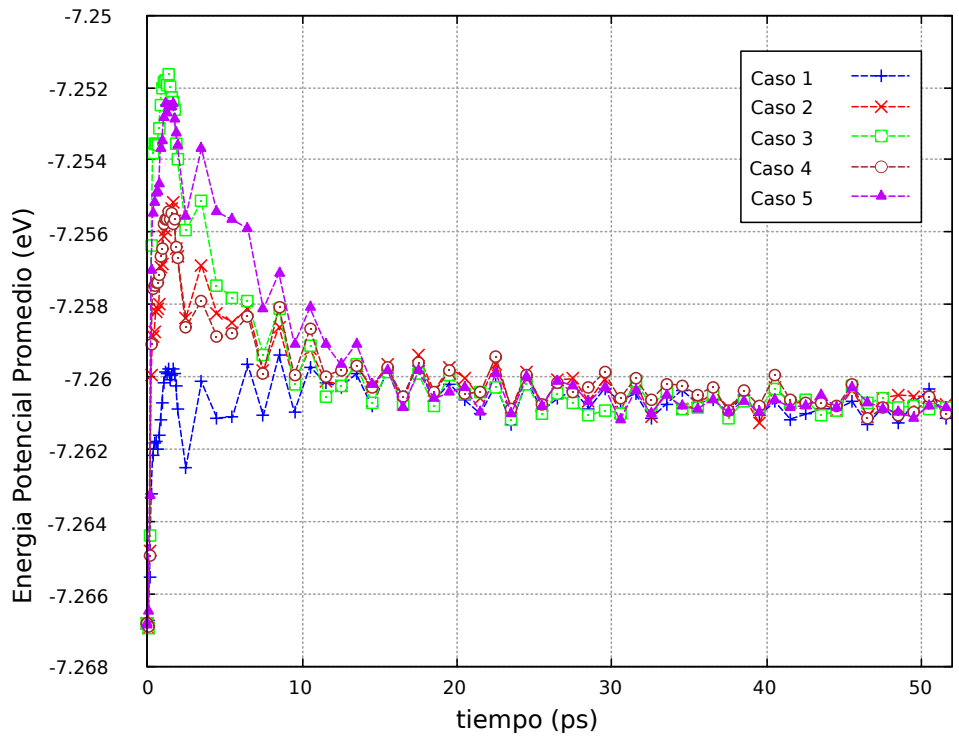


Figura 4.27: Energía potencial media por átomo en función del tiempo para los átomos del borde de grano.

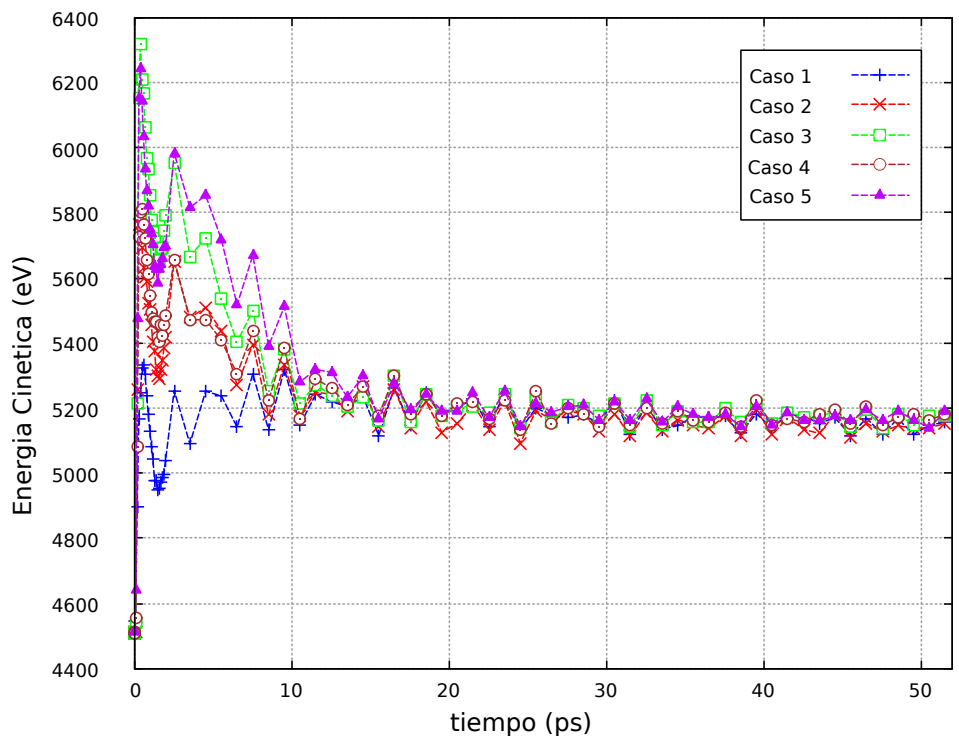


Figura 4.28: Energía cinética total en función del tiempo para los átomos del borde de grano.

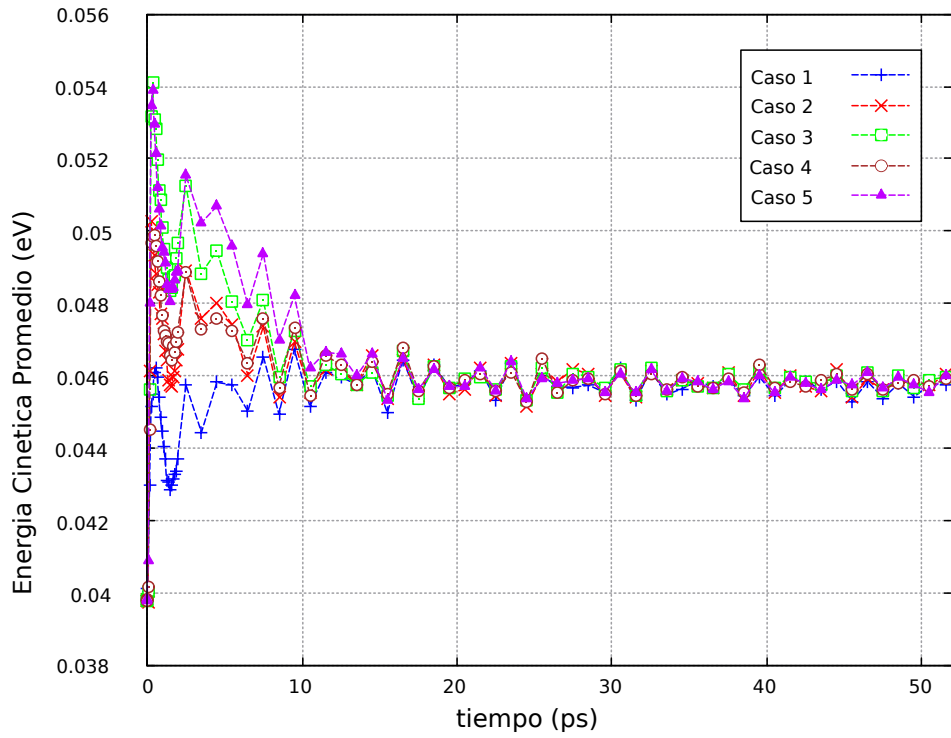


Figura 4.29: Energía cinética media por átomo en función del tiempo para los átomos del borde de grano.

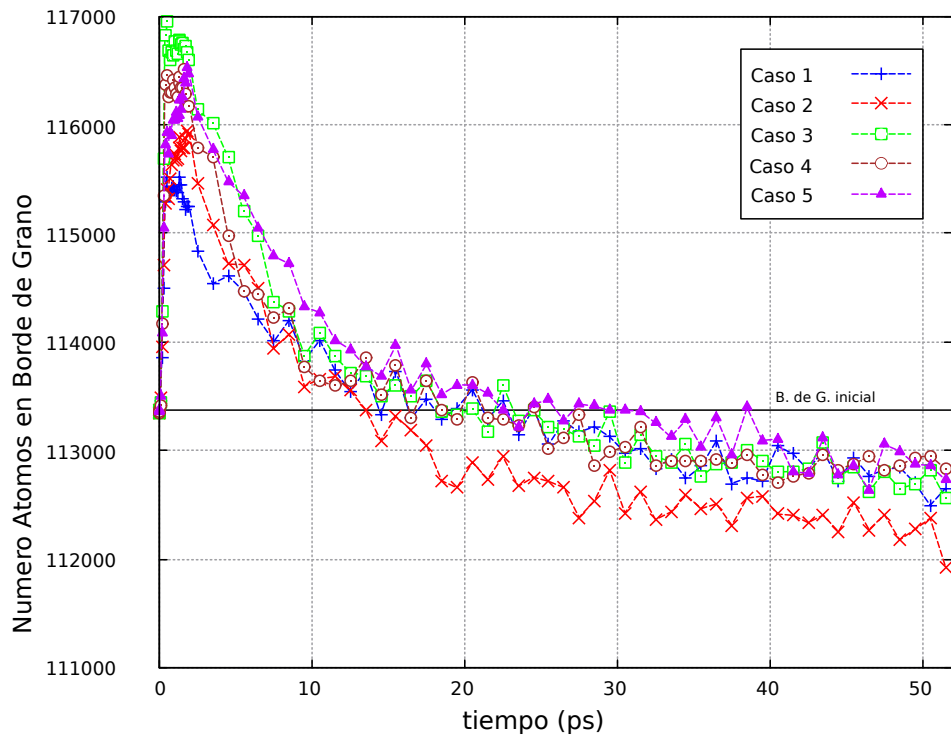


Figura 4.30: Número de átomos en el borde de grano de la celda de simulación en función del tiempo.

4.6.2. Dinámica del Borde de Grano en Zona de Máxima Interacción

En las figuras 4.31 a 4.35 se observa la evolución de energía y flujo de átomos en la zona de interacción. Se corrobora la tendencia en la energía potencial total exhibida por el conjunto completo de la celda, con una depresión al inicio, en el apogeo de la cascada de desplazamiento para aumentar en la medida que el sistema se ordena y llega al nuevo estado estacionario de energía mayor. Todo esto mientras la energía potencial media por átomo, llega a un nivel estacionario de energía que es mayor a la inicial, tanto en promedio por átomo como energía agregada de la zona de máxima interacción como se ve en las figuras 4.31 a 4.34. Esta tendencia se observa también en la energía cinética. Se observa también que el número de átomos en el borde del grano, correlaciona con las fluctuaciones de energía mostrando oscilaciones coordinadas entre ellas, mostrando un régimen pulsado de absorción, expulsión enmarcado en un proceso general de absorción neta seguido de una expulsión neta. Asimismo se puede ver que el número de átomos en el borde de grano en la zona de máxima interacción al final de la evolución muestra un defecto de átomos respecto del estado inicial, que es menor al defecto de átomos en el borde de grano completo, como se puede apreciar en la figura 4.35. Esto último muestra una migración de átomos a las zonas más alejadas del borde de grano desde donde son expulsadas al bulk. Mientras en el borde de grano completo se observa una disminución del orden de 1000 átomos, en la zona de máxima interacción es de cerca de 500 átomos en media para los 5 casos de la tabla 3.1.

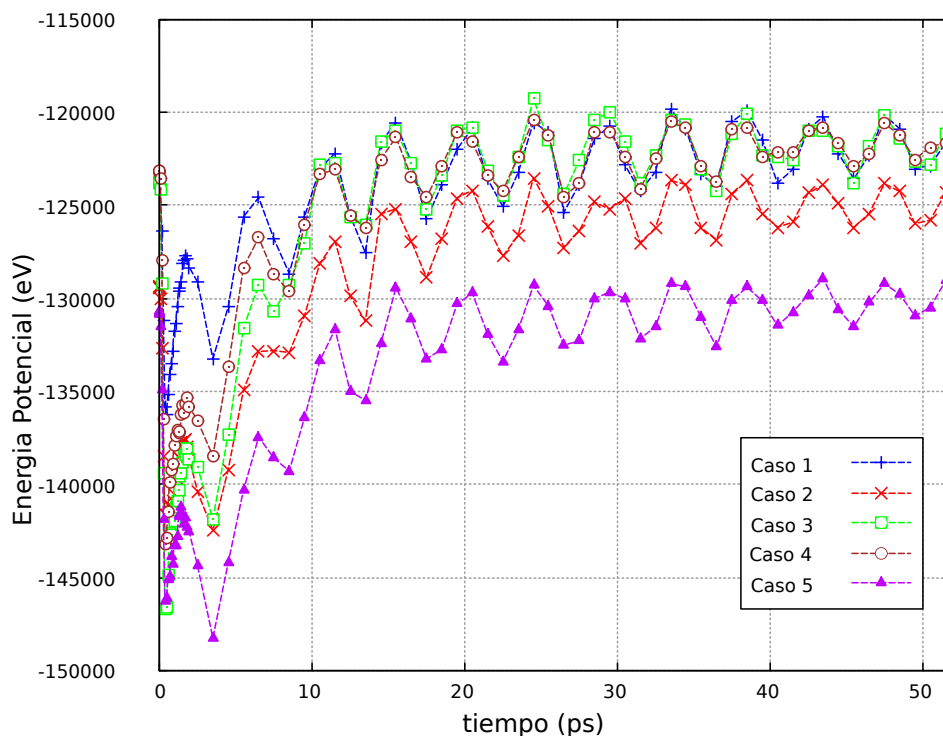


Figura 4.31: Energía potencial total en átomos del borde de grano en la región de máxima interacción.

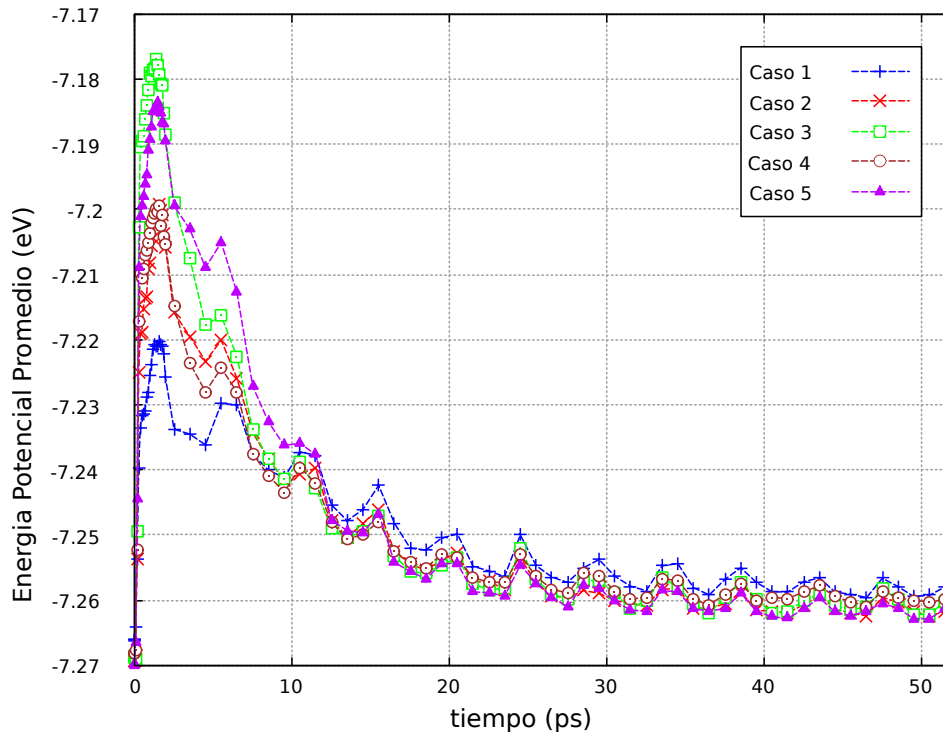


Figura 4.32: Energía potencial media por átomo del borde de grano en la región de máxima interacción.

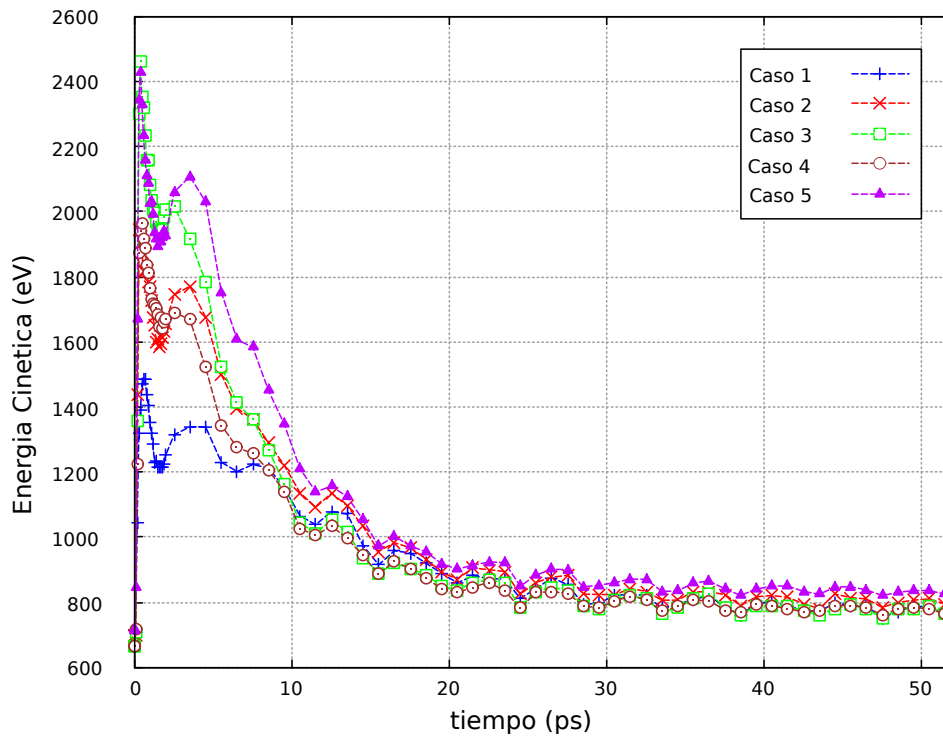


Figura 4.33: Energía cinética total de los átomos del borde de grano en la región de máxima interacción.

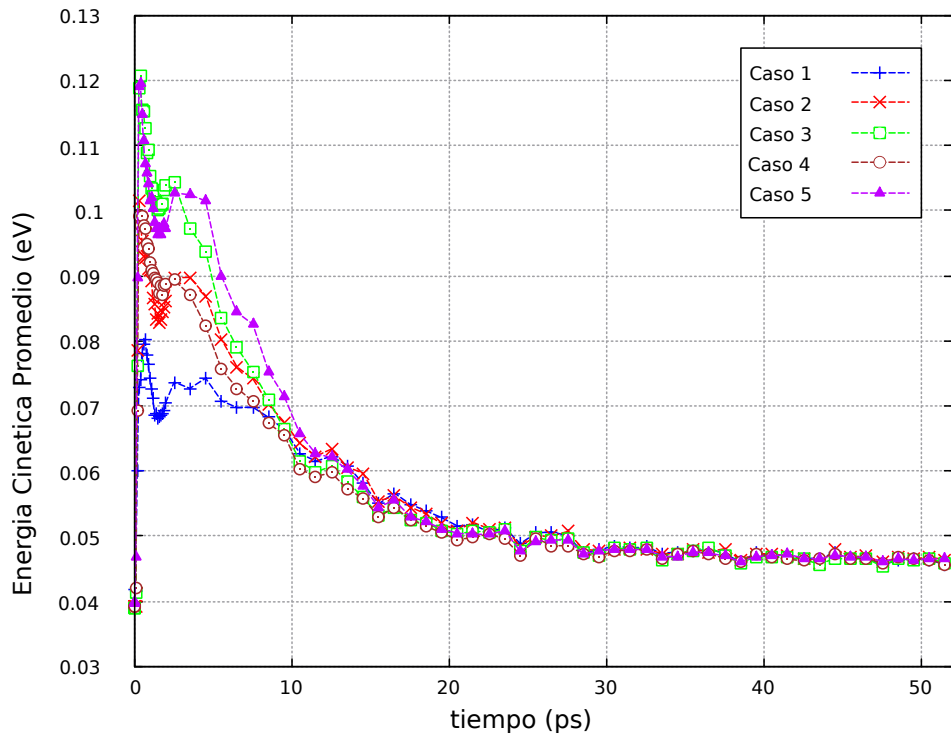


Figura 4.34: Energía cinética media por átomo en del borde de grano en la región de máxima interacción.

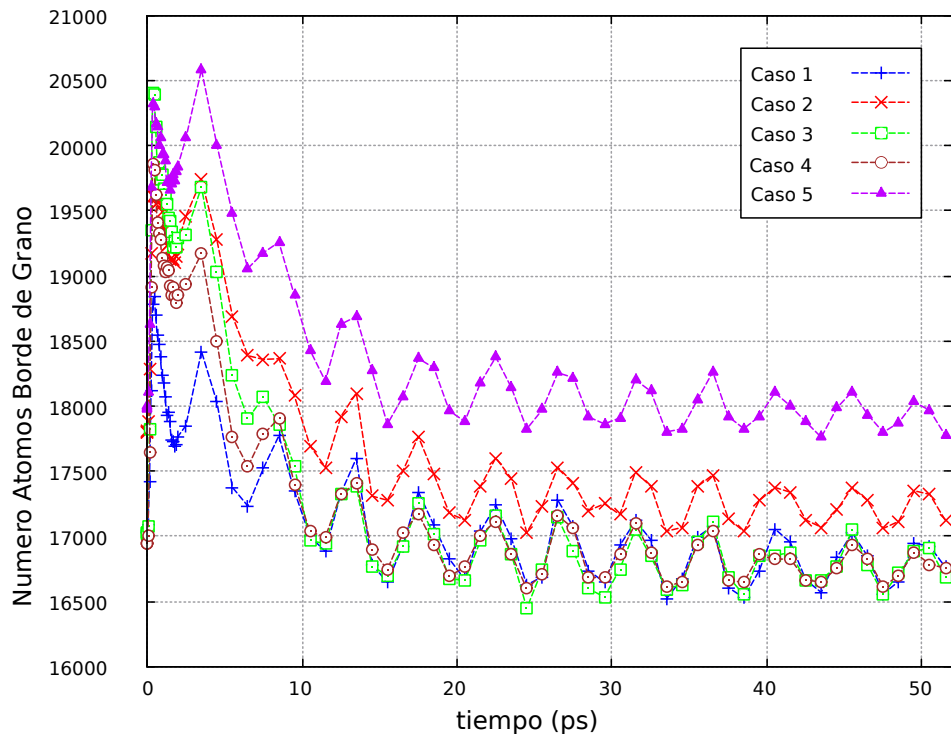


Figura 4.35: Número de átomos del borde de grano en la región de máxima interacción.

4.7. Caracterización del Bulk

Como elemento conector se considera la evolución de átomos del bulk en la celda y en la región de interacción máxima, con objeto de develar la dinámica de migración de átomos dentro de las estructuras que se están considerando. En este caso se analiza los átomos del bulk (átomos BCC) excluyendo los defectos vistos en la cascada de desplazamientos.

4.7.1. Bulk en la Celda Completa

En la figura 4.36 se muestra la evolución de la energía potencial, que muestra un comportamiento inverso a la curva respectiva del borde de grano, lo que habla de un intercambio coordinado de átomos entre éstas estructuras.

Las energías potencial media y cinética muestran tendencias similares como sugieren las figuras 4.37 a 4.39, con un decrecimiento a un mínimo coincidente con el pico de defectos para luego aumentar con oscilaciones moderadas o pequeñas a un nivel estacionario.

En la figura 4.40 se observa una tendencia de disminución debido a la invasión de la cascada de desplazamientos para luego recibir átomos tanto del borde de grano como del frente de la cascada en la medida que éste se enfría (disminuye su energía cinética). Las fluctuaciones son menores a las mostradas en el borde de grano.

En las figuras 4.40 y 4.41 también se puede ver que el número remanente de átomos en el bulk es mayor que el inicial, dando cuenta de una absorción de átomos.

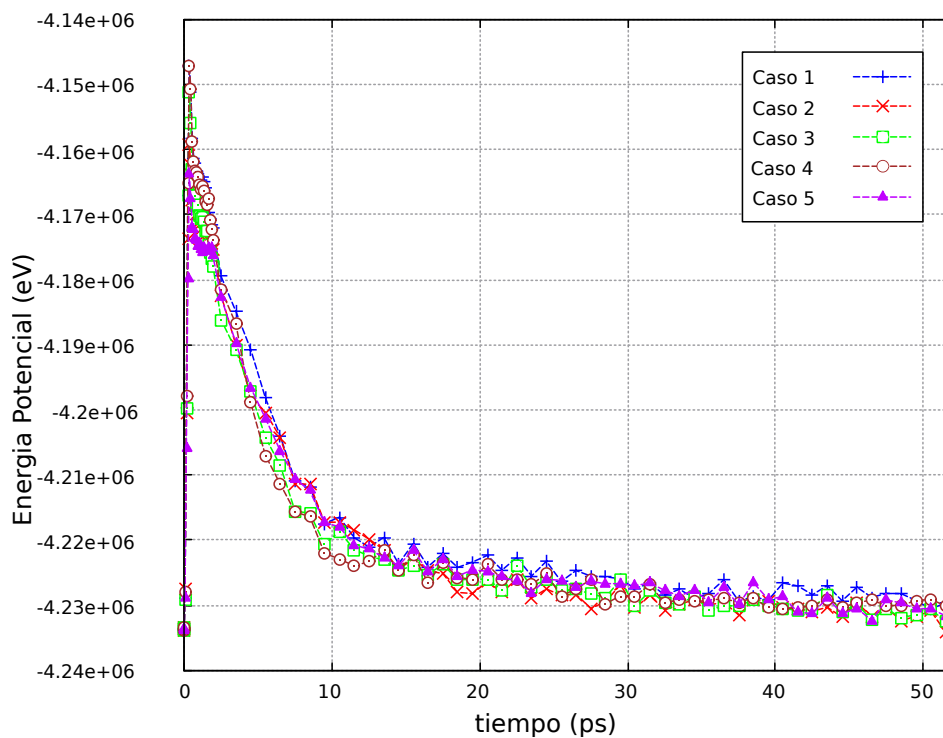


Figura 4.36: Energía potencial total en función del tiempo para los átomos BCC del bulk.

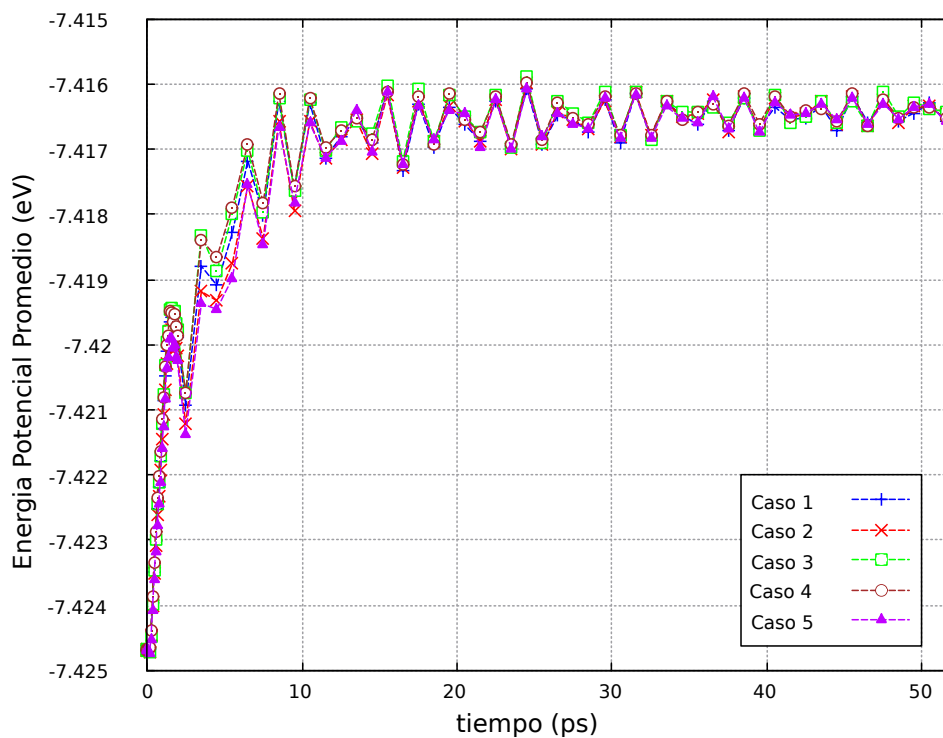


Figura 4.37: Energía potencial media por átomo en función del tiempo para los átomos BCC del bulk.

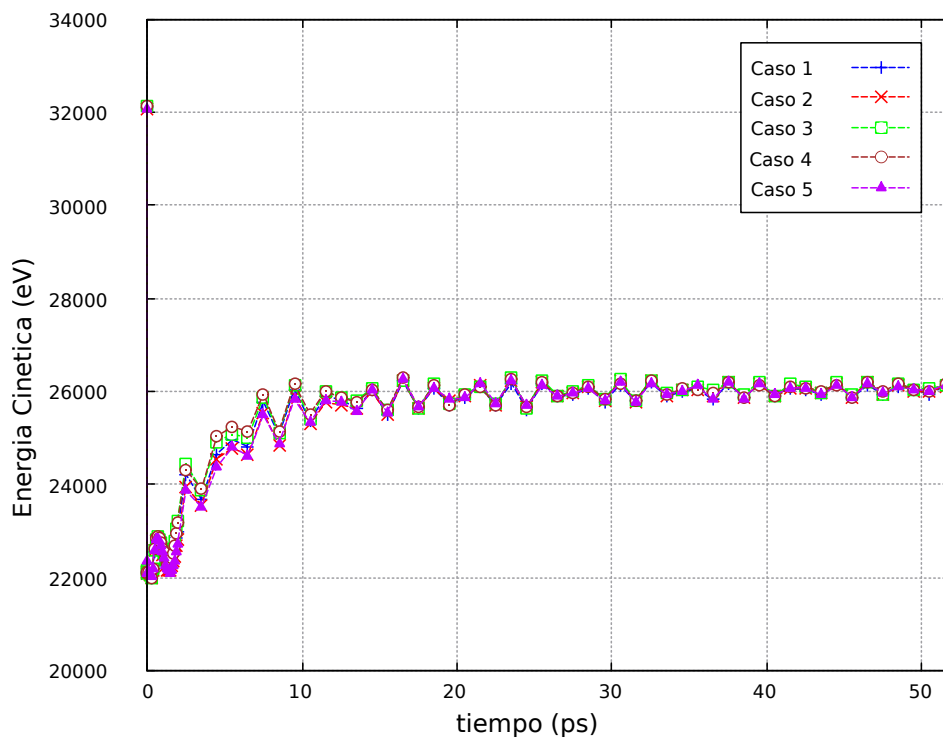


Figura 4.38: Energía cinética total en función del tiempo para los átomos BCC del bulk.

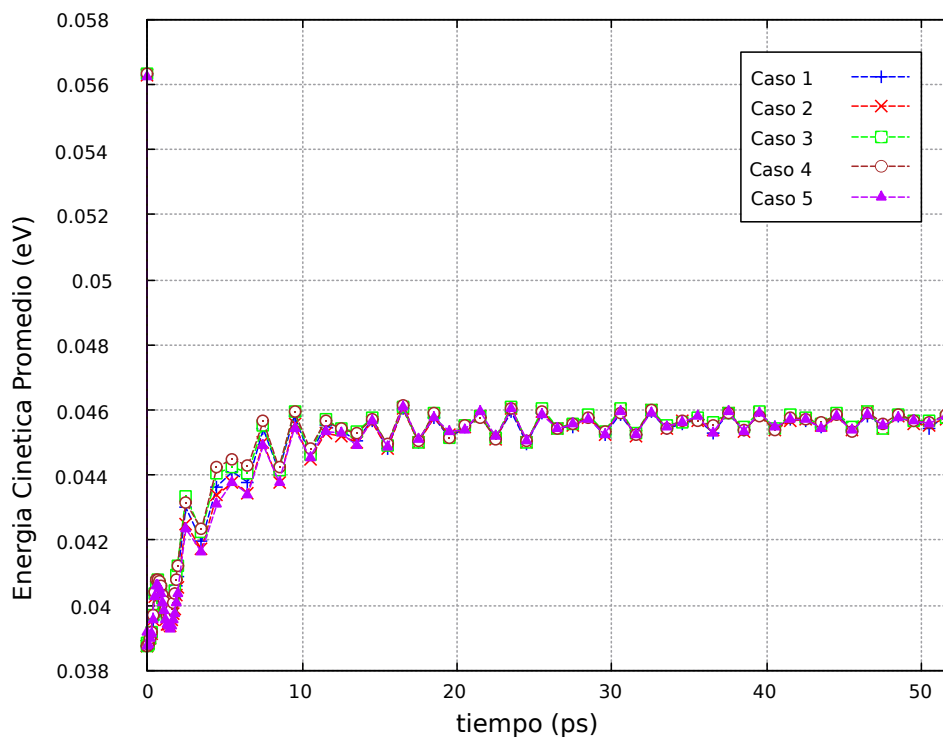


Figura 4.39: Energía cinética media por átomo en función del tiempo para los átomos BCC del bulk.

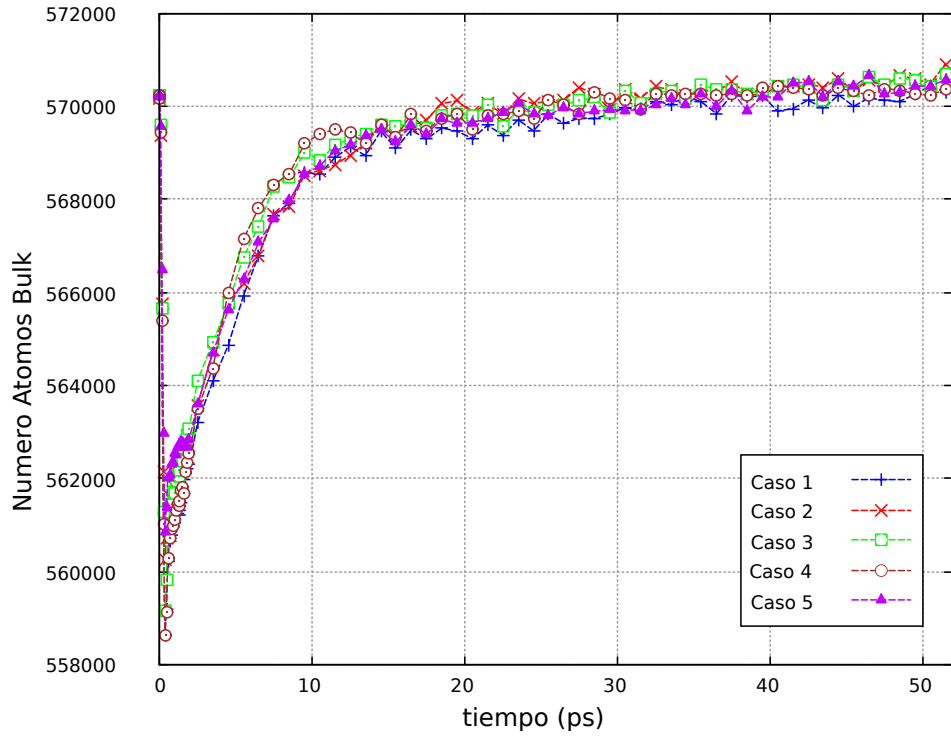


Figura 4.40: Número de átomos en el bulk de la celda de simulación en función del tiempo.

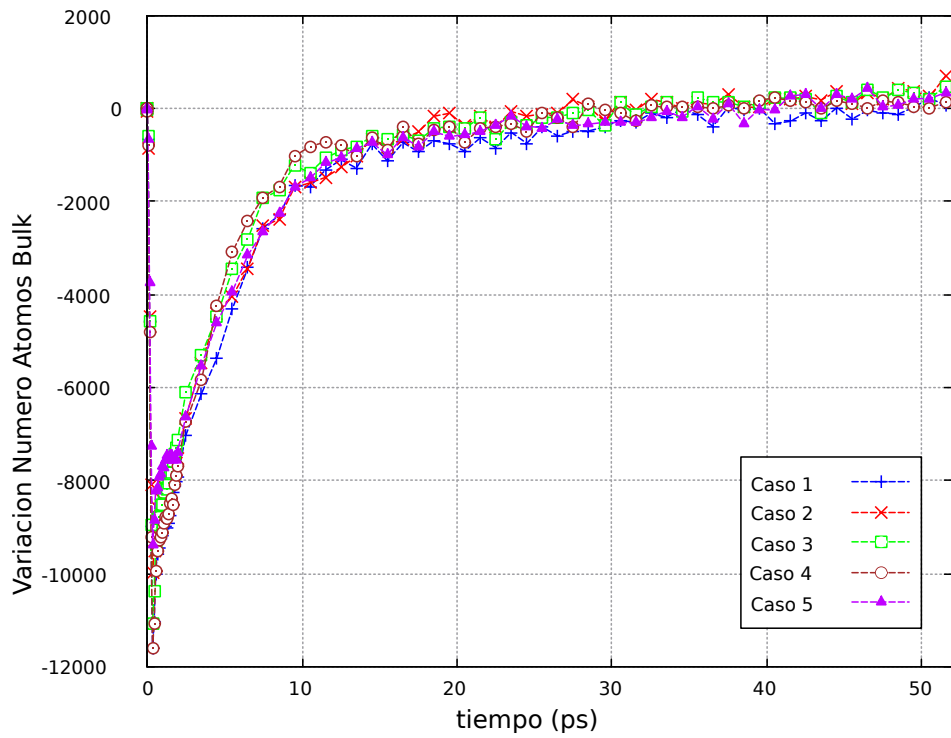


Figura 4.41: Variación relativa al estado inicial del número de átomos en el bulk de la celda.

4.7.2. Bulk de la Región de Máxima Interacción

En el caso de la región de máxima interacción se observa en las figuras 4.42 a 4.46 que las tendencias vistas en la celda completa se retienen para este extracto de la celda, con diferencias en la forma como se observa: las curvas presentan fluctuaciones mayores debido a la sectorización, que muestran claramente la correlación entre expulsiones y absorciones del número de átomos y las fluctuaciones de energía. Además como resulta lógico, se manifiestan picos en las energías, asociado al pico de defectos en la cascada, ya que la zona es más sensible a la cascada, al promediar. Es interesante señalar, no obstante que la cantidad de átomos BCC en la zona de máxima interacción evoluciona a un remanente que es menor que en el instante inicial, mostrando una disminución del número de átomos BCC en la zona de interacción máxima, que sumado al hecho que este número aumenta en el bulk completo muestra que la expulsión de átomos del borde de grano es hacia la región al exterior del cubo de interacción máxima. Esto puede verse en las figuras 4.46 y 4.47.

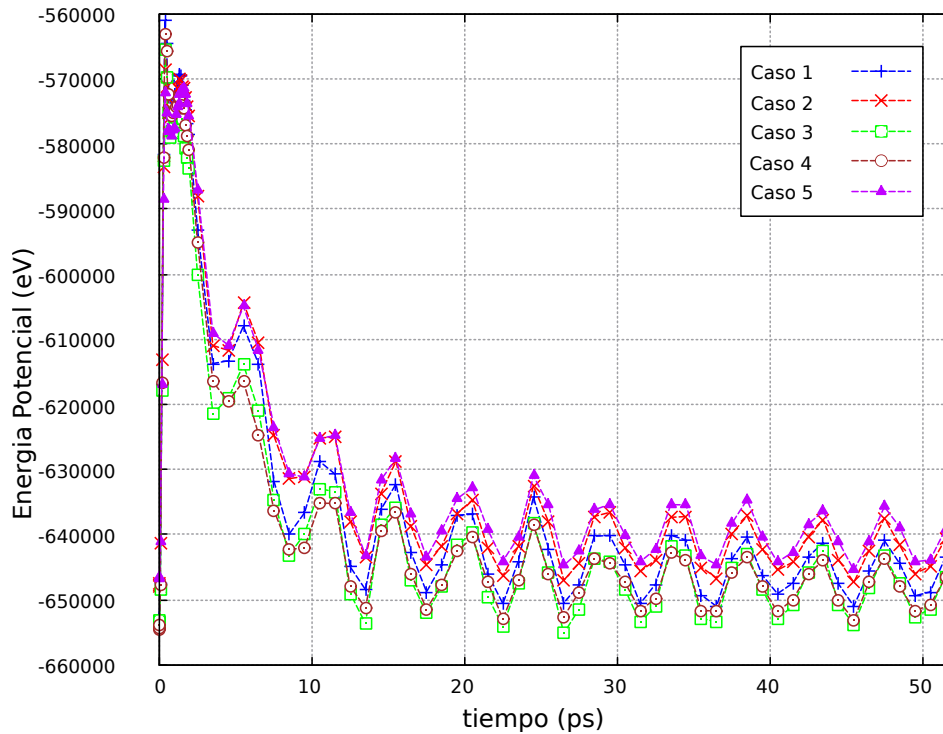


Figura 4.42: Energía potencial total de los átomos bulk de la región de máxima interacción.

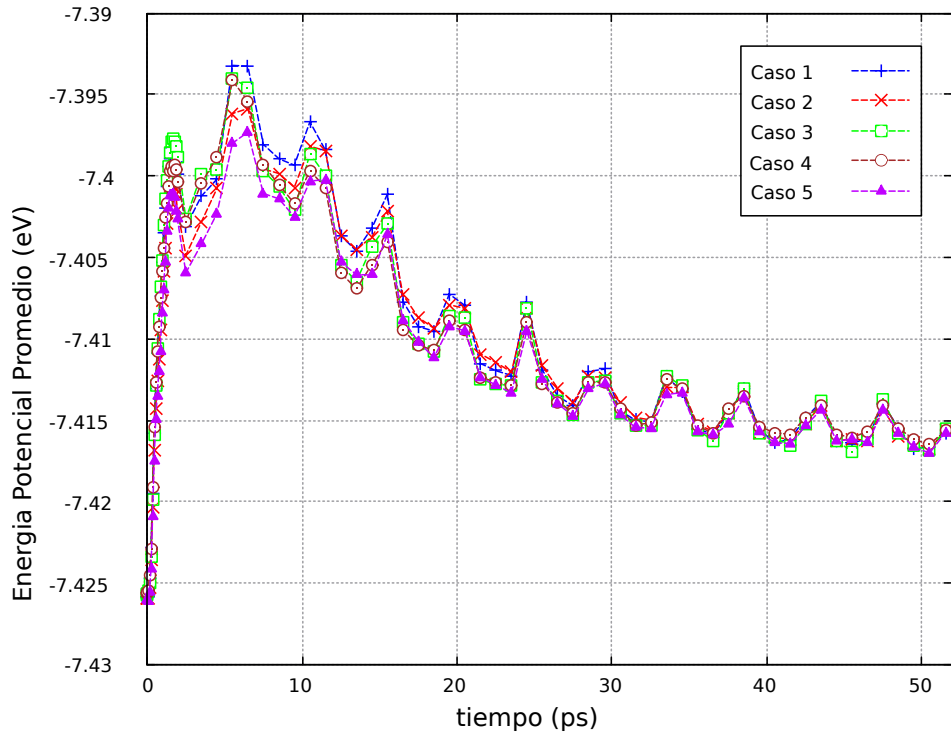


Figura 4.43: Energía potencial media por átomo en bulk de la región de máxima interacción.

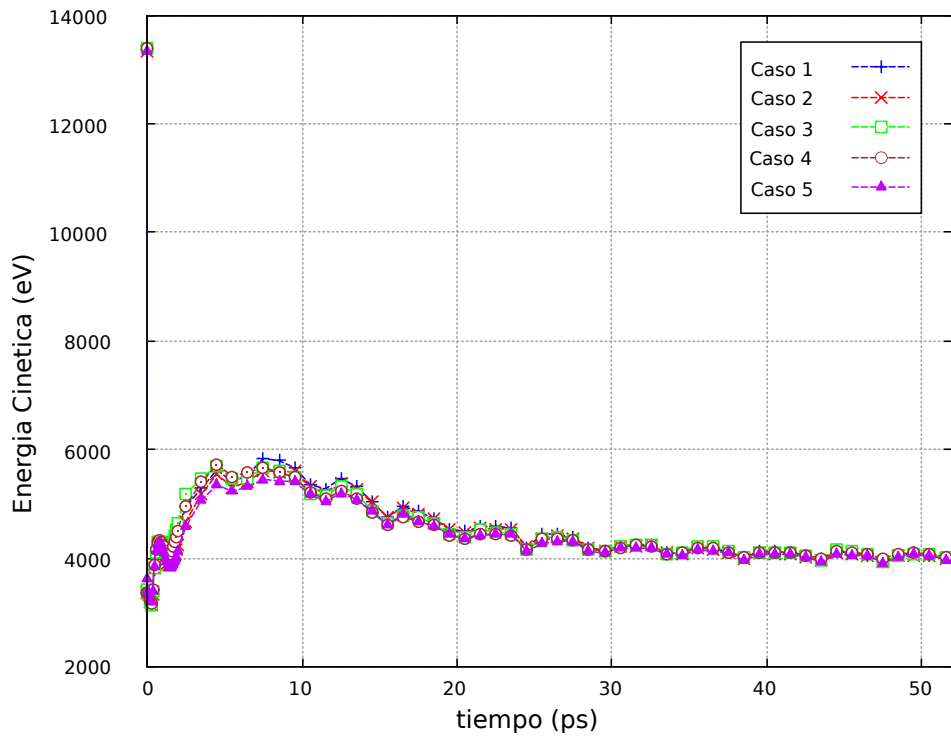


Figura 4.44: Energía cinética total de los átomos bulk de la región de máxima interacción.

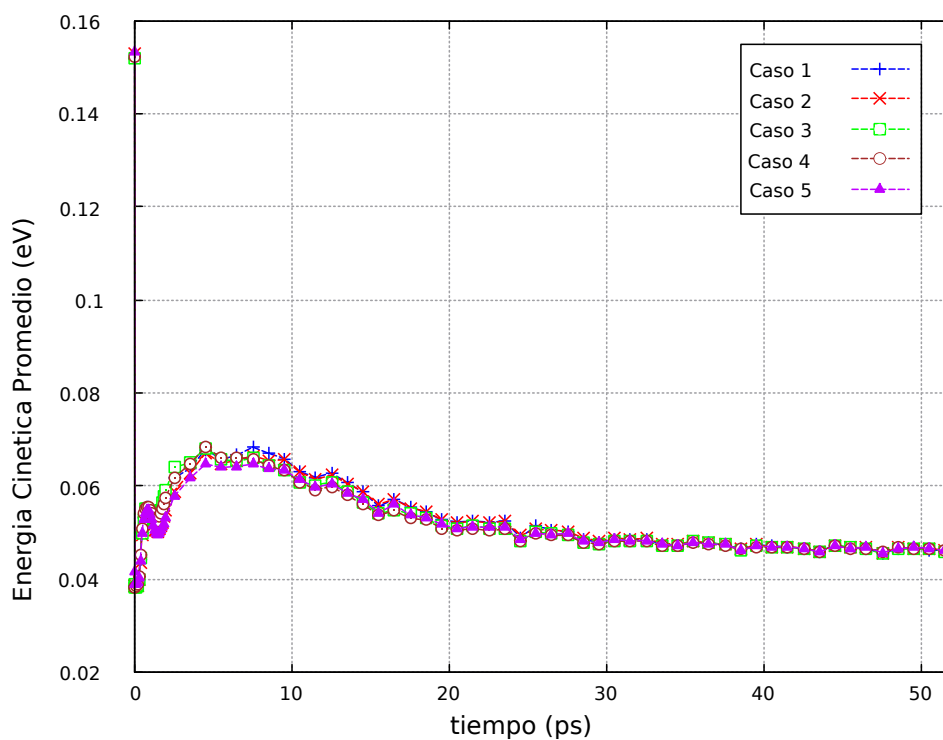


Figura 4.45: Energía cinética media por átomo en bulk de la región de máxima interacción.

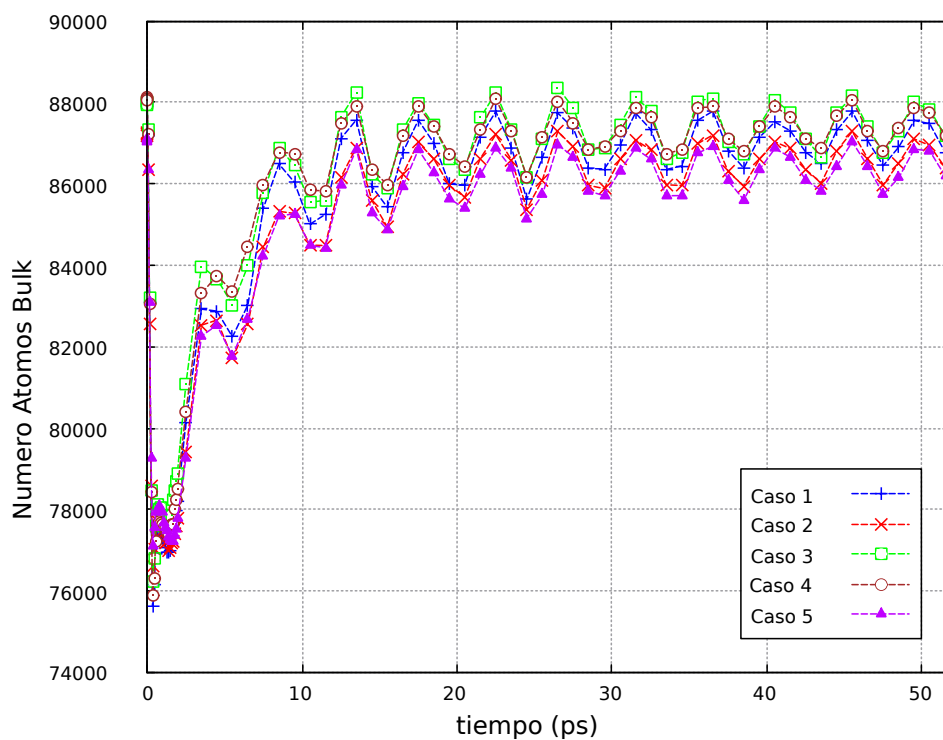


Figura 4.46: Número de átomos bulk de la región de máxima interacción.

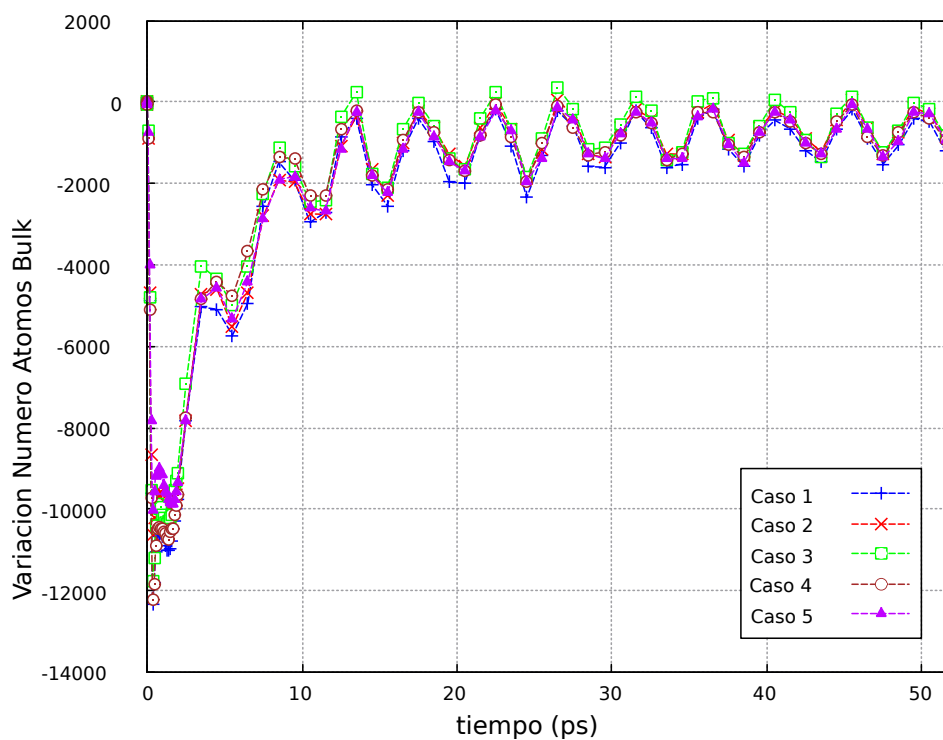


Figura 4.47: Variación relativa al estado inicial del número de átomos del bulk en la región de máxima interacción.

Además se muestra que en general la energía media de los átomos (ya sea potencial o cinética) aumenta a un estado estable de valor mayor al inicial.

4.8. Evolución Local de la Energía en el Borde de Grano

Para observar como evoluciona localmente la energía cinética, se visualiza una serie de imágenes de corte, en donde los átomos de la cascada y borde de grano son coloreados según energía cinética ascendente de azul a rojo, como se aprecia en la figura 4.48.

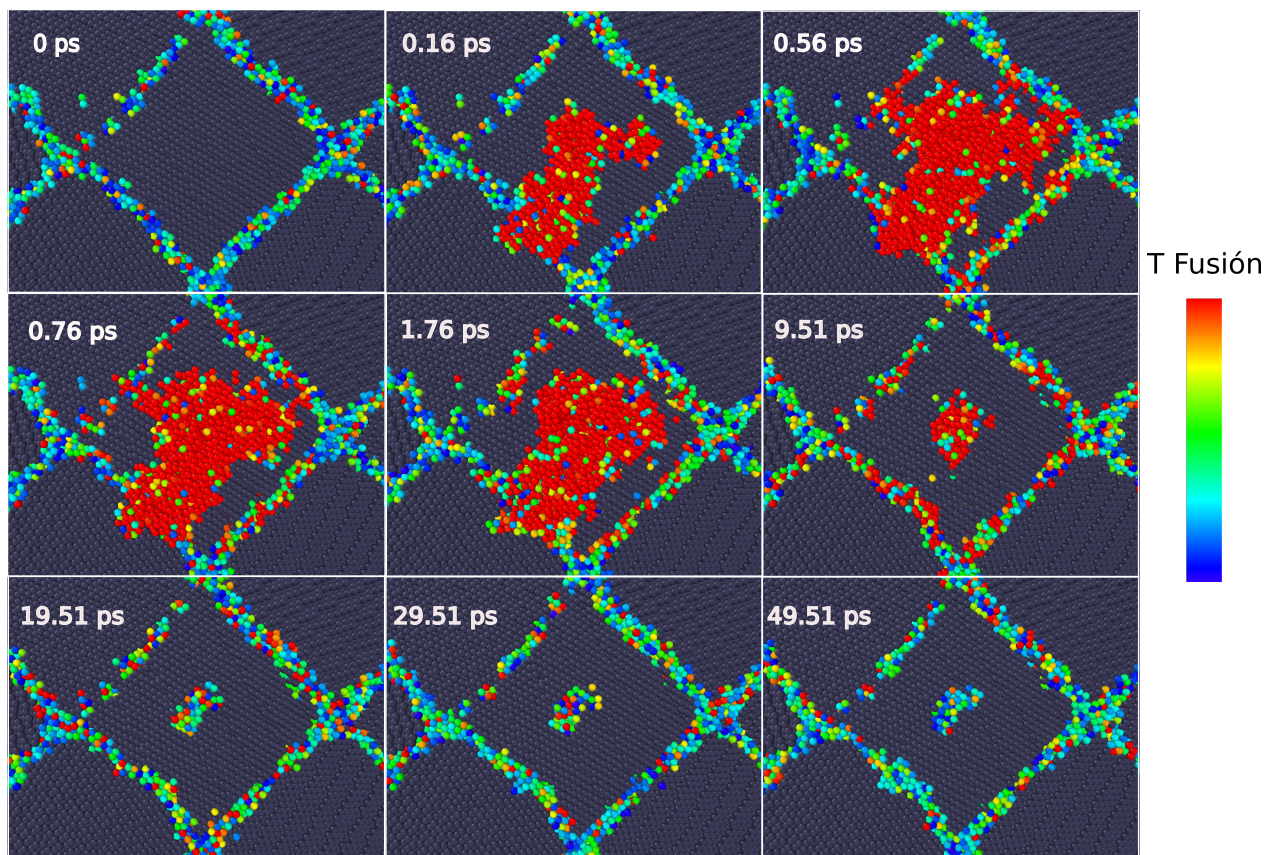


Figura 4.48: Evolución de un corte en el tiempo de simulación, en donde la escala de colores representa la energía cinética. Los átomos en rojo se presentan con energías iguales o superiores al punto de fusión del niobio bulk.

En la serie se puede apreciar en el contacto entre el borde de grano y la cascada, que ésta cede átomos de alta energía al borde de grano, enseguida puede observarse asimismo, que el borde de grano fluctúa para difundir estos átomos en el borde de grano a escala mayor y finalmente se aprecia un enfriamiento del borde de grano y cascada.

Capítulo 5

Discusión de Resultados

En primer término la exploración de los resultados de la simulación, resulta satisfactoria, puesto que al conservarse la energía se puede decir con buena certidumbre que no hay errores numéricos significativos que puedan desestabilizar los métodos de integración. Se concluye en buenas cuentas que el sistema es numéricamente estable y convergente, con una precisión buena, dado que el algoritmo de integración es adecuado para este tipo de problemas.

Tal como se espera, el sistema manifiesta, en su perfil de energía, un impulso inicial dado por el PKA, que luego es termalizado con oscilaciones de frecuencia posiblemente dada por el potencial utilizado.

Ya en la primera aproximación para el cálculo de la producción de defectos se puede identificar la curva característica del proceso de daño radiativo, con claras fases balística, recombinatoria y de régimen permanente. No obstante el hecho que a estado estacionario se muestre un número negativo de defectos, implica que existen átomos que parten como átomos de borde de grano y luego dejan de serlo para integrarse al *bulk*.

Al ajustarse exponenciales crecientes y decreciente, se estima que la curva de producción es bastante similar tanto en casos de referencia como el tungsteno *bulk* como en ambas aproximaciones para el cálculo de defectos, con borde de grano estático y dinámico. Esto queda manifiesto en sus valores del valor R_0 cercano a 6. Asimismo, se observa un factor de recombinación mayor para el borde de grano calculado con borde de grano dinámico, que es más preciso y muestra la posible influencia positiva del borde de grano en la recombinación.

El cubo de máxima interacción muestra claramente las fluctuaciones que oculta el modelo a celda completa. Estas fluctuaciones muestran ser coordinadas entre la energía cinética y potencial, con el número de átomos en el borde de grano y *bulk*. El número de defectos en la cascada disminuye sin tales fluctuaciones, por lo que es razonable pensar que el intercambio de átomos entre el borde de grano y el *bulk* produce una oscilación compensada capaz de absorber continuamente los átomos de la cascada que se enfrían.

La energía media por átomo, en el caso de la potencial, se manifiesta como una curva del tipo de la curva 4.11, lo que sucede de la misma manera para todos los casos de la

region de máxima interacción, no obstante la curva de energía potencial tiene una forma inversa a la curva de defectos, para la mayoría de las estructuras que no son la cascada de desplazamientos. El resto es una curva que desciende para tomar un valor mayor al mínimo en régimen estacionario.

Esto puede asociarse y facilitarse debido al estado semi líquido inducido por la energía de la cascada, observable en la figura 4.48, cuya energía es disipada efectivamente por el borde de grano que deslocaliza dicha energía colaborando en la recombinación de defectos producidos por la radiación. Además en la misma figura se aprecia alguna clase de facilidad adicional para moverse de un átomo en el borde de grano.

La energía potencial correlaciona estrechamente con el número de átomos en el *bulk* y borde de grano, por lo que se concluye un régimen de absorción y expulsión de átomos en una frecuencia relativamente establecida, probablemente por el potencial y energía inicial PKA.

El tiempo de recombinación parece ser similar (en torno a los 11-12 ps) al encontrado para tungsteno *bulk* y otros materiales [4,6], de manera que la energía PKA y temperatura deberán ser, posiblemente, los parámetros que dominan el tiempo de recombinación. Para modular esto, el material con mayor tasa de producción de defectos tiene en alguna medida una tasa de recombinación mayor, llegando a recombinar hasta un 95 % de los defectos producidos, como se muestra en la figura 4.21.

Debe notarse además, que el borde de grano aumenta tanto su energía total como media en la celda completa y en la zona de máxima interacción, junto a lo cual se observa también el déficit de átomos en la zona de máxima interacción, que muestra ser menor que el déficit en la celda completa. Esto se resume en que el borde de grano absorbe más energía de la que emite, y una explicación probable puede ser que absorbe átomos de mayor energía, los termaliza aumentando la energía del borde de grano mismo a una escala global. Además como se muestra en 4.48 se muestra como la cascada interacciona con el borde de grano cediéndole átomos de alta energía que difunden rápidamente en el borde de grano, deslocalizando la energía que el borde de grano absorbe y llevándola a las zonas más alejadas de la interacción.

Por otro lado el número de átomos en el *bulk* completo aumenta, pero en la zona de máxima interacción disminuye ligeramente, lo que muestra que la emisión de átomos del borde de grano es hacia el exterior de la zona de interacción máxima. Esto puede deberse a una sobrepresión en el interior del grano afectado que contiene a la cascada, la que para las energías ensayadas es contenida. Esto puede representar una protección frente al sputtering y reducir la eventual contaminación al plasma de átomos del blindaje, en caso de corroborarse.

Finalmente se observa una tendencia en el número de átomos del borde de grano, que muestra un proceso netamente absorptivo en la etapa temprana de producción y recombinación de defectos, mientras que en la fase posterior, el borde de grano se encarga de realizar una expulsión neta de átomos y debido a que está en promedio en un estado más excitado, libera más átomos que en un inicio. En este sentido una mayor energía E_{PKA} haría más efectivo el uso de un material nanoestructurado para aplicaciones nucleares.

Se deja propuesto realizar más ensayos para una buena estadística así como aplicar un

métod de detección de defectos que permita hallar localizadamente, vacancias de forma que una caracterización de clusters y morfología de los pares de Frenkel pueda ser analizada.

Conclusiones

En términos generales se ha comprendido el fenómeno de daño por radiación, cómo se produce y los mecanismos mediante los cuales el daño se minimiza. En este aspecto el borde de grano juega un importante aunque no necesariamente preponderante rol en la reducción del daño permanente de la radiación neutrónica.

Mediante el trabajo presente se concluye lo siguiente:

- El comportamiento exhibido por el niobio (Nb) coincide con otros materiales recientemente estudiados y no es una excepción del comportamiento general encontrado para metales como el tungsteno y hierro. El proceso es caracterizado por las fases balística, recombinatoria y estacionaria, del daño primario por radiación.
- Se modeló exitosamente el daño radiativo mediante dinámica molecular, no hallándose inconvenientes y siendo los ensayos computacionales consistentes con la teoría y entre ellos.
- Se encontró que el borde de grano potencia en gran medida a la recombinación y por ello la disminución del daño por radiación. Lo hace absorbiendo átomos de gran energía, termalizándolos en el borde de grano y liberándolos al bulk, en una tendencia que sigue a la producción de defectos, absorbiendo defectos primero y expulsándolos al bulk posteriormente. Este proceso produce un ordenamiento de átomos del borde de grano, reduciéndolo y aumentando la recombinación. El mecanismo de absorción y expulsión del borde de grano se complementa con un comportamiento similar del bulk que recibe y enfría defectos de la cascada, permitiendo en conjunto una recombinación a una tasa poco pulsada de los defectos de la cascada.
- Se contabilizó defectos mediante métodos estructurales ante la imposibilidad de aplicar directamente Wigner-Seitz, no obstante resulta muy necesario implementar un método que sea comparable a éste último para investigar más acerca de la morfología de vacancias e intersticiales.
- Se comprendió y evaluó una variedad de metodologías para el análisis de la producción de defectos, desarrollándose un filtro basado en cimientos simples y que muestra ser de gran fiabilidad dados los resultados obtenidos.
- Se implementó un método original para la diferenciación de estructuras de borde de grano, permitiendo analizar por separado el borde de grano y la cascada de desplazamientos. Esto constituye un gran avance para la comprensión general del fenómeno tras la mejora frente a la radiación que se logra con un material nanoestructurado frente a su versión bulk.

- Si bien se obtiene un material en que visiblemente los bordes de grano juegan un rol fundamental y mejoran el proceso, no fue posible y es deseable comparar con el material bulk. Asimismo deben evaluarse ambos con un método de detección de defectos que haga los resultados comparables.

Finalmente se proponen las siguientes líneas de trabajo futuro:

- Analizar el frente de onda de momentum generado por el frente de producción de defectos durante la fase balística y de recombinación, para lo cual debe configurarse los pasos temporales en la simulación de forma que la dinámica quede bien caracterizada.
- Aumentar el número de ensayos para una mejor estadística y variar la energía E_{PKA} .
- Caracterizar la frecuencia de oscilaciones que aparece en las fluctuaciones de energía y número de partículas.
- Complementariamente, un estudio interesante en el propósito de simular la radiación es tomar el material dañado y simular un nuevo impacto neutrónico en forma de PKA, de manera de poder analizar la evolución de un borde de grano que ya ha sido degradado y establecer si llega a un límite operacional o se degrada indefinidamente.

Bibliografía

- [1] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright. *The Science and Engineering Materials*. Cengage Learning, sixth edition, 2011.
- [2] A. Loarte. *Estudio de los Flujos de Energía y Partículas en el Borde del Plasma del TOKAMAK JET*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 1993.
- [3] Rudy J. M. Konings et al., editor. *Comprehensive Nuclear Materials: Basic Aspects of Radiation Effects in Solids and Multi-Scale Modeling*, volume 1. Elsevier, 2012.
- [4] S. Courtin. Simulación atomística del daño por radiación en materiales de interés para tecnología nuclear. Master's thesis, Universidad Politécnica de Madrid, Marzo 2011.
- [5] X. W. Zhou et al. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers. *Acta Materialia*, 49:4005–4015, 2001.
- [6] Na-Young Park, Yu-Chan Kim, Hyun-Kwang Seok. Molecular dynamics simulation of irradiation damage in tungsten. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 265:547–552, 2007.
- [7] J. Fikar, R. Shäublin. Molecular dynamics simulation of radiation damage in bcc tungsten. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388:97–101, 2009.
- [8] V. Borovikov et al. Self-healing of radiation damage by coupled motion of grain boundaries in tungsten divertor plates under reactor conditions.
- [9] Xiang-Ming Bai et al. Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission. *Science*, 327:1631, 2010.
- [10] Kurt Binder, Jurgen Horbach, Walter Kob. Molecular dynamics simulations. arXiv:cond-mat/0308148 [cond-mat.dis-nn], Agosto 2003.
- [11] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117:1–19, 1995.
- [12] Jong-In Choe and Byungchul Kim. Determination of proper time step for molecular dynamics simulation. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, 21(4):419–424, 2000.

- [13] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer, 1999.
- [14] S. L. Dudarev, P. M. Derlet, C. H. Woo. Driven mobility of self-interstitial defects under electron irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 256:253, 2007.
- [15] T. Troev, N. Nankov, T. Yoshiie. Simulation of displacement cascades in tungsten irradiated by fusion neutrons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 269:566–571, 2011.
- [16] A. Souidi, C.S. Becquart, L. Malerba. Dependence of radiation damage accumulation in iron on underlying models of displacement cascades and subsequent defect migration. *Journal of Nuclear Materials*, 355:89–103, 2006.
- [17] Narasimham Swaminathan et al. Radiation interaction with tilt grain boundaries in β -Fe. *Journal of Applied Physics*, 111(054918), 2012.
- [18] Pérez-Pérez, F Javier and Smith, Roger. Structural changes at grain boundaries in bcc iron induced by atomic collisions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 164:487–494, 2000.
- [19] Chen, Di and Wang, Jing and Chen, Tianyi and Shao, Lin. Defect annihilation at grain boundaries in α -Fe. *Scientific reports*, 3, 2013.
- [20] Liu, X.-Y. et al. Mechanism for recombination of radiation-induced point defects at interphase boundaries. *Physical Review B*, 85.1(012103), 2012.
- [21] A. Stukowski. Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20(4), 2012.
- [22] H. Tsuzuki et al. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Computer Physics Communications*, (177):518–523, 2007.
- [23] D. Faken y H. Jónsson. Systematic analysis of local atomic structure combined with 3d computer graphics. *Computational Materials Science*, (2):279–286, 1994.
- [24] A. Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito - the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18, 2010.