UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES**

**Crecimiento y estudio de los efectos de la
irradiación en wolframio nanoestructurado**

TESIS DOCTORAL

Miguel Panizo Laiz

Ingeniero Industrial por la Universidad Politécnica de Madrid

2020

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES

**Crecimiento y estudio de los efectos de la
irradiación en wolframio nanoestructurado**

Miguel Panizo Laiz

Ingeniero Industrial por la Universidad Politécnica de Madrid

Directora de Tesis:

Raquel González Arrabal

Profesora del Departamento Ingeniería Energética

Universidad Politécnica de Madrid

2020

Agradecimientos

Quiero empezar estas líneas dando las gracias a mi directora de tesis, la doctora Raquel González Arrabal, por haberme dado la oportunidad de hacer esta tesis doctoral y por su paciencia en los momentos en los que no he podido avanzar con la rapidez que nos hubiera gustado.

También le agradezco al director del Instituto de Fusión Nuclear “Guillermo Velarde”, el profesor José Manuel Perlado, por su apoyo y ánimo durante estos años de trabajo en el IFN-GV.

Al doctor Antonio Rivera le agradezco que haya compartido conmigo su experiencia en el montaje de equipos experimentales, así como las charlas tan edificantes sobre permeación que hemos tenido y que en muchas ocasiones han servido para levantarme al ánimo en momentos en los que era indispensable.

Agradezco su colaboración siempre que la he necesitado al doctor Iván Fernández Martínez, a Ambjørn Wennberg y a la empresa Nano4Energy, así como sus consejos y sus explicaciones precisas sobre las técnicas de fabricación de recubrimientos. No me quiero olvidar tampoco de los buenos momentos no laborales compartidos entre cervezas.

A José Antonio Santiago, le agradezco su gran ayuda a la hora de llevar a cabo los ensayos de nanoindentación que tanto domina. Sin su gran experiencia en esa área habría sido extremadamente complicado llevar a cabo esos ensayos de forma satisfactoria. Además, en el plano personal han sido muy importantes las charlas compartidas en el laboratorio en tantos ratos que hemos compartido entre el ruido de las bombas de vacío.

Al doctor Gonzalo Valles, le agradezco enormemente el gran trabajo realizado en su tesis doctoral, que ha servido para dejarnos un código computacional que nos ha facilitado el análisis y comprensión de muchos de los resultados experimentales incluidos en esta tesis.

Al doctor Frans Munnik le agradezco su hospitalidad al recibirme en el HZDR y su gran implicación en todos los experimentos allí realizados en las tres ocasiones que he tenido la oportunidad de acudir.

A todo el personal del Departamento de Plasmas Termonucleares de la Comisión Chilena de Energía Nuclear, desde el primero al último, les agradezco la oportunidad que me brindaron de realizar una estancia de investigación en su grupo, lo cual me permitió en el aspecto

investigador descubrir los dispositivos PF y en el aspecto personal descubrir un país maravilloso que me ha dejado marcado de por vida. Sin ninguna duda gran parte de culpa de la buena impresión que tengo de Chile es gracias a vosotros.

A Pablo Díaz (Peibol), le agradezco infinitamente el apoyo moral que me ha brindado en mis últimos años de tesis, así como su esfuerzo por sacar adelante esas simulaciones de mis experimentos, que finalmente tan buenos resultados han dado. También le agradezco enormemente su flexibilidad y disponibilidad para turnarnos con el arranque y/o finalización de los experimentos de permeación.

A la doctora Nuria Gordillo le agradezco su ayuda en mis primeros pasos en los laboratorios experimentales, en los que dio comienzo esta tesis con la fabricación de las primeras muestras empleadas en este trabajo.

A la doctora María González Viada y al doctor Fernando Sánchez Sanz les agradezco que siempre hayan estado disponibles cuando les he solicitado acceder a las instalaciones del CIEMAT a realizar alguna caracterización de las muestras de esta tesis. Siempre que he tenido la oportunidad de pasar alguna jornada en el CIEMAT me han tratado como a uno más y me he sentido muy integrado con todo el personal.

Estoy también eternamente agradecido a la Unidad Docente de Siderurgia de la ETSII, por haberme facilitado siempre que lo pedí el acceso a sus instalaciones para hacer uso de sus pulidoras, microscopios ópticos y durómetros. Gracias también por haber confiado en mí un tiempo después para ocupar un puesto docente junto a vosotros y por la paciencia que habéis demostrado conmigo en estos tres últimos años.

Quiero también agradecerle a la Unidad Docente de Ingeniería de Máquinas de la ETSII, por haberme permitido hacer uso de uno de sus ordenadores para realizar simulaciones con MATLAB durante el último año de tesis.

Entrando en el plano personal mis primeros agradecimientos solamente pueden empezar por mi familia, en particular mis padres y hermanos, que me han apoyado silenciosamente durante todo este camino. He sentido como sufrían conmigo en todos los momentos en que estaba agobiado, y han sabido entender a la perfección que lo mejor era no emplear demasiado la tan temida pregunta: “¿cómo vas con la tesis?”.

Por último quiero agradecer y a su vez pedir perdón por no haber estado todo lo disponible que habrían querido durante mucho tiempo a TODOS mis amigos, de mis infinitos grupos:

mis amigos del Ágora, mis amigos del Rosillo, mis amigos de Extremeños, mis amigos de El Vicente Calderón, mis primos, Sandra, mis excompañeros de piso, mis amigos de “El golpe”, María y Diana, Carla, mis amigos de El Ganso, Ana, mis amigos del Erasmus, mis amigos de Santiago de Chile y mis amigos del departamento de Ingeniería Nuclear.

Resumen

Hoy en día el wolframio (W) es uno de los materiales candidatos propuestos para formar parte de la primera pared (PFM) para reactores de fusión por confinamiento inercial (ICF) y del divertor en fusión por confinamiento magnético (MCF). Esto es debido a su alto punto de fusión, su alta conductividad térmica, o su bajo coeficiente de pulverización física. A pesar de sus buenas propiedades, el W presenta algunos inconvenientes importantes, entre los que destacan su alta temperatura de transición dúctil-frágil, su bajo límite elástico, la oxidación que experimenta a temperaturas elevadas, su baja temperatura de recrystalización y una alta y muy perjudicial capacidad para retener fácilmente especies ligeras, principalmente hidrógeno (H) y helio (He) que puede dar lugar a la formación de ampollas, grietas y a la exfoliación de la superficie. De entre todos ellos, este último es el más crítico pues es el que limita el tiempo de vida del PFM. Estudios previos, muestran que bajo las condiciones previstas de operación en reactores de ICF en configuración de blanco directo (altos flujos de entre $10^{22}\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ y $10^{25}\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ de iones de alta energía keV-MeV, con una duración de cientos a miles de ns) el W comercial de grano grueso no va a funcionar, por diversos motivos: excesivo calentamiento por encima de la temperatura de recrystalización, fatiga, acumulación de especies ligeras en su interior que va a producir, a bajas fluencias de irradiación (segundos después de la puesta en marcha del reactor) agrietamiento y exfoliación, lo que es inaceptable para un PFM. Por lo tanto, para hacer la fusión una realidad se necesita desarrollar PFM más resistentes a irradiación.

Una de las alternativas propuestas al uso de W de grano grueso es el uso de materiales nanoestructurados. En general, es bien conocido que bajo determinadas condiciones los materiales nanoestructurados presentan una mayor resistencia a la irradiación que se debe a que la gran densidad de bordes de grano (GBs) favorece la aniquilación de átomos autointersticiales y vacantes (Vs), promoviendo el comportamiento de autosanado. En el caso de los PFM, además es importante conocer cuál es la influencia de los GBs en el comportamiento de las especies ligeras.

En la primera parte de la tesis se presenta una optimización del proceso de pulverización catódica asistida por magnetrón en corriente continua (*DC magnetrón sputtering*) que en condiciones fácilmente escalables a nivel industrial, permite fabricar recubrimientos de W nanoestructurado (NW). En esta parte se estudia la adhesión de los recubrimientos de NW a sustratos de acero en función de la rugosidad de los mismos, y se analiza cual es la influencia

de la presencia de intercapas de cromo (Cr) en la adhesión de los recubrimientos de NW. También se estudian las propiedades morfológicas, microestructurales y mecánicas en función del grosor del recubrimiento.

Otra parte de la tesis está orientada a estudiar el comportamiento del NW bajo diversas condiciones de irradiación. En particular, el mayor interés se centra en analizar el papel que juegan los GBs en la distribución y densidad de Vs generadas por la irradiación y en el comportamiento del H. Estos estudios se han realizado en el rango de temperaturas comprendido entre 300 K (temperatura a la que las Vs son inmóviles) y 573 K (temperatura a la que las vacantes son móviles), comparando los resultados experimentales de medidas de RNRA con aquellos de simulaciones computacionales de Monte Carlo cinético de objetos (OKMC). Para los estudios realizados a 300 K una serie de muestras de NW y de W comercial de grano grueso (CGW) fueron irradiadas en modo continuo bajo diversas condiciones: (i) haz simple de H (170 keV), (ii) haces simultáneos de H (170 keV)+C (665 keV) y (iii) haces secuenciales de C (665 keV) e H (170 keV). Para los estudios orientados a estudiar el efecto de la temperatura una serie de muestras de NW y de CGW fue irradiada secuencialmente con C (665 keV) e H (170 keV) y posteriormente fueron sometidas a recocidos a 473 K y 573 K. Los resultados de estos estudios muestran que bajo estas condiciones el aumento de GBs hace que aumente la densidad de Vs en el interior de los granos, que las GBs se comportan como canales preferenciales para la difusión de H y que el H retenido se encuentra en Vs en el interior de los granos formando diversos grupos H_nV_m cuya ocupación depende de la densidad de GBs y de la temperatura.

No obstante, de estos estudios solo se puede concluir indirectamente sobre el comportamiento del H en la GB. Por ello, para tener información directa sobre el mismo se han realizado experimentos de permeación gaseosa de H, que permiten cuantificar la difusividad. Estos experimentos se han llevado a cabo, en un equipo diseñado y montado durante del desarrollo de esta tesis, en muestras de NW sin irradiar e irradiadas con W^{4+} a 13 MeV a temperatura ambiente y a fluencias de 5×10^{13} y 10^{14} cm^{-2} . Estas medidas corroboran que los GBs se comportan como canales de difusión para el H incluso después de la irradiación, aunque la irradiación parece tener un efecto en los GBs.

Por último, para el desarrollo de materiales, tan importante como el diseño, es disponer de instalaciones experimentales que permitan caracterizar las propiedades de los materiales diseñados. En el caso de los PFM no hay instalaciones experimentales capaces de recrear las condiciones de irradiación (efectos sinérgicos de altas cargas térmicas y daño atomístico) que

van a tener lugar en reactores ICF en configuración de blanco directo. Actualmente, los dispositivos Plasma Foco (PF), son de las pocas instalaciones experimentales que permiten obtener condiciones de irradiación “similares” a las que acontecerán en estos reactores. Sin embargo, para realizar estudios de materiales bajo irradiación, es necesario tener un control exhaustivo de las condiciones de irradiación y una gran reproducibilidad en las mismas, cosa que no es trivial en un PF. En la última sección de la tesis se presenta un estudio de los efectos termomecánicos de la irradiación pulsada en NW y CGW. En él, diversas muestras han sido expuestas a descargas de plasma generadas en un PF de 400 J (PF-400J), estudiándose el daño producido en las muestras en función de la distancia a la que son situadas respecto del ánodo del PF. Además, se ha desarrollado un nuevo modelo para estimar el factor de flujo calorífico F_{HF} asociado a las descargas de plasma, y un código basado en elementos finitos (FEM) que permite obtener la evolución temporal de la temperatura de las muestras sometidas a las descargas de plasma generadas por el PF-400J. Finalmente se ha investigado la influencia de otros parámetros inherentes a la descarga, como son la calidad del *pinch* y la desviación de la descarga con respecto al eje del ánodo en la modificación superficial de las muestras, lo que es relevante para muestras sometidas a un bajo número de descargas de plasma..

Tabla de contenidos:

Resumen	ix
Tabla de contenidos	xiv
Listado de figuras	xvii
Listado de tablas	xxxi
Listado de abreviaturas	xxxv
1. Introducción	37
1.1 Motivación de la tesis.....	37
1.2 Objetivos de la tesis	48
1.3 Estructura de la tesis.....	49
2. Técnicas experimentales empleadas	53
2.1 Pulverización catódica	53
2.2 Microscopía electrónica	55
2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	57
2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	59
2.3 Difracción de rayos X	62
2.4 Ensayos de adhesión	64
2.4.1 Ensayo Daimler-Benz Rockwell-C	64
2.4.2 Ensayo de nano-rayado:	66
2.5 Irradiación en modo continuo. Implantación iónica.....	68
2.6 Análisis mediante técnicas de haces de iones	69
2.6.1 Espectroscopía de partículas retrodispersadas (RBS)	71
2.6.2 Análisis mediante reacciones nucleares (NRA)	72
2.6.3 Análisis mediante reacciones nucleares resonantes (RNRA)	73
2.7 Ensayos de permeación gaseosa a través de sólidos	77
2.8 Irradiación en modo pulsado. Pulsos de plasma energéticos generados con Plasma Focos	87
3. Diseño y montaje de un sistema de caracterización de permeación gaseosa a través de sólidos.....	100

3.1	Introducción.....	100
3.2	Principio de funcionamiento básico del equipo.....	100
3.3	Requerimientos del equipo.....	101
3.4	Diseño esquemático.....	104
3.5	Diseño en detalle	114
3.6	Montaje.....	123
3.7	Modificaciones realizadas tras el montaje.....	127
4.	Resultados	130
4.1	Fabricación de wolframio nanoestructurado	130
4.1.1	Introducción	130
4.1.2	Optimización de los parámetros del depósito para obtener recubrimientos de NW sin delaminación espontánea.	131
4.1.3	Influencia del espesor de los recubrimientos en su morfología, microestructura y estado tensional	135
4.1.4	Conclusiones	145
4.2	Aumento de la adhesión de los recubrimientos de NW a sus sustratos.....	146
4.2.1	Introducción	146
4.2.2	Influencia de la rugosidad del sustrato de acero en la adhesión de los recubrimientos al mismo: 146	
4.2.3	Influencia del uso de intercapas de Cr en la adhesión de los recubrimientos a los sustratos de SS 147	
4.2.4	Rugosidad y morfología de los recubrimientos.....	148
4.2.5	Conclusiones	154
4.3	Estudio del comportamiento del wolframio nanoestructurado bajo irradiación.....	154
4.3.1	Introducción	155
4.3.2	Descripción experimental.....	157
4.3.3	Descripción de los métodos de simulación	160
4.3.4	Estudios a temperatura ambiente.....	164
4.3.5	Estudios en función de la temperatura.....	179
4.3.6	Conclusiones	203
4.4	Permeación de hidrógeno en wolframio.....	204
4.4.1	Descripción experimental.....	205
4.4.2	Obtención experimental de la permeabilidad de los sustratos.....	205
4.4.3	Obtención experimental de la permeabilidad de los recubrimientos de NW.....	207
4.4.4	Obtención experimental de la permeabilidad de H en NW previamente irradiado	215
4.4.5	Conclusiones	219

4.5	Irradiación de wolframio en modo pulsado: Plasma Foco	220
4.5.1	Introducción	220
4.5.2	Influencia de la distancia muestra-ánodo en el daño producido.....	222
4.5.3	Nuevas estimaciones del flujo calorífico asociado a las descargas de plasma del PF-400J: 230	
4.5.4	Influencia de otros factores característicos de la descarga en el daño producido en el material 252	
4.5.5	Conclusiones	262
5.	Anexo.....	264
6.	Conclusiones y trabajo futuro.....	269
6.1	Conclusiones	269
6.2	Trabajo futuro.....	272
7.	Publicaciones, asistencias a congresos y otros trabajos.....	275
7.1	Estancias de investigación:	275
7.2	Contribuciones originales de la tesis.....	275
7.2.1	Revistas ISI	275
7.2.2	Capítulos de libro	276
7.2.3	Informes científico-técnicos	276
7.2.4	Revistas del sector empresarial	276
7.3	Otras publicaciones derivadas de temas relacionados y publicadas en revistas ISI: 277	
7.4	Congresos.....	277
7.4.1	Asistencia con contribución	277
7.4.2	Menciones especiales	278
7.5	Seminarios impartidos.....	278
7.6	Asistencia a cursos	278
8.	Bibliografía	279

Listado de figuras:

Figura 1.1: Esquema de quemado de una cápsula mediante ignición central	38
Figura 1.2: Modos de iluminación del blanco fusión láser (a) iluminación indirecta, (b) iluminación directa	39
Figura 1.3: Factor de flujo calórico (F_{HF}) calculado para HiPER Demo. Por comparación se muestran los valores reportados por Linke et al. (39) y por Renk et al. (40) para la modificación superficial del W: rugosidad (R), agrietamiento (C), fundido (M), y vaporización (B) (42)	44
Figura 1.4: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de una muestra de W expuesta a 1600 pulsos de (a) haz de He y (b) haz de N (40) en la instalación RHEPP.	45
Figura 2.1: (a) Esquema de funcionamiento del magnetron instalado en el sistema de pulverización catódica empleado en esta tesis cuyo funcionamiento esquemático se muestra en (b).	54
Figura 2.2: Fotografía (a) y diseño 3D (b) del sistema de pulverización catódica empleado en el desarrollo de esta tesis. El diseño 3D (b) fue realizado por Alfonso Uruburu en el marco de su Trabajo de fin de máster.	55
Figura 2.3: Principio de funcionamiento de: un microscopio óptico (a), un microscopio electrónico de transmisión (b) y un microscopio electrónico de barrido (c)	56
Figura 2.4: Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM) típico. Imagen cortesía de Iowa State University	57
Figura 2.5: Vista del FEGSEM del CNME empleado para la caracterización de muestras durante el transcurso de esta tesis.	59
Figura 2.6: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) típico (66).	61
Figura 2.7: Esquema en el que se muestra el fenómeno de interferencia constructiva que da lugar a la ley de Bragg	62
Figura 2.8: Esquema del movimiento de barrido angular θ - 2θ realizado por un difractómetro	63
Figura 2.9: Imagen del difractómetro de rayos X situado en el IMM/CSIC	64
Figura 2.10: Clasificación de los modos de fallo de acuerdo con el VDI Guideline 3198 para el ensayo Daimler-Benz Rockwell C	65
Figura 2.11: Esquema del funcionamiento del ensayo de nanorayado para el estudio de la adhesión entre recubrimientos y sustratos	66
Figura 2.12: Esquema en el que se presentan las principales técnicas de análisis mediante haces de iones (IBA).....	70
Figura 2.13: Vista del acelerador de iones modelo Cockroft-Walton con un sistema de potencia Cockroft-Walton empleado para estudiar la concentración de H en profundidad mediante RNRA.....	71
Figura 2.14: Sección eficaz de la reacción nuclear ${}^1_0\text{H}({}^{15}_7\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}_6\text{C}$ empleada en el análisis por reacción nuclear resonante (RNRA) en esta tesis. En la gráfica se observa claramente el pico de resonancia existente a 6.385 MeV.....	73

Figura 2.15: Esquema del análisis de especies ligeras mediante RNRA ilustrado para la reacción ${}^1_1\text{H}({}^{15}_7\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}_6\text{C}$	74
Figura 2.16: Vista externa del detector de radiación empleado para la detección de los productos procedentes de una reacción nuclear resonante	76
Figura 2.17: (a) Vista del portamuestras empleado durante el análisis mediante RNRA, en el que es posible cargar varias muestras al mismo tiempo. (b) Vista del portamuestras con capacidad para calentar varias muestras en el interior de la cámara de análisis. El desplazamiento de los portamuestras se lleva a cabo mediante un motor para poder controlar al milímetro la posición del spot de iones N^{2+}	76
Figura 2.18: Esquema del fundamento en el que se basan las medidas de permeación gaseosa a través de sólidos.....	77
Figura 2.19: Concentración de gas en una membrana en función del espesor de la misma calculada para distintos instantes de tiempo (a), flujo de gas calculado en la superficie de desorción en función del tiempo.	79
Figura 2.20: Representación gráfica del ajuste lineal entre una serie de valores del logaritmo del flujo estacionario que atraviesa una membrana, en función del logaritmo de la presión de gas a la que es expuesta una de sus superficies.	81
Figura 2.21: Representación gráfica del logaritmo de las permeabilidades de un cierto gas en dos determinados materiales en función de la inversa de la temperatura absoluta.	82
Figura 2.22: Representación gráfica de la concentración en profundidad de un cierto gas tras alcanzar el estado estacionario al ser expuesta la superficie de una membrana bicapa a una cierta presión del gas.....	83
Figura 2.23: Fotografía de una membrana de Ni tras haber sido sometida a un ensayo de permeación gaseosa en el equipo diseñado y montado en esta tesis (capítulo 1). En ella se aprecia una circunferencia que delimita el área circular que fue expuesta a la presión del gas.....	87
Figura 2.24: Esquema de un PF y de la dinámica del plasma durante su operación, junto con el circuito equivalente en el que r_{cat} es el radio del cátodo y r_a el del ánodo; L_{eff} es la longitud efectiva del ánodo y L_{ins} la del aislante; C_0 es la capacitancia del banco de condensadores; V_0 ; la tensión de carga, R_0 la resistencia total del circuito eléctrico equivalente y L_0 la inductancia total del circuito eléctrico equivalente (95)	89
Figura 2.25: Señales eléctricas típicas obtenidas por Pávez et al. (96) de una descarga de plasma realizada en un PF de 50 J con una tensión de carga de 29 kV. V: tensión de carga entre ánodo y cátodo; dI/dt : derivada de la corriente; I: corriente. El dip observado en la señal de la derivada de la corriente está asociado con la formación de un pinch.....	90
Figura 2.26: Señales eléctricas típicas de una descarga de plasma en un PF de 400 J (90). La imagen superior muestra la derivada de la corriente respecto del tiempo dI/dt donde se observa claramente un dip que indica la formación de un pinch. Las imágenes central e inferior corresponden a las señales de dos centelleadores con fotomultiplicador situados a distintas distancias del ánodo, estando el segundo de ellos situado 1.5 m más	

alejado que el primero. El primer pico detectado por ambos detectores corresponde a rayos X mientras que el segundo corresponde a neutrones. ...	91
Figura 2.27: Imágenes del PF-400J empleado en esta tesis para la irradiación de materiales. En ellas se observa la configuración de los electrodos. El ánodo, (cilindro central hueco) se encuentra recubierto por un aislante hasta una cierta altura. El cátodo está formado por el soporte inferior de cobre y por las 8 barras de cobre situadas alrededor del ánodo. En la figura de la derecha se observa la cámara de vacío del PF-400J empleado en esta tesis.....	93
Figura 2.28: Configuración de la cámara de vacío del PF-400J durante: (a) las descargas de plasma necesarias para acondicionar el aislante y (b) durante las descargas de plasma que irradian a la muestra a estudiar. En la fase de acondicionamiento (a) es necesario colocar una pantalla protectora (rojo) entre el ánodo y la muestra, mientras que durante la etapa de irradiación (b) se retira la pantalla para que la columna de plasma impacte sobre la muestra.....	93
Figura 2.29: Señales eléctricas de la derivada de la corriente asociadas a descargas de plasma de la etapa de acondicionamiento (a) y de la etapa de irradiación (b), ambas llevadas a cabo en el PF-400J.	94
Figura 2.30: Secuencia de imágenes Schlieren de la dinámica del plasma. El tiempo cero corresponde al momento del pinch (tiempo en el que ocurre el menor valor de la derivada de corriente, dip). Posteriormente en la imagen correspondiente a 25 ns tras el pinch se observa como la masa de la columna de plasma comienza a ser eyectada generando un frente de plasma axial que atraviesa la lámina de corriente y se desplaza rápidamente alejándose del ánodo del PF (95).....	95
Figura 2.31: Evolución temporal del plasma expulsado axialmente. La posición z (Δ) corresponde al frente de plasma axial generado por la masa de plasma expulsada. Las posiciones z_1 ($\circ$) y z_2 ($\bullet$) corresponden al frente de plasma que sigue la lámina de corriente (95).	95
Figura 3.1: Esquema del principio de funcionamiento básico de un sistema dedicado a la realización de experimentos de permeación gaseosa a través de sólidos.....	100
Figura 3.2: Esquema general del equipo construido que permite explicar de forma clara el funcionamiento del mismo	104
Figura 3.3: Fotografía de uno de los portamuestras del equipo de permeación de gases.	107
Figura 3.4: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo para una situación en la que no se prevén experimentos a corto plazo.	108
Figura 3.5: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo durante el montaje de las muestras.....	109
Figura 3.6: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo mientras se procede al vaciado de la línea de experimentación tras el montaje de una muestra.....	110
Figura 3.7: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo mientras se alimenta gas en la zona de alta presión	111

Figura 3.8: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo mientras se realizan experimentos.	112
Figura 3.9: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipodurante la etapa de vaciado del gas tras la realización de una medida experimental.....	113
Figura 3.10: Estación de bombeo HiCube 80 Eco, DN63CF-F MVP 015 de la casa Pfeiffer Vacuum, compuesta por una turbobomba y una bomba rotatoria conectadas en serie.....	115
Figura 3.11: Cámara DN63CF-40CF REDUCING TEE con forma de T de la casa LewVac., fabricada íntegramente en acero inoxidable austenítico AISI 316L.....	115
Figura 3.12: Válvula en ángulo“Easy Close” all-metal angle valve, Series54DN63 de la casa VAT fabricada íntegramente en acero inoxidable austenítico AISI 316L.....	116
Figura 3.13: Espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo, modelo QMG220M1 de la casa Pfeiffer Vacuum.....	116
Figura 3.14: Medidor de rango completo, modelo PKR 251 de la casa Pfeiffer Vacuum.....	117
Figura 3.15: Cámara de 4 entradas colocadas en cruz, fabricada en acero AISI 304, modelo FL-4X63CF-L de la casa LewVac.....	117
Figura 3.16: Reductores del tipo “ZERO LENGTH”, que se eligieron para conectar el medidor de baja presión y el espectrómetro de masas a la cámara principal, modelo FL-Z63-40L de la casa LewVac	118
Figura 3.17: Esquema de las líneas de experimentacióny de los portamuestras, todo ello fabricado en acero AISI 316L.....	119
Figura 3.18: Fuelle isntalado en cada una de las líneas experimentales con el objetivo facilitar el montaje de las muestras.....	119
Figura 3.19: Esquema de concetores VCR soldados en ambos lados del fuelle.....	120
Figura 3.20: Esquema de conectores estándar de sujeción mecánica mediante dos férulas, situados en las zonas alejadas de la zona calefactada.	120
Figura 3.21: Vista exterior del horno de fabricación casera con forma de prisma rectangular, con unas dimensiones externas de 20×27×35 cm3.....	121
Figura 3.22: Vista transversal del horno en el que se observan los orificios por los que entran y salen las líneas de experimentación.	121
Figura 3.23: Esquema de la línea auxiliar fabricada mediante una malla de acero flexible (modelo SS-FJ8RM8RM8-21CM de la casa Swagelok Ibérica) en cuyo extremo final se ha soldado una conexión fabricada en acero i acero AISI 316L.	122
Figura 3.24: Imagen del medidor de presion modelo APR 266 de la casa Pfeiffer Vacuum, situado en la zona de alta presión.	123
Figura 3.25: Vista general del diseño detallado del equipo de permeación de gases con (a) y sin chasis (b) realizado con Autodesk Inventor 2014 en el Proyecto de Fin de Carrera de Álvaro Tomás. Fotografía del equipo de permeación de gases (c).....	123
Figura 3.26:Secuencia del montaje del equipo.....	124

Figura 3.27: Fotografía de los perfiles metálicos utilizados para anclar la cámara de detección y los detectores al chasis para aliviar su peso y así evitar posibles fugas de vacío.....	125
Figura 3.28: Fotografía del manguito de conexión a la línea auxiliar	127
Figura 3.29: Fotografías del horno del equipo de permeación de gases, sin tapa (izquierda) y con tapa (derecha).	127
Figura 3.30: Dibujo esquemático de las piezas de cobre que se diseñaron para que las cuchillas de las bridas no apoyaran directamente sobre la muestra.	128
Figura 4.1: Imagen de microscopía óptica de un recubrimiento de NW depositado por pulverización catódica con una potencia de cátodo de 160 W a) y 45 W b). Imagen SEM de sección transversal de un recubrimiento de 4000 nm de NW depositado por pulverización catódica con una potencia de cátodo de 45 W c)	133
Figura 4.2: Vista de uno de los portamuestras utilizados en el proceso de pulverización catódica, en el que se montaron los sustratos a recubrir. En la imagen se aprecian las dos máscaras de vidrio situadas sobre el sustrato con objeto de formar un escalón que permita la medición del espesor del recubrimiento depositado mediante perfilometría.....	134
Figura 4.3: Imagen SEM de una muestra de NW depositada por pulverización catódica, a partir de la cual se ha construido un histograma a partir de la intensidad del tono gris a lo largo de la línea trazada en la imagen SEM. El histograma muestra que el tamaño de los granos oscila entre 100 nm y 150 nm.....	135
Figura 4.4: Imágenes SEM de vista superior y de sección transversal de los recubrimientos de NW con espesores de (a) 250 nm, (b) 600 nm, (c) 1200 nm, (d) 2000 nm, (e) 4000 nm depositados por pulverización catódica sobre sustratos de Si (1 0 0) y (f) de un recubrimiento de NW de 1800 nm de espesor depositado sobre un sustrato de acero.	137
Figura 4.5: Diámetro superior de las columnas que forman los recubrimientos de NW en función del espesor del recubrimiento.....	138
Figura 4.6: Imágenes TEM de campo oscuro tomadas a diferentes escalas (a), (b) y patrón de difracción medido en un área seleccionada (c) donde se observa que los recubrimientos son policristalinos y están formados por granos de unos 50 nm.	138
Figura 4.7: Difractogramas de rayos X de recubrimientos de NW con diferentes espesores: 250 nm (negro), 600 nm (rojo), 1200 nm (verde), 2000 nm (azul oscuro), 4000 nm (azul claro) depositados sobre Si (1 0 0) y de un recubrimiento de NW de 1800 nm de espesor (magenta) depositado sobre un sustrato de acero inoxidable.	140
Figura 4.8: a) Picos de Bragg correspondientes a los planos {110} del W- α en recubrimientos de NW con espesores de 250 nm (cuadrados negros), 600 nm (círculos rojos), 1200 nm (triángulo verde), 2000 nm (triángulos azul oscuro), 4000 nm (diamantes azul claro) depositados sobre Si (100) y en un recubrimiento de NW con un espesor de 1800 nm (círculos blancos) depositado sobre acero inoxidable. Las líneas continuas corresponden al ajuste de una gaussiana utilizado para el análisis. La línea discontinua vertical indica la posición teórica del pico correspondiente a	

los planos {110} del W- α . (b) Parámetro de red (a_w) en función del espesor calculado a partir de los picos de difracción de los planos {110} del W- α . La línea discontinua indica el valor del parámetro de red para el W convencional. (c) Tensión residual total en los recubrimientos de NW en función de su espesor	141
Figura 4.9: Espectro RBS típico de un recubrimiento de NW. Los puntos rojos se corresponden con los resultados experimentales y la línea continua negra con los resultados de las simulaciones computacionales.....	142
Figura 4.10: (a) Dureza (H) y (b) módulo de elástico (E) en función del espesor de los recubrimientos de NW depositados sobre Si (100) y sobre acero inoxidable (1800 nm de espesor). Las líneas discontinuas horizontales indican los valores teóricos reportados para el W convencional.	144
Figura 4.11: (a) Dureza (H) y módulo de elástico (E) en función de la profundidad de indentación para recubrimientos de NW depositados sobre sustratos de Si (100) (cuadrado negro) y de acero inoxidable (círculo rojo). (b) Curva carga-desplazamiento en los ensayos de nanoindentación realizados en recubrimientos de NW depositados sobre Si (100) (línea continua negra) y sobre acero inoxidable (línea discontinua roja).	145
Figura 4.12: Imágenes SEM de vista superior de (a) W1, (b) W2, (c) un zoom de una zona depositada sobre un surco de lijado en W2, (d) W3, (e) WCr1 y (f) WCr2.....	149
Figura 4.13: Imágenes SEM de sección transversal del (a) recubrimiento W2 y recuadros que muestran la presencia de nanogrietas encima de las rayas de lijado (b) recubrimiento WCr1 en el que no se observan grietas sobre las rayas de lijado.	150
Figura 4.14: Imágenes de microscopía óptica de vista superior tomadas tras realizar indentaciones Rockwell C en los recubrimientos (a) W1, (b) W2, (c) W3, (d) WCr1, (e) WCr2.....	151
Figura 4.15: Imágenes SEM de vista superior de las huellas más representativas realizadas en los ensayos de nano-rayado llevados a cabo en los recubrimientos (a) W1, (b) W2, y (c) W3.....	152
Figura 4.16: Imágenes SEM de vista superior de las huellas más representativas producidas en los ensayos de nano-rayado llevados a cabo en los recubrimientos (a) WCr1 y (b) WCr2.....	153
Figura 4.17: Detalles obtenidos por SEM de las huellas producidas en los ensayos de nano-rayado mostrados en la Figura 4.16 realizados en los recubrimientos (a) WCr1 y (b) WCr2.....	153
Figura 4.18: Vista esquemática de las simulaciones realizadas en (a) W nanoestructurado y (b) W monocristalino. Imagen tomada de la tesis doctoral del Dr. Valles (166)	161
Figura 4.19: Imágenes SEM de la sección transversal de muestras de W nanoestructurado antes (a) y después de ser irradiadas a temperatura ambiente bajo distintas condiciones: haz simple de H (b), haz doble de C e H irradiación simultanea (c) y haz simple de C +H, irradiación secuencial (d).	165
Figura 4.20: Imágenes SEM de la vista superior de muestras de W con una elevada densidad de GBs (izquierda) y con una baja densidad de GBs (derecha)	

- antes (a) y despues de ser irradiadas a temperatura ambiente bajo distintas condiciones: haz simple de H (b), haz doble de C e H irradiación simultanea (c) haz simple de C +H, irradiación secuencial (d)..... 166
- Figura 4.21: Difractogramas de XRD para muestras con una elevada densidad de GBs (NW) (a) y con una baja densidad deGBs (CGW) (b) antes y despues de ser irradiadas con H, simultaneamente con C e H y secuencialmente con C+H. 167
- Figura 4.22: Distribución de Vs y perfil de H en profundidad calculado mediante BCA utilizando el código SRIM (a). Distribución de Vs calculadas mediante OKMC 10 días tras la irradiación para muestras con una elevada densidad de GBs (NW) y sin GBs (MW) irradiadas bajo distintas condiciones: haz simple de H (b), haz doble de C e H irradiación simultanea (c) y haz simple de C +H, irradiación secuencial (d).Las imágenes han sido tomadas de la tesis doctoral del Dr. Valles (166)..... 168
- Figura 4.23: Perfiles de concetración de H en profundidad medidos (puntos abiertos) y simulados (puntos cerrados) para muestras con distinta densidad de GBs sometidas a diversas condiciones de irradiación: (haz simple de H, haz doble H y C simulatenea y haz simple de C +H secuencial)..... 169
- Figura 4.24: Fracción de H retenida con respecto al total de H implantando formando distintos tipos de grupos H_nV_m para muestras con una elevada densidad de GBs (izquierda) y para aquellas sin GBs (derecha) irradiadas bajo distintas condiciones: haz simple de H (a y d), haz doble C+H simultáneamente (b y e),y haces simples de C e H secuencialmente (c y f). En la figura se presentan los resultados obtenidos inmediatamente después de la irradiación (azul claro) y transcurridos 10 días desde la misma a $T=300\text{ K}$ (azul oscuro).Las imágenes están tomadas de la tesis doctoral del Dr. Valles (166)..... 173
- Figura 4.25: Imagenes SEM de la sección transversal de muestras de W con una elevada densidad de GBs (NW) irradiadas secuencialmente con C más H: sin recocer (a) y despues de ser recocidas a 473 K (b) y a 573 K (c). 180
- Figura 4.26: Imagenes SEM de vista superior de muestras de NW con una elevada densidad de GBs (derecha) y de CGW cpn una baja densidad de GBs (izquierda) irradiadas secuencialmente con C e H: sin recocer (a) y despues de ser calentadas a 473 K (b) y a 573 K (c)..... 181
- Figura 4.27: Difractogramas de XRD medidos para muestras de W con una elevada densidad de GBs (NW) tras ser irradiadas secuencialmente con C e H sin ser recocida (a) y tras ser recocida a una temperatura de 600 K (b). 181
- Figura 4.28: Distribución en profundidad de las Vs en función de profundidad calculados mediante OKMC 10 días tras la irradiación en muestras con alta densidad de GBs (NW) y sin GBs (MW) sin recocer (negro) y recocidas a 473 K (verde) o a 573 K(azul)..... 182
- Figura 4.29: Perfil de implantación de H calculado mediante SRIM para una muestra de W sin recocer (a, e, i). Perfiles de concentración de H en profundidad medidos (símbolos cerrados) para muestras con una elevada densidad de GBs, NW (columna izquierda) y con una baja densidad de GBs, CGW (columna central) irradiadas secuencialmente con C más H: sin recocer (negro) y tras ser recocidas a 473 K (verde) y a 573 K (azul). Perfiles de concentración de H en profundidad simulados por

- OKMC (símbolos abiertos) para muestras con una elevada densidad de GBs, NW (columna izquierda) y sin GBs, MW (columna derecha) irradiadas secuencialmente con C e H: sin recocer (negro) y tras ser recocidas a 473K (verde) y a 573 K (azul).183
- Figura 4.30: Fracción de H retenido acomodada en monovacantes (H_nV_1) y polivacantes (H_nV_m ; $m \geq 2$) calculada mediante OKMC con el código MMonCa para (a) muestras con una elevada densidad de GBs (NW) y (b) sin GBs (MW) irradiadas secuencialmente con C e H sin recocer (negro), recocidas a 473 K (verde) o recocidas a 573 K (azul).185
- Figura 4.31: Concentración de H retenido en función de la profundidad formando parte de diversos grupos H_nV_m ($n > 0$), y distribución en profundidad de mono y polivacantes (H_0V_1 y H_0V_m) simulados mediante OKMC, para muestras con una elevada densidad de GBs (columna izquierda) y sin GBs (columna derecha) irradiadas secuencialmente con C e H: sin recocer (negro), recocidas a 473 K (verde) y recocidas a 573 K (azul).187
- Figura 4.32: Temperatura de recocido y fracción de H retenida en función del tiempo desde el inicio del recocido (a), perfiles de concentración de H en profundidad para distintos tiempos desde el inicio del recocido (b), distribución en profundidad de los diversos grupos H_nV_m para $T=300$ K (c) y para diversos tiempos desde el inicio del recocido a 473 K: $t=0$ min (d), $t=12$ min (e), $t=21$ min (f) y $t=30$ min (g) para muestras con una elevada densidad de GBs (NW).188
- Figura 4.33: Temperatura de recocido y fracción de H retenida en función del tiempo desde el inicio del recocido (a), perfiles de concentración de H en profundidad para distintos tiempos desde el inicio del recocido (b), y distribución en profundidad de los diversos grupos H_nV_m para $T=300$ K (c) y para diversos tiempos desde el inicio del recocido a 573 K: $t=0$ min (d), $t=12$ min (e), $t=21$ min (f) y $t=30$ min (g) para muestras con una elevada densidad de GBs (NW).189
- Figura 4.34: Temperatura de recocido y fracción de H retenida en función del tiempo desde el inicio del recocido (a), perfiles de concentración de H en profundidad para distintos tiempos desde el inicio del recocido (b), y distribución en profundidad de los diversos grupos H_nV_m para $T=300$ K (c) y para diversos tiempos desde el inicio del recocido a 473 K: $t=0$ min (d), $t=12$ min (e), $t=21$ min (f) y $t=30$ min (g) para muestras sin GBs (MW).190
- Figura 4.35: Temperatura de recocido y fracción de H retenida en función del tiempo desde el inicio del recocido (a), perfiles de concentración de H en profundidad para distintos tiempos desde el inicio del recocido (b), y distribución en profundidad de los diversos grupos H_nV_m para $T=300$ K (c) y para diversos tiempos desde el inicio del recocido a 573 K: $t=0$ min (d), $t=12$ min (e), $t=21$ min (f) y $t=30$ min (g) para muestras sin GBs (MW).191
- Figura 4.36: (Izq) Evolución temporal del flujo de H_2 medido en la superficie de desorción de una membrana de Ni de $100 \mu m$ de espesor en ensayos realizados a distintas temperaturas. Las variaciones bruscas en el flujo de H_2 son debidas a cambios en la presión de H_2 a la que se expone la membrana. (Dcha) Ajuste lineal del logaritmo de los flujos de H_2 medidos

en función del logaritmo de la presión de H_2 a la que se encuentra expuesta la membrana	206
Figura 4.37: Ajuste exponencial de los cuatro valores de permeabilidad del Ni obtenidos para las cuatro temperaturas a las que se realizaron los ensayos de permeación gaseosa.	207
Figura 4.38: (Izq) Evolución temporal del flujo de H_2 medido en la superficie de desorción de una membrana bicapa formada por un recubrimiento de $2\ \mu m$ depositado sobre un sustrato de Ni de $100\ \mu m$ de espesor en ensayos realizados a distintas temperaturas. Las variaciones bruscas en el flujo de H_2 son debidas a cambios en la presión de H_2 a la que se expone la superficie del recubrimiento de NW. (Dcha) Ajuste lineal del logaritmo de los flujos de H_2 medidos en función del logaritmo de la presión de H_2 a la que se encuentra expuesta el recubrimiento de NW.	208
Figura 4.39: Ajuste exponencial de los cinco valores de permeabilidad del NW obtenidos para las temperaturas a las que se realizaron los ensayos de permeación gaseosa.	209
Figura 4.40: Comparativa entre la difusividad del H en NW estimada en esta tesis y la difusividad del H en W comercial recogida en los trabajos de Zakharov (201).....	211
Figura 4.41: (Izq) Evolución temporal del flujo de H_2 medido en ensayos realizados a distintas temperaturas en la superficie de desorción de una membrana bicapa formada por un recubrimiento de $2\ \mu m$ depositado sobre un sustrato de Ni de $100\ \mu m$ de espesor. Anteriormente al ensayo, el recubrimiento fue irradiado con iones de W^{4+} de 13 MeV hasta una fluencia de $5 \times 10^{13}\ cm^{-2}$. Las variaciones bruscas en el flujo de H_2 son debidas a cambios en la presión de H_2 a la que se expone la superficie del recubrimiento de NW. (Dcha) Ajuste lineal del logaritmo de los flujos de H_2 medidos en función del logaritmo de la presión de H_2 a la que se encuentra expuesta el recubrimiento de NW.	216
Figura 4.42: (Izq) Evolución temporal del flujo de H_2 medido en ensayos realizados a distintas temperaturas en la superficie de desorción de una membrana bicapa formada por un recubrimiento de $2\ \mu m$ depositado sobre un sustrato de Ni de $100\ \mu m$ de espesor. Anteriormente al ensayo, el recubrimiento fue irradiado con iones de W^{4+} de 13 MeV hasta una fluencia de $10^{14}\ cm^{-2}$. Las variaciones bruscas en el flujo de H_2 son debidas a cambios en la presión de H_2 a la que se expone la superficie del recubrimiento de NW. (Dcha) Ajuste lineal del logaritmo de los flujos de H_2 medidos en función del logaritmo de la presión de H_2 a la que se encuentra expuesta el recubrimiento de NW.	217
Figura 4.43: Ajustes exponenciales de los valores de permeabilidad del NW obtenidos para las temperaturas a las que se realizaron los ensayos de permeación gaseosa en las dos muestras sometidas a irradiaciones de 5×10^{13} (a) y 10^{14} (b) iones $W^{4+} \cdot cm^{-2}$ respectivamente.	218
Figura 4.44: Perfil en profundidad calculado con SRIM del número de vacantes por unidad de volumen generadas en las muestras de NW al ser irradiadas con W^{4+} a 13 MeV con una fluencia de $5 \times 10^{13}\ cm^{-2}$	219

Figura 4.45: Imágenes de vista superior de una muestra de CGW virgen tomadas por MO (a) y por SEM (b)	223
Figura 4.46: Imágenes de vista superior tomadas por MO (principales) y por SEM (secundarias) de muestras de CGW expuestas a una descarga de plasma en el PF-400J situándose a 15 mm (a), 18 mm (b), 20 mm (c) y 23 mm (d) del ánodo.	224
Figura 4.47: Imágenes de vista superior de una muestra de NW virgen tomadas por MO (a) y por SEM (b)	225
Figura 4.48: Imágenes de vista superior de muestras de NW expuestas a una descarga de plasma en el PF-400J situándose a 15 mm (a), 20 mm (b) y 23 mm (c) del ánodo.	225
Figura 4.49: Imágenes de vista superior (a) y bajo ángulo (b) de la muestra de NW expuesta a una descarga de plasma en el PF-400J situándose a 15 mm del ánodo.	226
Figura 4.50: Imágenes de vista superior tomadas por MO de la muestra de NW mostrada en la Figura 4.48b. Las imágenes (a) y (b) corresponden a la zona inferior de la Figura 4.48b, las imágenes (c) y (d) a la zona central y las imágenes (e) y (f) a la zona superior.	227
Figura 4.51: Imágenes de vista superior tomadas por SEM de la zona superior de la Figura 4.48b.	228
Figura 4.52: Imágenes de vista superior tomadas por SEM de una zona inmediatamente superior a la mostrada en la Figura 4.48b.	228
Figura 4.53: Imágenes de vista superior tomadas por SEM de la muestra mostrada en la Figura 4.48c.	229
Figura 4.54: Imágenes tomadas por SEM de una muestra de W de grano grueso situada a 15 mm del ánodo del PF-400J y expuesta a 50 descargas de plasma (63)	229
Figura 4.55: Explicación esquemática de los modelos empleados para el cálculo del flujo calorífico aportado a una muestra por descargas de plasma generadas en un PF. En el modelo empleado anteriormente, se consideraba que la columna de plasma tenía una densidad homogénea y que ésta no variaba durante el tiempo de interacción con la muestra. Además, también consideraba que la velocidad de impacto de la columna de plasma con la muestra es constante durante todo el tiempo de interacción. En el modelo propuesto en esta tesis se considera que la densidad de plasma es homogénea axialmente pero no radialmente, mientras que la velocidad de la columna de plasma disminuye durante el tiempo de interacción con la muestra.	231
Figura 4.56: Perfil de densidad de la columna de plasma a dos alturas diferentes tomados 4 ns después de la formación del pinch en el PF-400J (105).	232
Figura 4.57: Esquema del procedimiento para la obtención de la constante de proporcionalidad entre la desviación típica de la distribución de densidad de la columna de plasma, y la distancia respecto del ánodo ($m_{\sigma\rho}$). Primeramente, se exponen a una descarga de plasma 5 muestras a distintas distancias del ánodo, y se mide el área fundida tras la irradiación. Posteriormente mediante FEM se simulan todas las irradiaciones llevadas	

a cabo experimentalmente, con distintos valores de $m_{\sigma\rho}$. Por último se comparan las áreas fundidas en las simulaciones por FEM con las obtenidas experimentalmente y se elige el valor de $m_{\sigma\rho}$ para el que las diferencias sean menores.....	236
Figura 4.58: Imágenes de las 5 muestras de acero AISI-304 irradiadas en el PF-400J a la distancia del ánodo indicada. Se ha añadido en línea roja el perímetro exterior de la zona fundida (zonas oscuras)	237
Figura 4.59: Área fundida en las muestras irradiadas a distintas distancias del ánodo. En trazo continuo se representan los resultados experimentales obtenidos a partir de la Figura 4.58. En trazos discontinuos se representan los resultados obtenidos en las simulaciones FEM para 5 valores distintos de $m_{\sigma\rho}$	237
Figura 4.60: Representación gráfica de la distribución radial de la densidad de la columna de plasma en distintos instantes de su interacción con muestras situadas a distancias del ánodo de 14 a 18 mm.	238
Figura 4.61: Representación gráfica de la distribución radial del flujo calorífico recibido por muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm en distintos instantes del pulso.....	239
Figura 4.62: Variación temporal del flujo calorífico en puntos situados a distintas distancias del centro de muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm.....	240
Figura 4.63: Evolución temporal de la temperatura superficial en puntos situados a distintas distancias del centro de muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm. Los marcadores en cada una de las curvas indican el instante en el que se alcanza la temperatura máxima.....	241
Figura 4.64: Mapas de calor de muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm que representan las temperaturas superficial (fila superior) y en profundidad (fila inferior) en los instantes en que se funde el punto más alejado del centro de la muestra.	241
Figura 4.65: Imagen tomada por SEM de la superficie de una muestra de NW situada a 20 mm del ánodo del PF-400J y expuesta a una única descarga de plasma.....	242
Figura 4.66: Representación esquemática de un pulso cuadrado (negro) de duración τ_s y de distintos pulsos triangulares con tiempos de subida $\tau_r=0$ (rojo), $\tau_r=\tau_s/2$ (gris) y $\tau_r=\tau_s$ (azul), todos ellos con el mismo valor máximo de flujo calorífico ($q_{\max}$).	245
Figura 4.67: Representación gráfica del flujo calorífico (azul-trazo continuo) y del flujo calorífico equivalente (rojo-trazo discontinuo) en el centro de muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm. En trazo discontinuo se representa la evolución de la temperatura de dichos puntos sometidos al pulso real (rojo) y al pulso de flujo calorífico equivalente (azul).	246
Figura 4.68: Representación gráfica del cociente entre el flujo calorífico equivalente en el centro de las muestras y el flujo calorífico máximo en el mismo punto en función la distancia entre la muestra y el ánodo. En línea roja se observa el ajuste realizado por mínimos cuadrados cuya expresión se encuentra en la parte superior de la figura.....	247

Figura 4.69: Representación gráfica de la distribución radial del flujo calorífico equivalente en muestras situadas a distancias del ánodo entre 11 y 18 mm. Se observa que a medida que aumenta la distancia entre la muestra y el ánodo, el flujo calorífico equivalente disminuye y la distribución normal se ensancha.	248
Figura 4.70: Representación gráfica de la desviación típica (σ_{qFHF}) de la distribución radial del flujo calorífico equivalente en función la distancia entre la muestra y el ánodo. En línea roja se observa el ajuste realizado por mínimos cuadrados cuya expresión se encuentra en la parte inferior de la figura.	249
Figura 4.71: Representación gráfica de la distribución radial del factor de flujo calorífico equivalente en muestras situadas a distancias del ánodo entre 11 y 18 mm.	250
Figura 4.72: Factor de flujo calorífico equivalente de las descargas de plasma del PF-400J en el centro de muestras ($F_{HF}^*(z, 0)$) situadas a diferentes distancias del ánodo (izquierda). Desviación típica de la distribución radial del factor de flujo calorífico equivalente (σ_{qFHF}) en función de la distancia respecto del ánodo (derecha). A partir de ambas magnitudes se puede conocer el factor de flujo calorífico equivalente en cualquier punto de muestras situadas a cualquier distancia respecto del ánodo: $F_{HF}^*(z, r) = F_{HF}^*(z, 0) \cdot \exp\left(-r^2/2[\sigma_{qFHF}(z)]^2\right)$	251
Figura 4.73: Estimación del efecto en W de diferentes pulsos energéticos de corta duración generados por distintas instalaciones de haces de electrones o iones, o de descargas de plasma(39).	252
Figura 4.74: Señales de la derivada de corriente registradas en tres descarga de plasma con distinta longitud de dip (a,c y e) y superficie de las muestras de CGW situadas a 20 mm del ánodo ($F_{HF}^*=17 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) y expuestas a dichas descargas respectivamente (b, d y f).	254
Figura 4.75: Señales de la derivada de corriente registradas en tres descarga de plasma con distinta longitud de dip (a,c y e) y superficie de las muestras de NW situadas a 20 mm del ánodo ($F_{HF}^*=17 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) y expuestas a dichas descargas respectivamente (b, d y f).	256
Figura 4.76: Imágenes de vista superior tomadas por MO de muestras de CGW situadas a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^*=6 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) y expuestas a 1, 5, 10, 15 y 20 descargas de plasma.....	257
Figura 4.77: Imágenes de vista superior tomadas por MO de muestras de NW situadas a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^*=6 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) y expuestas a 1, 5, 10, 15 y 20 descargas de plasma.....	258
Figura 4.78: Imágenes de vista superior tomadas por MO (a y b) y SEM (c y d) de una muestra de NW situada a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^*=6 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) y expuesta a 5descargas de plasma.	259
Figura 4.79: Imágenes de vista superior tomadas por MO de dos zonas distintas de la muestra de NW situada a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^*=6 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) y expuesta a 10 descargas de plasma. Ambas imágenes están formadas por composición de múltiples imágenes mientras que las imágenes.	260

Figura 4.80: Imágenes de vista superior tomadas por MO de una muestra de NW situada a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^*=6 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) y expuesta a 15descargas de plasma.	261
Figura 4.81: Imágenes de vista superior tomadas por MO de una muestra de NW situada a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^*=6 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) y expuesta a 20 descargas de plasma.	261
Figura 5.1: (a) Representación esquemática del flujo calorífico que incide en una muestra en un instante determinado de la irradiación. Se observa que el flujo es máximo en el centro de la muestra, y que tiene una dependencia radial simétrica respecto del eje z. (b) Representación esquemática de la geometría del problema a resolver, tras adoptar coordenadas cilíndricas. Al presentar el problema una simetría radial, solo es necesario simular el problema en los intervalos $[0,r]$ y $[0,z]$	265
Figura 5.2: Representación esquemática de las tres zonas de la geometría simulada en las que se han realizado mallados triangulares de diferente tamaño. El mallado más fino se realiza en la zona 1 puesto que es donde se esperan mayores gradientes de T. Por el contrario, el mallado más grueso se realiza en la zona 3 puesto que no se esperan grandes variaciones de T en dicha región.....	268

Listado de tablas:

Tabla 1-1: Condiciones de radiación para un blanco directo de 154 MJ en cámara de 5 m de radio y condiciones optimistas en el divertor de ITER (24).....	41
Tabla 1-2: Condiciones de operación en los distintos escenarios de HiPER: Experimental, Prototipo y Demo.....	42
Tabla 1-3: Energía, duración del pulso, rango de penetración y la fluencia de energía que debe soportar el PFM, en HiPER Demo (38)	43
Tabla 2-1: Relación de la distancia interplanar (d) con los parámetros de la celdilla unidad (a,b,c, α , β , γ) y con los índices de Miller (hkl) de una cierta familia de planos para distintas redes cristalinas.....	63
Tabla 4-1: Tabla resumen en la que se muestran los parámetros de pulverización catódica que fueron estudiados en la optimización del proceso de depósito	132
Tabla 4-2: Resumen de las muestras empleadas en el estudio de la influencia de la rugosidad de los sustratos y de la presencia de intercapas en la adhesión de los recubrimientos de NW. La tabla recoge el método de pulido de los sustratos de SS empleados, las rugosidades del sustrato y del recubrimiento obtenidas, la presencia o no de intercapa de Cr, y la carga crítica de delaminación de los recubrimientos obtenida en el ensayo de nanorayado.	148
Tabla 4-3: Vista esquemática de los códigos de las muestras analizadas, de su morfología, de las condiciones de irradiación a las que han sido sometidas y de los procedimientos de análisis: experimental y/o computacional.	158
Tabla 4-4: Esquema de los códigos de las muestras analizadas, de su morfología, de las condiciones de irradiación y de recocido a las que han sido sometidas y de los procedimientos de análisis tanto experimental como computacional. Todas las irradiaciones se han realizado a una fluencia de $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$	159
Tabla 4-5: Fracción de H retenida 10 días después de la irradiación para muestras con distinta densidad de GBs sometidas a diversas condiciones de irradiación: (haz simple de H, haz doble C y H, simulatena y haz simple de C+H secuencial).....	171
Tabla 4-6: Energías de migración de V y SIA en W obtenidas por Becquart et al. (179)	174
Tabla 4-7: Fracción de H retenida 10 días después de la irradiación para muestras con distinta densidad de GBs (NW, CGW y MW) irradiadas secuencialmente con haz simple de C e H: sin recocer y tras ser recocidas a 473 K y a 573 K	179
Tabla 4-8: Valores de los exponentes (n) de la ecuación 2-8 obtenidos de los ajustes lineales mostrados en la Figura 4.36 para las cuatro temperaturas a las que se realizaron los ensayos. En la segunda columna se recoge el valor de la ordenada en el origen (b) de dichos ajustes a través de la cual se calcula la permeabilidad del Ni haciendo uso de la ecuación 2-16 para cada una de las temperaturas que se indica en la tercera columna.....	206

Tabla 4-9: Valores de los exponentes (n) de la ecuación 2-8 obtenidos de los ajustes lineales mostrados en la Figura 4.38 para las cinco temperaturas a las que se realizaron los ensayos. En la segunda columna se recoge el valor de la ordenada en el origen (b) de dichos ajustes a través de la cual se calcula, haciendo uso de la ecuación 2-16, la permeabilidad equivalente de la bicapa (columna 4) para cada una de las temperaturas que se indican en la primera columna. En la quinta columna se recogen los valores de permeabilidad del NW calculados haciendo uso de la ecuación 2-34.	209
Tabla 4-10: Comparativa entre los prefactores de difusión y entre las energías de activación para la difusión de H en NW estimada en esta tesis y en W comercial recogida en la literatura (201).	211
Tabla 4-11: Valores de los exponentes (n) de la ecuación 2-8 obtenidos de los ajustes lineales mostrados en la Figura 4.41 para las cinco temperaturas a las que se realizaron los ensayos. En la segunda columna se recoge el valor de la ordenada en el origen (b) de dichos ajustes a través de la cual se calcula, haciendo uso de la ecuación 2-16, la permeabilidad equivalente de la bicapa (columna 4) para cada una de las temperaturas que se indican en la primera columna. En la quinta columna se recogen los valores de permeabilidad del NW irradiado con 5×10^{13} iones $W^{4+} \cdot cm^{-2}$ calculados haciendo uso de la ecuación 2-34	216
Tabla 4-12: Valores de los exponentes (n) de la ecuación 2-8 obtenidos de los ajustes lineales mostrados en la Figura 4.42 para las cinco temperaturas a las que se realizaron los ensayos. En la segunda columna se recoge el valor de la ordenada en el origen (b) de dichos ajustes a través de la cual se calcula, haciendo uso de la ecuación 2-16, la permeabilidad equivalente de la bicapa (columna 4) para cada una de las temperaturas que se indican en la primera columna. En la quinta columna se recogen los valores de permeabilidad del NW irradiado con 10^{14} iones $W^{4+} \cdot cm^{-2}$ calculados haciendo uso de la ecuación 2-34	217
Tabla 4-13: Comparativa entre los prefactores de permeación y entre las energías de activación para la permeación de H en NW sin irradiar e irradiado hasta 5×10^{13} y 10^{14} iones $W^{4+} \cdot cm^{-2}$ respectivamente.	218
Tabla 4-14: Recopilación de las muestras de CGW y NW expuestas a una descarga de plasma en el PF-400J. En la primera columna se indica la distancia entre la muestra y el ánodo y en la segunda columna el factor de flujo calorífico estimado en Inestrosa-Izurieta et al. para las diferentes distancias respecto del ánodo.	223
Tabla 4-15: Resumen de las muestras irradiadas en el PF-400J, en el que se incluye la distancia respecto del ánodo a la que fueron situadas y el número de descargas de plasma al que fueron expuestas.	236
Tabla 4-16: Recopilación de los valores de flujo calorífico equivalente (q_{FHF}) calculados en el centro de la muestra (segunda columna), de su cociente entre el flujo calorífico inicial en dicho punto, $q(z,0)$ (tercera columna) y de la desviación típica ($\sigma_{q_{FHF}}$) de la distribución del flujo calorífico equivalente en función de la distancia al centro de la muestra ($q_{FHF}(z,r)$) (cuarta columna). Las muestras se encuentran situadas a la distancia respecto del ánodo que se indica en la primera columna.	247

Tabla 4-17: Recopilación de las muestras de CGW y NW expuestas a una descarga de plasma en el PF-400J. En la primera columna se indica la distancia entre la muestra y el ánodo, y en la segunda y tercera columna el factor de flujo calorífico estimado al para las diferentes distancias respecto del ánodo en Inestrosa-Izurieta et al. (63) y en esta tesis respectivamente.....	253
Tabla 5-1: Recopilación del tipo de condiciones de contorno aplicadas en cada una de las fronteras de la geometría mostrada en la Figura 5.1 así como de los valores que toman las variables de dichas condiciones en cada una de las fronteras.....	267

Lista de abreviaturas:

ASTM	American Society for Testing and Materials
BCA	Binary collision approximation
CNME	Centro Nacional de Microscopía Electrónica
CGW	Coarse grained W
CCHEN	Comisión chilena de energía nuclear
CSIC	Consejo superior de investigaciones científicas
DFT	Density functional theory
DPTN	Departamento de plasmas termonucleares
DLR	Diffusion limited regime
DC	Direct current
ELM	Edge localized mode
ERDA	Elastic recoil detection analysis
EDX	Energy dispersive X ray
EE.UU.	Estados Unidos de América
FIREX	Fast ignition realization experiment
FEG	Field emission gun
FEM	Finite elements method
FP	Frenkel pair
GB	Grain boundary
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
HiPER	High power laser energy research
HiPIMS	High-power impulse magnetron sputtering
ICF	Inertial Confinement Fusion
IFN-GV	Instituto de Fusion Nuclear "Guillermo Velarde"
IMM	Instituto de microelectrónica de Madrid
IMDEA	Instituto Madrileño De Estudios Avanzados
ITER	International thermonuclear experimental reactor
IBA	Ion beam analysis
LIFE	Laser inertial fusion energy
LMJ	Laser mega Joule
MCF	Magnetic Confinement Fusion
MO	Microscopio óptico
MHIMS	Migration of hydrogen isotopes in materials
MMonCa	Modular Monte Carlo
MD	Molecular dynamics
MW	Monocrystal W
NW	Nanostructured W
NIF	National ignition facility
NRA	Nuclear reaction analysis
OKMC	Object kinetic Monte Carlo
PIXE	Particle induce x ray emission
PETAL	Petawatt Aquitaine laser
PVD	Physical vapour deposition

PFM	Plasma facing material
PF	Plasma foco
REB	Relativistic electron beams
RHEPP	Repetitive high energy pulsed power
RNRA	Resonant nuclear reaction analysis
RMS	Root mean squared
RBS	Rutherford backscattering
SEM	Scanning electron microscope
SEM	Secondary electron multiplier
SAED	Selected area electron diffraction
SIA	Self interstitial atom
SLR	Surface limited regime
TDS	Thermal desorption spectroscopy
TEM	Transmission electron microscope
V	Vacancy
VDI	Verein Deutscher Ingenieure (Union de Ingenieros Alemanes)
XRD	X ray diffraction

1.Introducción

1.1 Motivación de la tesis

La fusión nuclear es una opción prometedora para afrontar la creciente demanda de energía eléctrica de forma limpia. Se trata de una tecnología que está claramente en el camino de la descarbonización, puesto que su implementación produciría una reducción en las emisiones de CO₂ y de otros gases tipo SO_x y NO_x a la atmósfera respecto a la gran mayoría de centrales eléctricas actuales. Además, genera una cantidad sustancialmente menor de desechos radiactivos respecto a la fisión nuclear. Dichos desechos tendrían una actividad y una vida media menores que los generados en las actuales centrales nucleares puesto que, contrariamente a lo ocurrido en las reacciones de fisión nuclear del uranio, en la reacción de fusión nuclear del deuterio (D) y el tritio (T) los productos obtenidos no son radiactivos. La presencia de neutrones entre los productos de la fusión nuclear impide hablar de energía 100% limpia ya que va a desembocar en la activación de los materiales presentes en el reactor. No obstante, eligiendo de forma adecuada dichos materiales, se consigue que los residuos generados por una planta termonuclear sean de baja actividad y posean periodos de semidesintegración hasta 4 órdenes de magnitud menores que los generados en una central nuclear de fisión. Desde el punto de vista de la seguridad, la fusión nuclear es una tecnología intrínsecamente segura. Durante la operación de una planta termonuclear no es posible que se den situaciones similares a los accidentes de criticidad en un reactor nuclear de fisión puesto que cualquier causa que lleve a la cámara de reacción a abandonar las condiciones de operación imposibilita que las reacciones de fusión sigan teniendo lugar.

Una de las principales ventajas de la fusión nuclear en comparación con otras fuentes de energía limpias es el alto factor de disponibilidad del suministro de potencia eléctrica. Además, habitualmente se considera a la fusión nuclear como una fuente inagotable de energía puesto que las reservas de las materias primas requeridas son tan abundantes que permiten el abastecimiento energético de toda la humanidad mientras exista vida sobre la Tierra. El D es un isótopo estable del hidrógeno (H) que se obtiene a partir del agua, por lo que aun teniendo una abundancia natural de tan solo el 0.0115% del H total, se dispone de reservas más que suficientes. La obtención de T se lleva a cabo de forma artificial a partir del bombardeo neutrónico del litio (Li), que es un elemento que se encuentra en la corteza terrestre en cantidades de hasta 20 ppm y en el agua de mar en cantidades de hasta 0.17 ppm, por lo que se estima una disponibilidad de Li suficiente para varios millones de años.

Otra de las ventajas de la fusión nuclear respecto a otras energías limpias es su alta densidad de potencia. Como ejemplo, la fusión nuclear es capaz de producir la energía equivalente a la producida por 450 toneladas de carbón, con el D obtenido de tan solo 1 m³ de agua de mar. Esta gran cantidad de energía liberada por tan poca cantidad de combustible conduce a que el coste de éste por unidad de energía producida sea muy reducido, entre el 0.1% y el 1% del coste de los combustibles fósiles.

El D y el T son los combustibles elegidos para la primera generación de centrales de fusión nuclear, debido a la menor temperatura necesaria para alcanzar la fusión de estos dos isótopos en comparación, por ejemplo, con la necesaria para fusionar dos núcleos de D (1). Para conseguir una cantidad suficiente de reacciones de fusión nuclear por unidad de volumen que hagan que el proceso sea energéticamente viable, el plasma de D-T debe ser confinado.

Figura 1.1: Esquema de quemado de una cápsula mediante ignición central

Dependiendo del modo de confinamiento del plasma se distingue entre fusión por confinamiento magnético, MCF (del inglés: *Magnetic Confinement Fusion*) y fusión por confinamiento inercial, ICF (del inglés: *Inertial Confinement Fusion*). En lo que a MCF respecta, el D y T en estado gaseoso se introducen en un conducto toroidal, en el cual alcanzan temperaturas suficientes para ionizarse formando un plasma. En esta aproximación, el confinamiento del plasma en el volumen toroidal se lleva a cabo mediante campos magnéticos, de ahí su nombre. Según la forma de generar dichos campos se distinguen dos tipos de instalaciones, los tokamaks y los stellerators. En el caso de ICF el combustible se encuentra en forma de microesferas huecas, o con una presión de gas en su interior. Estas esferas están formadas por D y T en estado sólido a temperaturas criogénicas, recubiertos por una película plástica. Al ser iluminadas por haces láser, rayos X o iones, se produce la ablación de la superficie plástica externa, produciéndose así el llamado efecto cohete mediante el cual, por conservación del momento lineal, el material restante que no sufre la ablación se desplaza a altas velocidades hacia el centro de la esfera (Figura 1.1). Este fenómeno consigue que el D y el T se compriman hasta altísimas presiones alcanzando temperaturas de hasta 10⁸ K y

densidades de hasta 1000 g/cm^3 . En ICF el esquema más avanzado es la fusión láser. En este esquema, existen dos métodos a la hora de irradiar las cápsulas de combustible, conocidos como blanco directo y blanco indirecto.

En ICF con blanco directo la cápsula de combustible es iluminada directamente por varios haces láser que inciden sobre ella simultáneamente desde distintas direcciones. Es la energía aportada por los láseres la que produce la ablación de la capa externa de la cápsula, que conduce a la compresión y calentamiento del combustible y a la posterior fusión. En ICF con blanco indirecto, el láser apunta a una capsula de un metal muy denso que envuelve el blanco, conocida como *hohlraum*, que a su vez produce rayos X que son los que inciden sobre el blanco para producir la implosión. En la Figura 1.2 se muestra de manera esquemática los dos modos de iluminación junto con una fotografía de los distintos tipos de blancos.

Figura 1.2: Modos de iluminación del blanco fusión láser (a) iluminación indirecta, (b) iluminación directa

El proyecto más avanzado para demostrar la viabilidad de la fusión inercial mediante confinamiento magnético es el ITER (del inglés: *International thermonuclear experimental reactor*) actualmente en construcción en Francia con la participación de Europa, Asia y EE.UU (2–4). Los proyectos más relevantes para demostrar la fusión láser son NIF (del inglés: *National ignition facility*) en Estados Unidos (5,6), LMJ (del francés: *Laser mega Joule*) and PETAL (del francés: *Petawatt Aquitaine laser*) en Francia (7) y FIREX (del inglés: *Fast ignition realization experiment*) en Japón (8).

Una vez que se demuestre la viabilidad de la fusión, la siguiente etapa implica la construcción de reactores demostradores (DEMO) y de plantas de potencia. En el caso de MCF diversos conceptos de DEMO se han presentado en Europa (9), Japón (10), Rusia (11), Corea (12) y China (13). En el caso de ICF los dos proyectos principales son LIFE (del inglés: *Laser inertial fusion energy*) en Estados Unidos (14–18) que está basado en el uso de blanco indirecto e

HiPER (del inglés: *High power laser energy research*) en Europa basado en el uso de blancos directos (19–22).

No obstante, antes de que la fusión sea una realidad aún hay algunos problemas por resolver, entre otros, el calentamiento del plasma, la producción de los blancos o la ausencia de materiales de primera pared que sean capaces de resistir las condiciones adversas (altos flujos térmicos y de irradiación) que sufren estos materiales bajo operación en un reactor nuclear de fusión.

Los materiales de primera pared, PFM (del inglés: *Plasma facing materials*) son aquellos que se encuentran directamente en contacto con el plasma en el caso de MCF o que reciben directamente los productos de la explosión en ICF. En ambos casos, la misión de los PFM es proteger al material estructural que se encuentra bajo ellos de las altas cargas térmicas y del daño generado por la irradiación. Es decir, lo que se pide a un PFM es que sea capaz de acomodar la carga térmica y de evitar daños en el material estructural.

Las condiciones de irradiación a las que están expuestos los PFM depende de la aproximación empleada para conseguir la fusión (MCF o ICF). Además, en el caso de ICF también depende de si se trata de configuración de blanco directo o indirecto.

En MCF, los iones de baja energía (del orden de los eV) del plasma circundante van a bombardear el PFM quedando implantados en zonas muy cercanas a su superficie y produciendo cargas térmicas cuasistacionarias del orden de $20 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$. En el caso del divertor, la situación es diferente, puesto que, en esta localización, los PFM deben soportar los eventos asociados a las heterogeneidades del plasma (modos localizados en el borde, ELMs (del inglés: *Edge localized modes*), y disrupciones) que son eventos que suceden de manera discontinua, pulsada, en tiempos del orden de milisegundos (ELMs) y decimas de milisegundos (disrupciones). Tal y como se muestra en la Tabla 1-1, estos eventos van a depositar cargas térmicas de hasta $2\times 10^4 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$ en dichos tiempos (23).

En ICF, la irradiación siempre alcanza el PFM de manera pulsada, en tiempos que presentan una duración del orden de hasta cientos de nanosegundos para las partículas generadas directamente en los procesos de fusión hasta algunos microsegundos para aquellos provenientes del plasma no quemado (*debris*). En este caso además de iones, la primera pared también recibe los rayos X producidos en la explosión y neutrones. La cantidad de rayos X recibidos por el PFM así como las características de los iones va a depender de si se usa la aproximación de blanco indirecto o blanco directo.

		Tiempo (s)	Energía depositada (MJ·m ⁻²)	Potencia (MW·m ⁻²)	Factor de flujo calorífico (F _{HF}) (MW·m ⁻² ·m ^{-0.5})	Energía por partícula (eV)	Flujo de partículas (m ⁻² ·s ⁻¹)
Divertor (MCF)	Estacionario	1000	-	15	-	1-30	<10 ²⁴
	ELM	0.2×10 ⁻³	1	5×10 ³	70	1-30	<10 ²⁴
	Disrupciones	1.0×10 ⁻³	20	2×10 ⁴	600	1-30	<10 ²⁴
Blanco Directo (ICF)	Partículas α	200×10 ⁻⁹	0.03	1.5×10 ⁵	70	2.1×10 ⁶ (promedio)	1×10 ²⁵
	Debris de D y T	1.5×10 ⁻⁶	0.06	4×10 ⁴	50	150×10 ³ (promedio)	2×10 ²²

Tabla 1-1: Condiciones de radiación para un blanco directo de 154 MJ en cámara de 5 m de radio y condiciones optimistas en el divertor de ITER (24)

En cualquier caso, sin tener en cuenta los neutrones, que debido a su gran poder de penetración no van a ser una amenaza real para el PFM, en ICF tras la explosión la principal amenaza para estos materiales son los iones, teniendo en cuenta que en el caso de ICF en configuración de blanco indirecto se planea llenar la cámara con un gas residual de alto número atómico (Z) como por ejemplo el xenón a ~1 mbar a temperatura ambiente para amortiguar la llegada de los rayos X (17).

La principal condición requerida para los PFM es que tengan una excelente estabilidad estructural, ya que agrietamientos severos o pérdidas de masa limitarían su papel protector. Además, los PFM también deben contar con: (i) alta resistencia al choque térmico, (ii) alta conductividad térmica, (iii) alto punto de fusión, (iv) alto umbral para la pulverización química y física y (v) buena compatibilidad con el material estructural. Además, por razones de seguridad, (vi) también es imprescindible que exhiban una baja retención de T.

Hoy en día el wolframio (W) es uno de los materiales candidatos propuestos como PFM (25), debido a su alto punto de fusión (3695 K), su alta conductividad térmica (1.75 W·cm⁻²·s⁻¹ a temperatura ambiente), o su bajo coeficiente de pulverización física (26). A pesar de sus buenas propiedades, los estudios realizados hasta el momento evidencian que el W presenta algunos inconvenientes importantes, entre los que destacan su alta temperatura de transición dúctil-frágil (423-673 K) (27), su bajo límite elástico (28), la oxidación que experimenta a temperaturas elevadas (29), su baja temperatura de recristalización (30,31) y una alta y muy

perjudicial capacidad para retener fácilmente especies ligeras, principalmente H (32–35) y helio (He) (33–36). De entre todas las limitaciones esta última es la más perjudicial, ya que la acumulación de He y/o H en el material va a conducir a la formación de burbujas que por encima de una determinada fluencia se van a sobrepresurizar dando lugar, entre otros efectos a la formación de ampollas, grietas y a la exfoliación de la superficie.

En lo siguiente nos vamos a centrar en los estudios del comportamiento de W de grano grueso como PFM realizados en el marco del proyecto HiPER.

HiPER fue el proyecto europeo dedicado al estudio de la viabilidad de la ICF con blanco directo siguiendo un esquema conocido como *shock ignition* y haciendo uso de una cámara con paredes secas (37). En HiPER se contemplaban todas las etapas de ingeniería, desde la construcción de una instalación experimental (Experimental) hasta un demostrador de una planta de potencia (Demo). En HiPER se adoptó una estrategia de reducción de riesgos, por ello el proyecto se dividió en tres escenarios realistas (Experimental, Prototipo y Demo) de cara a identificar posibles problemas y a seleccionar la estrategia tecnológica adecuada para solucionarlos. Un esquema con las condiciones de operación de cada uno de los escenarios se muestra en la Tabla 1-2

Parámetro	Experimental	Prototipo	Demo
Frecuencia	Varios disparos por tanda	1 Hz	10 Hz
Energía por disparo (MJ)	20	50	154
Radio de cámara (m)	5	6.5	6.5

Tabla 1-2: Condiciones de operación en los distintos escenarios de HiPER: Experimental, Prototipo y Demo

De todos estos escenarios, a continuación, se describe el comportamiento termomecánico del W en el ambiente más agresivo, HiPER Demo. Para este escenario Garoz *et al.* (38) calcularon la energía la duración del pulso, el rango y la fluencia de energía de los iones incidentes en el PFM. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1-3.

En base a estos datos, una primera aproximación para estudiar los efectos termomecánicos de la irradiación iónica, se puede hacer en base del denominado factor de flujo calórico (F_{HF}). Este factor, definido como $F_{HF} = q \cdot \tau^{-1/2}$, siendo q el flujo calorífico depositado por el pulso de radiación y τ la duración del pulso (39), se introduce para normalizar los efectos termomecánicos asociados a la llegada de iones en pulsos de diferente duración. El F_{HF} estimado para de HiPER Demo junto con aquellos valores reportados por Linke *et al.* (39) y por Renk *et al.* (40) para la modificación superficial del W: rugosidad ($F_{HF} \sim 20 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5}$),

agrietamiento ($F_{HF} \sim 20\text{-}50 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$), fusión ($F_{HF} \sim 70 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$), y vaporización ($F_{HF} \sim 200 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) se muestran en la Figura 1.3.

Forma de radiación		Energía (%)	Energía promedio (MeV)	Duración del pulso (ns)	Rango de penetración (μm)	Fluencia ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Combustible quemado	H	0.4	2.55	500	10	0.1
	D	3.1	3.46	600	20	0.90
	T	2.8	2.66	600	10	0.8
	He	6.4	3.81	600	1.8	1.9
TOTAL		12.7	3.40	600	8	3.7
Combustible no quemado	H	0.1	0.09	1500	0.2	0.02
	D	5.8	0.14	2000	0.4	1.7
	T	7.2	0.19	2000	0.5	2.1
	He	0.9	0.23	1500	0.05	0.25
TOTAL		14.4	0.17	2000	0.5	4.0
TOTAL IONES		27.1	0.29	3000	4	7.7
Rayos-X		1.7	0.007	0.1	2	0.4
Neutrones		70.8	12.4	60	10^5	20.5

Tabla 1-3: Energía, duración del pulso, rango de penetración y la fluencia de energía que debe soportar el PFM, en HiPER Demo (38)

En esta figura se observa que el valor para HiPER Demo se encuentra dentro del reportado para la formación de grietas, lo cual es una primera indicación de que el W puede no funcionar como PFM en este tipo de reactores, puesto que la formación de grietas en el PFM es inaceptable. Pero el conocimiento del F_{HF} , tan solo nos permite estimar burdamente el funcionamiento del W como PFM. Para realizar una estimación más detallada sobre el comportamiento termomecánico del W, es necesario definir su temperatura y tensiones durante operación tal y como hicieron Garoz *et al.* (38) quienes concluyeron que la llegada de altos flujos de iones produce un aumento de la temperatura hasta 3400 K. Si bien es cierto que esta temperatura es inferior a la de fusión del W (3700 K), es muy superior a la temperatura de recristalización (1300–1800 K) (30,31), lo que puede llevar a fallos mecánicos, así como a la modificación de las propiedades del W de partida (41).

Figura 1.3: Factor de flujo calórico (F_{HF}) calculado para HiPER Demo. Por comparación se muestran los valores reportados por Linke et al. (39) y por Renk et al. (40) para la modificación superficial del W: rugosidad (R), agrietamiento (C), fundido (M), y vaporización (B) (42)

Además, la naturaleza pulsada de la irradiación da lugar a ciclos de calentamiento (llegada de irradiación) y enfriamiento (entre pulsos) que finalmente producen fatiga, limitando el tiempo de vida del W como PFM a tan solo 28 h tras el inicio de operación (38).

En principio los efectos termomecánicos podrían aliviarse con un diseño de cámara más grande, siguiendo algún tipo de estrategia de mitigación de la irradiación, mediante ingeniería de materiales o utilizando un blanco de menor energía. Pero incluso asumiendo que los efectos termomecánicos pudiesen llegar a controlarse, los efectos atomísticos asociados a la irradiación iónica no pueden evitarse.

El experimento más representativo para entender el comportamiento del W bajo condiciones de irradiación similares a las que acontecen en un reactor como HiPER es el llevado a cabo en la instalación RHEPP (del inglés: *Repetitive high energy pulsed power*) (43), antiguamente situada en los Laboratorios Nacionales de Sandia y actualmente desmantelada. En este experimento, muestras de W fueron irradiadas de forma pulsada (con una duración del pulso de ~ 500 ns) con un alto flujo ($\sim 10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) de He a alta energía (250 keV-800 keV) para analizar los efectos que la combinación simultánea de elevadas cargas térmicas e irradiación iónica produce en el W. La Figura 1.4, ilustra dos imágenes de microscopía electrónica de la superficie de muestras de W tras ser irradiada con 1600 pulsos de He (a) y de N bajo condiciones muy similares al caso del He (b). Al comparar ambas imágenes se observan importantes diferencias. En particular, la superficie de la muestra irradiada con He presenta

poros y protuberancias en los contornos de los bordes de grano, GBs (del inglés: *Grain boundaries*) que no se ven en la muestra irradiada con N. Estos poros y protuberancias aparecen a fluencias de He del orden de $\sim 10^{19} \text{ m}^{-2}$ (40).

Figura 1.4: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de una muestra de W expuesta a 1600 pulsos de (a) haz de He y (b) haz de N (40) en la instalación RHEPP.

Resultados similares se han obtenido al irradiar W con He a alta energía (keV-MeV) y alto flujo ($\sim 10^{25} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) en un dispositivo Plasma Foco (PF) (44). En este caso la irradiación del W con un solo pulso (10^{18} m^{-2}) produce grietas, con una anchura de unos cuantos micrómetros (1-4 μm), en la superficie de la muestra. El aumento del número de pulsos (5 y 10) favorece el desarrollo una red de grietas en la superficie del W.

La conclusión de estos experimentos es que la fluencia umbral de daño para muestras expuestas a efectos sinérgicos (combinación de cargas térmicas y daño atomístico) es de $\sim 10^{18}$ - 10^{19} m^{-2} , lo que es dos órdenes de magnitud menor que el reportado para muestras irradiadas con He de forma continua (10^{21} - 10^{24} m^{-2}) (45–47).

Una fluencia umbral de daño del orden de $\sim 10^{19} \text{ m}^{-2}$ se alcanzaría en HiPER Demo tan solo unos cuantos segundos después del inicio de operación. Por lo que estos resultados ponen de manifiesto que el uso del W de grano grueso como PFM en reactores ICF operados en configuración de blanco directo a una alta tasa de repetición debe ser descartado.

La situación es incluso peor si se tiene en cuenta que en condiciones de operación real el PFM en los reactores ICF en configuración de blanco directo está sometido a la irradiación simultanea de He e H. Si bien es cierto, que hasta donde sabemos a día de hoy, no se han realizado experimentos para estudiar los efectos sinérgicos que se producen cuando el W es irradiado simultáneamente con He e H bajo las condiciones de operación de reactores ICF en configuración de blanco directo, estudios preliminares apuntan a que la presencia del He

podría favorecer la retención del H. Este hecho implicaría que la irradiación simultánea produciría un corrimiento hacia fluencias menores en la fluencia umbral de daño reportada para aquellas muestras irradiadas solo con He. Los estudios que soportan esta hipótesis, están basados tanto en simulaciones computacionales llevadas a cabo mediante diversos métodos como primeros principios, DFT (del inglés: *Density functional theory*) o dinámica molecular, MD (del inglés: *Molecular dynamics*) (48–51), como en datos experimentales que evidencian una mayor retención de H en muestras de W irradiadas en modo pulsado ($\tau \sim 30$ ms) con un alto flujo ($2 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) de iones de alta energía (25 keV) de haces mixtos (90% H y 10% He) hasta fluencias del orden de 10^{22} - 10^{24} m^{-2} que en aquellas irradiadas con un haz simple de He (52).

La conclusión principal de estos estudios es que el uso del W de grano grueso como PFM en ICF en configuración de blanco directo debe ser descartado. Por lo tanto, si se quiere hacer que estos reactores sean una realidad hay que buscar materiales alternativos que sean capaces de operar de manera satisfactoria.

Una de las alternativas propuestas al uso de W de grano grueso es el de materiales nanoestructurados. En general, es bien conocido que bajo determinadas condiciones los materiales nanoestructurados presentan una mayor resistencia a la irradiación que los materiales monocristalinos y de grano grueso (53).

El aumento en la resistencia a radiación de los materiales nanoestructurados se debe a la gran densidad de GBs que bajo determinadas circunstancias favorecen la aniquilación de átomos autointersticiales, SIAs (del inglés: *Self interstitial atom*) y vacantes (Vs), promoviendo el comportamiento autosanante (recuperación espontánea de la estructura no irradiada por recombinación de Vs y SIAs, aniquilación de estos defectos en superficies o GBs) (54–56)). Sin embargo, el comportamiento autosanante en materiales nanoestructurados solo ocurre bajo ciertas circunstancias, que están principalmente relacionadas tanto con las propiedades del material (tamaño de grano y configuración/arquitectura de los GBs así como densidad de las mismas) como con las condiciones de irradiación (fluencia, temperatura).

La respuesta a la radiación de los materiales nanoestructurados fue descrita por Beyerlein *et al.* (57) para el oro (Au) basándose en un modelo de tres regímenes dependientes de la temperatura. En el régimen de bajas temperaturas, en el que las Vs son inmóviles, el daño observado en el Au nanoestructurado es mayor que en el Au de grano grueso, lo que se debe a la gran movilidad de los SIAs, que en su rápido movimiento por el volumen hacia los GBs

dejan tras de sí Vs (inmóviles) en el interior del grano. A temperaturas intermedias, a las que las Vs son aún inmóviles, se produce una pequeña aniquilación de pares de Frenkel (par SIA-V), debido a la emisión de algunos SIAs desde los GBs. Finalmente, a altas temperaturas, a las que las Vs son móviles, se produce una reducción efectiva de los pares de Frenkel, debido a que las Vs móviles se dirigen a los GBs donde se encuentran con los SIAs recombinándose con ellos. La evolución de los defectos y el umbral de temperatura para pasar de un régimen a otro en este modelo dependen, tanto de la composición del material como, de su microestructura.

En el caso de los PFM, no solo es importante el conocimiento de la influencia de los GBs en el comportamiento de las Vs y SIAs, si no también cuál es su influencia en el comportamiento de las especies ligeras (isótopos de H y He). Por ello, la influencia de los GBs en el comportamiento de estas especies ha sido estudiado por diversos autores, tanto mediante simulaciones multiescala (DFT, MD, OKMC (del inglés: *Object kinetic Monte Carlo*)) como experimentalmente. Sin embargo, no hay consenso en los datos reportados, especialmente en el caso del H. Así, algunos autores reportan que los GBs se comportan como canales preferenciales para la difusión del H hacia el exterior de la muestra, mientras que otros reportan que el H que alcance el GB queda atrapado en él. En el caso del He, la mayor parte de los autores reportan que el He que alcanza el GB queda atrapado en él. Aunque González *et al.* (58) basándose en simulaciones DFT, afirma que probablemente el He pueda difundir a lo largo de los GBs si estos han sido deformados por la irradiación. En parte, tal disparidad de datos podría explicarse teniendo en cuenta que las diferencias en la arquitectura de los GBs estudiados y en las temperaturas a las que se ha llevado a cabo el estudio. No obstante, para concluir si el W nanoestructurado es una alternativa real al W de grano grueso como PFM son necesarios más estudios.

Otro de los aspectos, tan importante para el desarrollo de materiales como su diseño, es disponer de instalaciones experimentales que permitan caracterizar las propiedades de los materiales diseñados. Una de las grandes dificultades en el desarrollo de los PFM para ICF en configuración de blanco directo es la falta de instalaciones experimentales en las que las capacidades de estos materiales puedan probarse bajo las condiciones reales de operación, descritas en el apartado anterior, o en condiciones similares a las mismas. De hecho, hasta la fecha no hay ninguna instalación experimental que sea capaz de recrear las condiciones reales de trabajo a la que van a ser sometidos estos materiales en reactores ICF operando en configuración de blanco directo.

Hasta el momento, tal y como se ha mencionado anteriormente, los experimentos más significativos que se han llevado a cabo para el estudio de la respuesta de los PFM en condiciones “similares” a aquellas que tienen lugar en ICF en configuración de blanco directo, son los realizados en la instalación de iones RHEPP (40), y en PFs de alta energía distribuidos a lo largo del mundo (59–63). En RHEPP las muestras se podían irradiar en modo pulsado (más de 1000 pulsos) con iones de alta energía (500 keV–900 keV) a fluencias de energía de hasta $8 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, con pulsos de duración $\sim 100 \text{ ns}$ y tasas de repetición cercanas a 0.1 Hz. Los PFs producen pulsos ($\tau \sim 100 \text{ ns}$), de iones de alta energía (que van desde keV a MeV) (64) a altos flujos (10^{22} - $10^{25} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Pero, RHEPP ha sido desmantelada y el uso de instalaciones de PF para estudiar los efectos de la irradiación en materiales no es trivial, porque para eso es necesario tener un control preciso y reproducible de las condiciones de irradiación, lo que es difícil de lograr en este tipo de instalaciones.

En esta tesis se va a fabricar W nanoestructurado para estudiar la influencia de los GBs en el comportamiento del daño generado por irradiación (pares de Frenkel y comportamiento del H). Así mismo, se van a estudiar las capacidades de los dispositivos PF para reproducir las condiciones de irradiación a las que estarían sometidos los PFM bajo condiciones de operación de los reactores de fusión inercial.

1.2 Objetivos de la tesis

El objetivo principal de esta tesis es contribuir al desarrollo de materiales con propiedades mejoradas para trabajar en los ambientes hostiles que se esperan en los reactores de fusión nuclear. En particular, en esta tesis se va a estudiar el comportamiento del W nanoestructurado (NW) como material para la primera pared en los reactores de ICF. Para ello, se fabricarán recubrimientos de NW por la técnica de pulverización catódica y se analizará la influencia de los GBs en el comportamiento del daño producido por la irradiación en modo continuo (pares de Frenkel e H) comparando los resultados obtenidos en muestras nanoestructuradas con aquellos obtenidos para muestras de grano grueso.

Posteriormente, se analizarán los efectos que la irradiación en pulsado tiene sobre este tipo de muestras y se estudiarán las capacidades de un PF para recrear las condiciones de irradiación de los materiales de primera pared en un reactor ICF en configuración de blanco directo. Para ello, se expondrán muestras de W comercial y de NW a descargas de plasma generadas en PFs y posteriormente se analizarán las modificaciones superficiales sufridas por las muestras. Además, se tratará de profundizar en la comprensión de los fenómenos que tienen en lugar

en los PFs, relacionándolos con variables físicas que son indicadores del daño producido por irradiación en materiales.

Los objetivos específicos de esta tesis son:

- Fabricar muestras de W nanoestructurado (NW) mediante la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón en corriente continua (*DC magnetron sputtering*), optimizando las condiciones de crecimiento para obtener películas con la microestructura y el grosor deseados. Es importante mencionar que la fabricación de estos recubrimientos se va a realizar a temperatura ambiente de cara a facilitar el escalado industrial del proceso, tal y como sería requerido en la fabricación de materiales de primera pared.
- Estudio de la adhesión del recubrimiento NW sobre acero.
- Estudio del comportamiento del daño generado por irradiación y del H en el W en función de la morfología del W (densidad de GBs) y de las condiciones de irradiación.
- Estudio del comportamiento del daño generado por irradiación y del H en el W en función de la morfología del W (densidad de GBs) y de la temperatura.
- Diseño y montaje de un equipo experimental que permita obtener la permeabilidad de recubrimientos finos depositados sobre sustratos de distintos materiales.
- Estudio del comportamiento del H en el interior de GBs
- Estudio del daño superficial producido en muestras de W comercial y de NW por descargas de plasma generadas en PF de pequeño tamaño (PF-400J): estudios de los efectos sinérgicos de la radiación.
- Refinamiento del cálculo del flujo calorífico y del factor de flujo calorífico (F_{HF}) de las descargas de plasma generadas en el PF-400J.
- Análisis de la reproducibilidad del flujo calorífico y del F_{HF} de las descargas de plasma generadas en los dispositivos PF.

1.3 Estructura de la tesis

El capítulo 2 describe las principales técnicas experimentales que han sido empleadas en la realización de esta tesis: Pulverización catódica (sección 2.1), microscopía

electrónica (sección 2.2), difracción de rayos X (sección 2.3), ensayos de adhesión (sección 2.4), implantación iónica (sección 2.5), análisis mediante técnicas de haces de iones (sección 2.6), ensayos de permeación gaseosa (sección 2.7) e irradiación en modo pulsado empleando PFs (sección 2.8).

El capítulo 3 describe el proceso de diseño y de montaje de un equipo experimental dedicado a la realización de medidas de permeación gaseosa a través de sólidos.

En el capítulo 4 se recogen todos los resultados obtenidos en la tesis:

- En la sección 4.1 se presenta la optimización del proceso de depósito por pulverización catódica para la fabricación de recubrimientos de NW, así como los resultados del estudio de la influencia del espesor de los recubrimientos y del sustrato seleccionado en su morfología, microestructura, estado tensional y propiedades mecánicas.
- En la sección 4.2 se presentan los resultados de los estudios de la adhesión del NW depositado a temperatura ambiente a sustratos de acero. En él se estudia la dependencia de la adhesión en el acabado superficial del sustrato y la eficiencia del uso de intercaras metálicas en la mejora de la adhesión.
- En la sección 4.3 se aborda el estudio del W bajo irradiación en modo continuo. En particular, en la sección 4.3.4 el estudio se centra en el papel que juegan los GBs en la distribución y densidad de Vs generadas por irradiación y en su influencia en el comportamiento del H. Estos estudios, basados en datos experimentales y de simulaciones computacionales, se van a hacer en función de las condiciones de irradiación (haces simples, dobles, irradiaciones secuenciales y simultaneas con doble haz).
- En la sección 4.3.5 se presentan los estudios, basados en datos experimentales y en simulaciones computacionales sobre la influencia de los GBs y de la temperatura en la densidad de vacantes y en el comportamiento del H en muestras de W irradiadas en modo continuo secuencialmente con doble haz.
- En la sección 4.4 se estudia el comportamiento del H en el interior del GBs para muestras vírgenes y para aquellas que han sido previamente dañadas mediante irradiación.

- En la sección 4.5 se presentan los resultados del estudio del comportamiento del W al ser expuesto a descargas de plasma en un PF de 400 J de energía almacenada (PF-400J), irradiación en pulsado, mostrándose las modificaciones superficiales experimentadas por muestras de W comercial (CGW) y de NW. Además, en este capítulo, se propone un nuevo modelo para la estimación del flujo calorífico que las descargas de plasma del PF-400J depositan sobre las muestras en función de la distancia respecto al ánodo y de la distancia radial al eje del mismo. Por último, se realiza un estudio acerca reproducibilidad de las descargas de plasma generadas por los PF.

2. Técnicas experimentales empleadas

2.1 Pulverización catódica

La pulverización catódica es una técnica de depósito físico de vapor (en inglés PVD: *Physical Vapour Deposition*) empleada para la fabricación de láminas delgadas, debido principalmente a su excelente reproducibilidad y control de la tasa de crecimiento. La pulverización catódica, es una técnica empleada a escala industrial para la fabricación de herramientas de corte, paneles termosolares o pantallas táctiles, y que también podría ser empleada en un futuro para la fabricación de materiales de primera pared de forma sistematizada.

En el proceso de pulverización catódica asistida por magnetrón en corriente continua, que se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1, tras extraer de la cámara el aire atmosférico hasta alcanzar condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-8}$ mbar), se llena la cámara de un gas, típicamente argón (Ar), hasta una presión en torno a los 10^{-2} mbar. Posteriormente se aplica una tensión negativa al cátodo del magnetrón, por lo que se establece una diferencia de potencial entre la carcasa del magnetrón que se encuentra conectada a tierra, y el disco de fijación que se encuentra en contacto eléctrico con el cátodo. Como consecuencia de dicha diferencia de potencial se produce la ruptura dieléctrica del Ar existente en el pequeño hueco de menos de 1 mm existente entre la carcasa y el disco de fijación. Los electrones que se forman en dicha región quedan confinados en torno a las líneas de campo magnético producidas por los imanes del magnetrón, por lo que se desplazan siguiendo una trayectoria en torno a dichas líneas, produciendo la ionización del Ar presente en toda la región frente al blanco. De este modo, mientras se mantiene la tensión negativa en el cátodo, se consigue confinar frente al blanco un plasma formado por electrones y por cationes de Ar, típicamente Ar^+ y Ar^{2+} . Debido al potencial negativo aplicado en el cátodo, los cationes de Ar son atraídos eléctricamente por el cátodo, produciéndose así el bombardeo iónico del blanco. Si la energía de los cationes del plasma incidentes sobre el blanco supera un cierto umbral, denominado *sputtering threshold energy*, característico del material a pulverizar, los cationes son capaces de arrancar átomos del blanco al impactar contra él. Esto es debido a un intercambio de momento cinético entre los cationes incidentes y los átomos del blanco que pueden llegar a adquirir energías del orden de los 100 eV.

Una vez eyectados del blanco, los átomos se desplazan hasta impactar contra un sustrato que se ubica frente al magnetrón, depositándose sobre él, o hasta colisionar contra una molécula de gas en su camino perdiendo así parte de su energía inicial. Por ello la energía con la que los

átomos pulverizados alcanzan el sustrato se puede controlar (i) o bien regulando la energía inicial de los iones del plasma que impactan sobre el cátodo variando la diferencia de potencial aplicada al cátodo, (ii) o bien variando la presión de gas en la cámara, (iii) o bien modificando la distancia entre el cátodo y el sustrato.

Figura 2.1: (a) Esquema de funcionamiento del magnetrón instalado en el sistema de pulverización catódica empleado en esta tesis cuyo funcionamiento esquemático se muestra en (b).

En el proceso de pulverización catódica es muy importante tener un gran control de los parámetros de trabajo ya que las propiedades de la capa depositada son muy sensibles a éstos. Por ejemplo, distancias grandes cátodo-sustrato o altas presiones de gas hacen que los átomos pulverizados pierdan mucha energía en su recorrido hacia el sustrato y lleguen hasta éste prácticamente termalizados, lo que conduce a una pobre adhesión del recubrimiento con su sustrato.

El crecimiento de láminas delgadas de wolframio (W) por pulverización catódica en este trabajo se realiza en un equipo construido durante esta tesis en colaboración con Nano4Energy. Una foto de dicho equipo se muestra en la Figura 2.2. Como puede observarse, dicho equipo dispone de una puerta abatible que permite el montaje de sustratos en su interior. Además, la cámara de vacío cuenta con 4 entradas de tamaño DN63KF. En una de ellas se instala el sistema de bombeo que permite reducir la presión del sistema hasta valores de 10^{-8} mbar. En dos de las entradas se montan dos magnetrones idénticos, lo cual aporta al equipo la capacidad de realizar recubrimientos de tipo sándwich alternando capas de distintos materiales. Finalmente, la última entrada es empleada para el montaje del portamuestras sobre el que se montan los sustratos que han de ser recubiertos. Este portamuestras está conectado a un manipulador manual, lo que permite girar el portamuestras 360° pudiendo así ser expuesto al magnetrón que se desea, y pudiendo también seleccionar distintos ángulos entre los magnetrones y el portamuestras. Además, la cámara tiene una entrada de tamaño

DN40KF, con un conector en cruz sobre el que se monta un medidor de presión, y dos válvulas de aguja cuya función será la de regular el flujo de entrada de distintos gases a la cámara.

Figura 2.2: Fotografía (a) y diseño 3D (b) del sistema de pulverización catódica empleado en el desarrollo de esta tesis. El diseño 3D (b) fue realizado por Alfonso Uruburu en el marco de su Trabajo de fin de máster.

2.2 Microscopía electrónica

Los principios de los microscopios electrónicos son los mismos que los de la microscopía óptica con la salvedad de que en microscopía electrónica la sonda empleada son electrones en lugar de rayos de luz. Para poder aprovechar el fenómeno ondulatorio de los electrones es necesario que estos sean acelerados. En su interacción con la muestra, parte de esos electrones son transmitidos, parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger o rayos X entre otros. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra, como por ejemplo su morfología, composición, estructura cristalina o estructura electrónica.

El haz de electrones empleado como sonda es generado habitualmente en un cañón de electrones consistente en un filamento que actúa como cátodo cuya temperatura aumenta al hacerse pasar por él una corriente, produciéndose de este modo la emisión de electrones. El filamento está habitualmente fabricado con W por ser el metal con mayor punto de fusión y menor presión de vapor. Los electrones generados en el filamento son acelerados hacia un ánodo cargado positivamente respecto al filamento. El ánodo tiene forma circular con un orificio central para permitir el paso de los electrones y está situado en la entrada de una columna que los dirige hacia la muestra.

También existen otras fuentes de emisión de electrones entre las que se encuentran los filamentos de hexaboruro de lantano o la emisión de campo. En los cañones de electrones de emisión de campo, FEG (del inglés: *Field emission gun*), los electrones se liberan de un cristal de W por medio de un campo eléctrico externo, sin necesidad de calentar el cátodo por lo que también es denominada emisión por cátodo frío. La principal ventaja de la técnica de emisión de campo es que con ella se genera un haz de un diámetro muy pequeño por lo que se consiguen imágenes de una gran resolución. Además, la emisión de electrones es unas 1000 veces mayor que con los filamentos de emisión termoiónica por lo que se consigue una gran profundidad de campo (65).

En la columna se encuentran dispuestas en serie al menos dos lentes magnéticas cuya disposición es distinta en microscopios electrónicos de barrido, SEM (del inglés: *Scanning electron microscope*) y en microscopios electrónicos de transmisión, TEM (del inglés: *Transmission electron microscope*) (Figura 2.3). La misión de las lentes es, con ayuda de los diafragmas situados por debajo de ambas, reducir el tamaño del haz entre 20 y 100 veces para poder explorar la muestra con un haz lo más fino posible, y producir una imagen aumentada de la muestra.

Figura 2.3: Principio de funcionamiento de: un microscopio óptico (a), un microscopio electrónico de transmisión (b) y un microscopio electrónico de barrido (c)

Tanto el cañón de electrones como la columna deben estar en condiciones de alto vacío, estando la presión en torno a los 10^{-6} mbar por lo que las muestras deben ser capaces de soportar presiones en ese rango. Estas condiciones son necesarias para evitar el quemado del filamento emisor, así como para evitar que los electrones en su camino a lo largo de la columna choquen con átomos de aire, lo cual o bien impediría su llegada a la muestra, o bien disminuiría notablemente la resolución de la imagen. Además, si existiera aire dentro del sistema, sería

prácticamente imposible generar y mantener un haz de electrones debido a las grandes inestabilidades que surgirían.

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el caso de los microscopios electrónicos de barrido (SEM), cuyo principal uso es la caracterización topográfica de las muestras, los electrones deben poseer una energía superior a 100 eV e inferior a 50 keV para conseguir que interaccionen principalmente con átomos superficiales de la muestra.

La base de esta técnica radica en las dos formas principales de interacción de los electrones con los átomos de la muestra. La primera de ellas es la emisión de electrones secundarios de baja energía, procedentes de choques inelásticos de los electrones del haz con los átomos de la muestra. Por otra parte, aparecen también electrones retrodispersados más energéticos, procedentes de dispersiones elásticas. El aspecto clave es la dependencia de la intensidad de ambas emisiones con el ángulo de incidencia del haz de electrones, es decir con la topografía de la muestra. Para aprovechar este hecho, se focaliza el haz sobre la muestra y se realiza un barrido siguiendo trayectorias en líneas paralelas. Los electrones secundarios y retrodispersados emitidos son recogidos por dos detectores (Figura 2.4) cuya señal es amplificada para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, hacen variar el brillo dependiendo de la posición correspondiente. Estas variaciones de brillo son recogidas en un monitor.

Figura 2.4: Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM) típico. Imagen cortesía de Iowa State University

También es posible que el haz incidente arranque electrones de capas internas de los átomos, emitiendo la muestra rayos X característicos de cada elemento que pueden servir para identificar y cuantificar (con baja resolución) la composición química elemental de la muestra. A esta técnica se le denomina EDX (del inglés: *Energy dispersive X-ray analysis*).

La disposición de las lentes en este tipo de microscopio se puede observar en la Figura 2.4 donde se ve que todas las lentes se sitúan en serie delante de la muestra con el objetivo de reducir el tamaño del haz tanto como sea posible aumentando así la resolución de la imagen. La más próxima al cañón de electrones (que habitualmente es doble) se denomina lente condensadora y la más alejada lente objetivo.

En la preparación de muestras para ser caracterizadas en un microscopio electrónico de barrido hay que tener en cuenta que éstas deben ser opacas a los electrones por lo que deben tener un cierto grosor mínimo. Además, en aquellas muestras que no son buenas conductoras se debe evitar que las muestras adquieran una carga neta durante la caracterización. Por ello, en los casos en que se requiere caracterizar muestras no conductoras, previamente a la caracterización se les recubre con una fina película metálica, habitualmente de Au. También hay que eliminar de la superficie de la muestra el agua u otros materiales que puedan estar presentes y que sean susceptibles de vaporizarse mientras se encuentren sometidos a alto vacío y expuestos al haz de electrones.

Habitualmente un SEM dispone de varios sistemas de detección, por lo que es posible diferenciar los electrones en función de su energía, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra y alta resolución, mientras que con los electrones retrodispersados se revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste, ya que la intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra.

Una técnica comúnmente empleada con los SEM para la caracterización de ciertas muestras es la obtención de imágenes de sección transversal que sirven de complemento a las imágenes de vista superior para obtener información acerca de la estructura transversal de materiales granulares, multicapas, materiales fibrosos y polvos.

Durante la realización de este trabajo se han empleado tres equipos de microscopía electrónica. La selección de los mismos se ha hecho en función del tipo de observación y del objetivo del estudio. El primero de ellos, situado en el Centro Nacional de Microscopía

Electrónica (CNME), es un SEM modelo JEOL JSM 6335F (Figura 2.5), que cuenta con un cañón de electrones de cátodo frío de emisión de campo (FEG) y un detector de electrones secundarios, y ha sido utilizado en colaboración con la Doctora Gómez de Castro y el Dr. Del Rio. Más detalles de este equipo pueden ser consultados en el sitio web del CNME (<https://cnme.es/>). También ha sido utilizado, en colaboración con la Dra. Tejado y el Prof. Pastor, el equipo situado en el departamento de Ciencia de los Materiales de la ETSI de Caminos, Canales y Puertos de la UPM que es un microscopio electrónico de barrido AURIGA SMT 3981 de Carl Zeiss, que cuenta con un cañón de electrones de cátodo de frío de emisión de campo (FIB-FESEM). Además, también ha sido empleado en colaboración con el Dr. Monclús y con J. A. Santiago el equipo situado en el Instituto Madrileño De Estudios Avanzados (IMDEA Materiales) que es un microscopio FEI-SEM Helios Nanolab 600i Dual beam.

Figura 2.5: Vista del FEGSEM del CNME empleado para la caracterización de muestras durante el transcurso de esta tesis.

2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión, (TEM) es una técnica utilizada para analizar la morfología, estructura cristalográfica, e incluso la composición de un material. Tiene mayor resolución espacial que el SEM y cuando es empleado en la configuración de alta resolución (HRTEM) permite el análisis de características a escala atómica.

El TEM emplea la transmisión y dispersión de los electrones para formar imágenes directas de la estructura de secciones muy delgadas de material que pueden llegar a alcanzar un millón de aumentos. Además, un TEM puede aprovechar la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina mediante patrones de difracción orientada de electrones, y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de

la muestra. Así, para poder obtener una imagen, el haz de electrones debe ser capaz de atravesar el espesor de la muestra por lo que debe poseer energías comprendidas entre 60 keV y 350 keV.

Además, debido al poco poder de penetración de los electrones, para que se produzca su transmisión a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imagen se puede obtener por lo que la preparación de las muestras para ser caracterizadas por TEM es tediosa.

El TEM emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra en una placa fotográfica que se coloca detrás del objeto a visualizar o bien en un ordenador.

Teniendo en cuenta su comportamiento ondulatorio, los electrones al atravesar la muestra pueden sufrir variaciones en la amplitud de su longitud de onda, y variaciones en la fase de la onda. Ambos efectos dan lugar al contraste de la imagen, definido como la diferencia en intensidad entre dos zonas adyacentes. Así, con un TEM podemos establecer dos tipos de contraste: el contraste de amplitud y el contraste de fase.

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas el haz transmitido directamente a través de la muestra sin sufrir dispersiones o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la muestra. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y su orientación. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas.

Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones. Como se ha señalado anteriormente los electrones, en su comportamiento ondulatorio, pueden ser difractados al atravesar una muestra cristalina dando lugar a un patrón de difracción que es un diagrama de puntos que contiene información acerca de la estructura

cristalina de ésta. El indexado posterior de los patrones de difracción asocia cada punto con un plano cristalino (hkl) y a partir de ahí se puede deducir la orientación del cristal.

La distribución de las lentes magnéticas en un TEM típico se puede observar en la Figura 2.6 en la que se observa que a diferencia de los SEM, en un TEM no solo existen lentes antes de la muestra para dirigir, enfocar y disminuir el tamaño del haz (lente condensadora) sino que también se encuentran después de ésta con el objetivo de obtener una imagen ampliificada.

Figura 2.6: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) típico (66).

Las medidas de microscopía electrónica llevadas a cabo en el marco de esta tesis se han realizado en colaboración con el Dr. Del Rio. El microscopio TEM empleado está situado en el CNME, y es un modelo JEOL JEM 2000FX que cuenta con un cañón de electrones termoiónico de LaB₆.

Para los estudios realizados mediante TEM las muestras de NW con un grosor aproximado de unos 30 nm fueron depositadas sobre sustratos de NaCl que posteriormente fueron disueltos por inmersión en una disolución acuosa.

2.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, XRD (del inglés: *X ray diffraction*) es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con la distribución atómica de un material. El hecho de que la longitud de onda característica de los rayos X (0.5-2.5 Å) sea del mismo orden de magnitud que las distancias típicas interatómicas en sólidos, hace que esta técnica sea muy sensible a las posiciones atómicas y por lo tanto aporta una gran información sobre la estructura cristalina del material estudiado.

La técnica de XRD se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia, en la cual se mantiene la longitud de onda de la radiación, y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse en base a la ley de Bragg (ecuación 2-1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2-1$$

donde n es el orden de la reflexión, λ la longitud de onda de los rayos-X empleados y $2d\sin\theta$ la diferencia de camino óptico entre dos planos de átomos separados una distancia d llamada distancia interplanar (Figura 2.7).

Figura 2.7: Esquema en el que se muestra el fenómeno de interferencia constructiva que da lugar a la ley de Bragg

En nuestro caso la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras se lleva a cabo a partir de un barrido en θ - 2θ . En un barrido θ - 2θ (Figura 2.8) se varía el ángulo θ formado entre la dirección de incidencia del haz y la de la superficie de la muestra a base de rotar el portamuestras, y para cada nuevo ángulo θ se ajusta la posición del detector de forma que se encuentre sobre la recta de dirección 2θ respecto al haz incidente.

Figura 2.8: Esquema del movimiento de barrido angular θ - 2θ realizado por un difractómetro

De esta manera se recogen en el detector los rayos X dispersados por la red cristalina de la muestra para cada ángulo θ seleccionado, obteniendo mayor intensidad de rayos X para los ángulos que satisfagan la mencionada ley de Bragg. En dicha expresión, conocida la longitud de onda de la radiación X empleada y los ángulos para los que se produce difracción, se pueden obtener las distancias interplanares d de los planos de red que están presentes en el material. A partir de la distancia interplanar y gracias a las expresiones de la Tabla 2-1 es sencillo obtener los índices de Miller $\{hkl\}$ de los planos existentes en la muestra. En el caso de un policristal se observan diferentes planos de red paralelos a la superficie de la muestra, que van a dar lugar a varios picos de difracción mientras que, en un monocristal, solo hay un conjunto de planos paralelos a la superficie de la muestra que son los que van a dar lugar a los picos de difracción.

TIPO DE RED CRISTALINA	$\frac{1}{d^2} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$
Cúbica	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrómica	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínica	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
Triclínica	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)]$

Tabla 2-1: Relación de la distancia interplanar (d) con los parámetros de la celda unidad ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) y con los índices de Miller (hkl) de una cierta familia de planos para distintas redes cristalinas

La caracterización estructural de las muestras empleadas en esta tesis fue llevada a cabo por XRD en geometría de Bragg-Brentano. Para ello se empleó en colaboración con el Dr. Fernández-Martínez un difractómetro de cuatro ciclos con una fuente de radiación K_{α} de cobre de la marca Philips X-Pert situado en el Instituto de Microelectrónica (IMM/CSIC) (Figura 2.9).

Figura 2.9: Imagen del difractómetro de rayos X situado en el IMM/CSIC

2.4 Ensayos de adhesión

La adhesión interfacial desempeña un papel crucial en la estabilidad estructural, el rendimiento y la fiabilidad de superficies recubiertas. Una alta fuerza de adhesión interfacial puede evitar la delaminación de los recubrimientos cuando se exponen a tensiones externas. Para la caracterización de la adhesión entre los recubrimientos de NW y los sustratos, en esta tesis se han empleado el ensayo Daimler-Benz Rockwell-C y el ensayo de nano-rayado.

2.4.1 Ensayo Daimler-Benz Rockwell-C

El ensayo de adhesión Daimler-Benz Rockwell-C es un método desarrollado por la Unión de Ingenieros Alemanes (VDI: del alemán *Verein Deutscher Ingenieure*) para la caracterización cualitativa de la adhesión de recubrimientos (67). Se trata de un ensayo destructivo en el que la indentación se realiza acorde al ASTM standard E18-8b (68) para los ensayos de dureza Rockwell-C. En dicho ensayo, un indentador cónico de diamante penetra en la superficie de un recubrimiento mediante la aplicación de una carga de 150 kgf, induciendo la deformación plástica del sustrato y la fractura del recubrimiento. Como es habitual en los ensayos de indentación, se debe cumplir la regla del 10%, por lo que la profundidad de penetración no

debe superar el 10% del espesor del recubrimiento. La geometría del contacto, junto con la intensa transferencia de carga entre el recubrimiento y el sustrato inducen una elevada tensión de cizalla en la intercara.

Tras la indentación el recubrimiento ha de ser evaluado adecuadamente por medio de un microscopio óptico siguiendo las indicaciones recomendadas por la VDI en el VDI Guideline 3198 (67). La huella de indentación ha de ser categorizada en una de las seis clases que se recogen en el VDI Guideline 3198 (Figura 2.10). La clase HF1 se caracteriza por una pequeña cantidad de grietas en el recubrimiento alrededor de la huella de indentación, mientras que la clase HF2 muestra una mayor densidad de grietas. En la clase HF3 se observan pequeñas zonas del recubrimiento delaminadas. En la clase HF4 la extensión de las zonas delaminadas aumenta sin llegar a sobrepasar la zona en la que aparecen grietas. En la clase HF5 se observa una alta densidad de grietas y aparecen zonas delaminadas más allá de la región agrietada. Por último, en la clase HF6 prácticamente toda la región alrededor de la huella de indentación se encuentra delaminada. Los recubrimientos bien adheridos (HF1 a HF4), son capaces de soportar las tensiones de cizalla en la intercara y en ellos no aparece una gran delaminación circunferencial en torno a la huella. Los recubrimientos con huellas tipo HF5 o HF6 tienen una adhesión pobre con el sustrato.

Figura 2.10: Clasificación de los modos de fallo de acuerdo con el VDI Guideline 3198 para el ensayo Daimler-Benz Rockwell C

Los ensayos Daimler-Benz Rockwell-C llevados a cabo en esta tesis se realizaron en un durómetro de columna Hoytom 1003 A en el laboratorio de Siderurgia de la ETSII de la UPM.

2.4.2 Ensayo de nano-rayado:

Mediante la determinación de una carga crítica (L_c) a la cual un recubrimiento se delamina del sustrato, se puede realizar una evaluación cualitativa de la adhesión de recubrimiento-sustrato. El método generalmente aceptado y más ampliamente utilizado durante muchos años para evaluar la adhesión al sustrato de recubrimientos de alta dureza fabricados por PVD es el ensayo de rayado (69–73), en el cual una punta de diamante de forma típicamente semiesférica se desliza lateralmente sobre el recubrimiento aplicando de forma controlada una carga perpendicular a la superficie hasta que se produce un fallo adhesivo bien definido en la intercara recubrimiento-sustrato (Figura 2.11).

Figura 2.11: Esquema del funcionamiento del ensayo de nanorayado para el estudio de la adhesión entre recubrimientos y sustratos

El ensayo de rayado más utilizado para estudiar la fuerza de adhesión entre un recubrimiento y su sustrato es el ensayo de rayado con carga progresiva. Antes de comenzar el ensayo propiamente dicho se aplica una baja carga en la punta para escanear la superficie a ensayar. El objetivo de esta fase inicial es la estimación de la rugosidad de la superficie y/o la compensación de la inclinación de la muestra. Posteriormente, una carga creciente se aplica gradualmente a la punta en movimiento. En los primeros momentos, la superficie únicamente sufre deformación elástica, sin ningún patrón de deformación superficial residual. Al aumentar la carga, el recubrimiento comienza a deformarse plásticamente y aparece una huella residual en la superficie. El aumento adicional de la carga normal aplicada da como resultado la creación de pequeñas grietas en el interior y en los bordes de la huella, seguido de un agrietamiento más pronunciado y finalmente de la delaminación completa del recubrimiento.

Los inicios de los fallos, que aparecen regularmente a lo largo de la huella, representan las cargas críticas (L_c) las cuales pueden considerarse como resultado cuantitativo del ensayo de rayado. Sin embargo, las diferentes L_c dependen no solo de la fuerza de adhesión sino también de varios aspectos intrínsecos como la velocidad de aumento de la carga de indentación, la velocidad de desplazamiento de la punta durante el rayado o la forma de la punta, y extrínsecos

inherentes al sistema recubrimiento-sustrato a ensayar, es decir, propiedades de los materiales de recubrimiento y sustrato. De esta forma este método proporciona una medida semicuantitativa de la adhesión del recubrimiento.

Usualmente, los ensayos de rayado se realizan aplicando cargas máximas en torno a los 100 N y empleando puntas con un radio de unas 100 μm , pero cuando se requiere explorar la respuesta de recubrimientos delgados como los empleados en esta tesis, es recomendable llevar a cabo ensayos de nano-rayado, en los que la carga aplicada no supera los 1000 mN, y el radio de la punta es de $\sim 10 \mu\text{m}$. Esta técnica permite investigar los modos de deformación y fractura de recubrimientos delgados, imposibles de obtener usando medidas de indentación estándar. La detección de cargas críticas L_c se lleva a cabo principalmente por observación de la huella residual después del ensayo mediante microscópica óptica, microscopía electrónica de barrido o microscopía de fuerzas atómicas. Además, hay tres técnicas de detección complementarias que se vuelven especialmente útiles en casos donde la huella residual en el recubrimiento es poco detectable mediante investigación microscópica, particularmente cuando se trata de recubrimientos transparentes.

- *Detección de cambios repentinos en la profundidad de penetración:* La profundidad instantánea de la punta es registrada durante el ensayo. Los cambios abruptos de profundidad son claros indicadores del astillado o delaminación del recubrimiento.
- *Detección del coeficiente de fricción:* El coeficiente de fricción, definido como el cociente entre la fricción y la carga normal aplicada, puede ser monitorizado durante el ensayo. El aumento gradual de la fricción está relacionado con una penetración gradual de la punta, mientras que los cambios bruscos están asociados con fracturas o fallos catastróficos. El coeficiente de fricción presenta también cambios ligeros durante el agrietamiento del recubrimiento.
- *Sonda de emisión acústica:* La liberación repentina de energía elástica da lugar a señales de emisión acústica. Cuando los recubrimientos se agrietan durante un ensayo de rayado, se genera una onda de choque. Éstas no tienen lugar únicamente durante los fallos totales o desprendimientos del recubrimiento, sino también en pequeños agrietamientos en la intercara del recubrimiento con el sustrato o en el interior del recubrimiento, que son difícilmente detectables mediante análisis microscópico.

En el desarrollo de esta tesis, la adhesión interfacial de las superficies recubiertas se llevó a cabo en colaboración con J. A. Santiago y los Drs. M. Monclús y J. Molina del IMDEA

Materiales con un triboindentador Hysitron TI 950 empleando una punta cónico-esférica de diamante con un radio de 10 μm . Los ensayos se realizaron en modo de carga progresiva hasta alcanzar una fuerza máxima de 400 mN y en ello se registró de forma simultánea la fuerza lateral y la profundidad de penetración.

2.5 Irradiación en modo continuo. Implantación iónica

La implantación iónica es un proceso por el cual átomos de un material pueden ser incorporados en otro sólido, cambiando o pudiendo cambiar las propiedades físicas de este último.

La técnica consiste en acelerar un haz de iones a una velocidad determinada y hacerlo incidir sobre una muestra. Dichos iones impactan contra la superficie de la muestra y penetran en ella perdiendo su energía de manera progresiva hasta que finalmente se detienen a una determinada profundidad.

La profundidad de penetración de los iones incidentes en el sólido depende fundamentalmente de su energía y de la composición y microestructura de la muestra. Esta dependencia se pone de manifiesto en el denominado poder de frenado que es una magnitud que indica la energía perdida por el ion incidente por unidad de distancia dentro de un determinado material. A la profundidad de penetración media de los iones incidentes dentro del sólido se le denomina rango de penetración.

El equipo necesario para llevar a cabo la implantación consta fundamentalmente de las siguientes partes:

- Una fuente de iones: En ella se forma un plasma con especies del elemento a implantar. La obtención del plasma depende del tipo de fuente empleada, existiendo fundamentalmente dos tipos: la fuente de gas o Duoplasmatrón, que ha sido empleada para la obtención de iones de H en la realización de este proyecto, y la fuente de pulverización catódica negativa que en nuestro caso ha sido empleada para la obtención de iones de C.
- Un analizador de masas: En este dispositivo magnético, se seleccionan o filtran los iones de interés por medio de la fuerza de *Lorentz* producida por un campo magnético, que modifica la trayectoria de las partículas cargadas en mayor o menor medida en función de su masa.

- Acelerador: Una vez seleccionados los iones del elemento de interés, es necesario acelerar el haz hasta la energía requerida para la implantación. Para ello, se dispone de aceleradores que son dispositivos que permiten acelerar partículas mediante la aplicación de campos eléctricos.
- Elementos focalizadores: Tales como lentes electrostáticas y cuadrupolos magnéticos que permiten focalizar el haz y guiarle hasta la muestra.
- Una cámara de tratamiento: Es la cámara donde se colocan las muestras que van a ser implantadas. Normalmente está provista de algún sistema de manipulación para orientar y mover las muestras con respecto al haz.

En esta tesis, la implantación de las muestras se realizó en un implantador de 200 kV del modelo DANFYSIK 1090, situado en el Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) (<https://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=3537>). Esta instalación posee un doble haz que se ha utilizado para realizar parte de las implantaciones realizadas en el marco de la tesis. También puede ser utilizada en configuración de haz simple, configuración que también se ha empleado en esta tesis. Las especies implantadas han sido C y/o H. La energía de implantación para el H ha sido 170 keV y para el C 665 keV. Estas energías han sido seleccionadas porque son las energías medias que se esperan para estos elementos en los futuros reactores ICF en configuración de blanco directo (23).

Las implantaciones se llevaron a cabo en colaboración con el Dr.F. Munnik en el marco de una colaboración internacional existente entre este centro y el Instituto de Fusión Nuclear Guillermo Velarde (IFN-GV) de la UPM financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad, MINECO (AIB2010DE-00358).

2.6 Análisis mediante técnicas de haces de iones

Las técnicas de análisis mediante haces de iones, IBA (del inglés: *Ion beam analysis*) permiten la caracterización de la composición elemental de la densidad superficial (en unidades de $10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$) y la estructura cristalina, esto último si se hacen en configuración de canalización, de la muestra. El acrónimo IBA engloba a todas aquellas técnicas que se basan en la interacción de un haz de partículas cargado de alta energía con el blanco de estudio o muestra. Dependiendo de la energía del haz incidente y de la interacción ion-materia (Figura 2.12), las técnicas IBA (74) se pueden clasificar en: RBS, NRA, ERDA, PIGE, PIXE entre otras.

Figura 2.12: Esquema en el que se presentan las principales técnicas de análisis mediante haces de iones (IBA)

En general, las técnicas IBA son no destructivas y presentan un gran potencial analítico a la hora de realizar caracterización de estructuras o de composición química elemental de materiales en zonas próximas a la superficie de la muestra siendo particularmente adecuadas para el estudio de láminas delgadas, recubrimientos y materiales implantados o tratados superficialmente.

Las técnicas IBA empleadas en esta tesis han sido: análisis mediante reacciones nucleares, NRA (del inglés: *Nuclear reaction analysis*), análisis mediante reacciones nucleares resonantes, RNRA (del inglés: *Resonant nuclear reaction analysis*) y la espectroscopía de partículas retrodispersadas, RBS (del inglés: *Rutherford backscattering*).

El equipo experimental necesario para llevar a cabo estas medidas es similar al anteriormente descrito empleado para la implantación de iones con la salvedad de que el voltaje que es necesario aplicar para acelerar los iones es ordenes de magnitud mayor que en el caso anterior. Otra diferencia importante es que en el caso de las técnicas IBA en la cámara de tratamiento deben encontrarse detectores capaces de detectar los productos de la interacción del ion incidente con los átomos de la muestra sujeta a estudio.

Las medidas llevadas a cabo en el marco de la presente tesis doctoral se realizaron en el Centro de haces de iones situado en el Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) (<https://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=3537>) que cuenta con varios aceleradores de partículas entre ellos uno del tipo Tandetrón de 3 MV de voltaje en terminal, en el que se realizaron las medidas de RBS y NRA y otro de ellos de tipo *Cockcroft-Walton* de 6 MV de tensión en terminal (Figura 2.13), en el que se realizaron las medidas de RNRA.

Figura 2.13: Vista del acelerador de iones modelo Cockcroft-Walton con un sistema de potencia Cockcroft-Walton empleado para estudiar la concentración de H en profundidad mediante RNR.A.

Las medidas se llevaron a cabo en colaboración con el Dr. Munnik en el marco de una colaboración internacional existente entre este centro y el Instituto de Fusión Nuclear “Guillermo Velarde” (IFN GV) de la UPM.

2.6.1 Espectroscopía de partículas retrodispersadas (RBS)

La espectroscopía de partículas retrodispersadas (RBS) es una técnica ampliamente usada para el análisis de sólidos en zonas próximas a su superficie.

En un análisis mediante RBS la muestra de interés es bombardeada con iones, generalmente de H o He, de energías comprendidas típicamente entre 0.5 MeV y 4 MeV. La energía de los iones retrodispersados es recogida y medida gracias a un detector, normalmente de estado sólido, situado a un ángulo cercano a 180° respecto a la dirección del haz incidente. Del análisis en energía de los iones retrodispersados se deduce la distribución en profundidad de los elementos con los cuales interaccionó el proyectil.

El RBS permite la determinación cuantitativa de la composición de un material y del perfil en profundidad de elementos de forma individual sin necesidad de usar estándares. Es por tanto una técnica de análisis cuantitativo que no requiere el uso de muestras de referencia, es no destructiva y presenta una buena resolución en profundidad, del orden de algunos nanómetros y una buena sensibilidad para materiales pesados, del orden de partes por millón.

La desventaja del RBS es la baja sensibilidad para detectar elementos ligeros, ya que la sección eficaz de dispersión elástica es proporcional al cuadrado del número atómico ($\sim Z^2$). Este hecho obliga habitualmente a combinar esta técnica con otras como NRA o ERDA (del inglés:

Elastic recoil detection analysis). Información más detallada sobre la técnica del RBS puede ser encontrada en (75).

Las medidas de RBS en esta tesis fueron realizadas utilizando un haz de protones a una energía de 1.2 MeV. Las partículas retrodispersadas han sido medidas con un detector de estado sólido situado a $\theta=170^\circ$.

2.6.2 Análisis mediante reacciones nucleares (NRA)

El análisis mediante reacciones nucleares (NRA) es una técnica empleada para la determinación cuantitativa de la composición elemental en profundidad de isótopos de elementos ligeros. En estos casos el NRA puede proporcionar información adicional que no está disponible con un análisis mediante RBS.

En un análisis mediante NRA se recogen en un detector los productos resultantes de una reacción nuclear que tiene lugar entre los iones del haz, generalmente protones, deuterio o partículas α , y los átomos del blanco. Dichos productos se encuentran generalmente en la región de altas energías, por lo que es fácil eliminar el fondo existente debido a las partículas incidentes retrodispersadas. Esto hace del NRA una mejor técnica que el RBS para la detección de especies ligeras, puesto que en el espectro RBS puede aparecer solapamiento en el caso de querer detectar una capa de un elemento ligero situada sobre una capa de un elemento pesado (76).

Debido a que una medida a una energía específica y con un ion incidente determinado detecta a lo sumo unos pocos isótopos diferentes, la composición del blanco no puede ser determinada habitualmente con una única medida, sino que se requieren medidas a distintas energías y con diferentes iones incidentes.

A pesar de ser la principal técnica para la detección de especies ligeras, el NRA también presenta algunas desventajas entre las que destacan las menores secciones eficaces de las reacciones nucleares frente a las dispersiones elásticas, que obligan a acumular mucha estadística para alcanzar una resolución aceptable, y la posibilidad de que en una misma muestra puedan darse diferentes reacciones nucleares con el consiguiente solapamiento en el espectro del experimento. Además, para determinar composiciones mediante esta técnica habitualmente será necesario disponer de un estándar o muestra de referencia en el que el contenido del elemento que nos interesa esté muy bien determinado.

El equipo empleado para RBS y NRA es básicamente el mismo con la salvedad de los detectores que deben ser más grandes en NRA, principalmente debido a que las secciones eficaces para las reacciones nucleares son mucho menores que las de dispersión elástica y a que en NRA es necesario filtrar las partículas no deseadas antes de que lleguen al detector.

En esta tesis, el NRA ha sido empleada para determinar el perfil de concentración de C en profundidad de las muestras sometidas a implantación múltiple (sección 0). Para ello se ha hecho uso de la reacción $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)^{13}\text{C}$ empleando como sonda un haz de deuterones que inciden perpendicularmente sobre la muestra. El diámetro del haz incidente fue 2.5 mm y su energía 1560 keV. Los protones procedentes de la muestra fueron detectados a 165° por un detector estándar Canberra (PD 50-11-300 RM) con un área activa de 50 mm^2 . La cámara utilizada en este estudio es la misma que la empleada en los estudios de RBS.

2.6.3 Análisis mediante reacciones nucleares resonantes (RNRA)

Se habla de análisis mediante reacciones nucleares resonantes (RNRA) cuando la reacción nuclear que experimentan los iones incidentes con los átomos del blanco presenta una resonancia a una energía determinada (Figura 2.14). Por tanto, cuando el ion empleado como sonda se encuentra a una energía igual a la energía de resonancia, la probabilidad de que tenga lugar la reacción nuclear con los elementos a analizar es mucho mayor que cuando dichos iones se encuentran a energías diferentes. Esa gran diferencia en la sección eficaz para la energía de resonancia nos permite suponer que la práctica totalidad de las reacciones nucleares que se producen tienen lugar con iones a dicha energía, y que por tanto prácticamente toda la radiación procedente de la muestra recogida por los detectores procede únicamente de reacciones producidas por iones con una energía igual a la de resonancia. Por ello, el RNRA nos permite obtener una gran resolución en profundidad.

Figura 2.14: Sección eficaz de la reacción nuclear $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ empleada en el análisis por reacción nuclear resonante (RNRA) en esta tesis. En la gráfica se observa claramente el pico de resonancia existente a 6.385 MeV.

Haciendo uso del poder de frenado del material de la muestra sujeta a estudio para el ión incidente, se puede calcular la profundidad z a la que los iones alcanzan la energía de resonancia E_{res} , en función de la energía inicial del haz, E_0 . Llamando S al poder de frenado, se verifica que:

$$E_0 = E_{res} + S(E) \cdot z \quad 2-2$$

y por tanto, la intensidad recibida por los detectores al bombardear la lámina a analizar con un haz de iones de energía E_0 , procede de reacciones nucleares a una profundidad z dada por:

$$z = \frac{E_0 - E_{Res}}{S(E)} \quad 2-3$$

De la anterior ecuación se puede deducir que variando la energía inicial del haz E_0 , varía la profundidad de la región resonante en la cual se producen la mayoría de las reacciones (Figura 2.15). Se observa que el poder de frenado es función de la energía de los iones, cuyo valor varía desde la energía inicial de incidencia E_0 hasta la energía de resonancia E_{res} a la cual se produce la reacción. Por ello, para el cálculo de la profundidad de la región de resonancia se suele evaluar el poder de frenado del material para una energía fija definida como (76):

$$\bar{E} = \frac{E_0 + E_{Res}}{2} \quad 2-4$$

Figura 2.15: Esquema del análisis de especies ligeras mediante RNR α ilustrado para la reacción ${}^1_1\text{H}({}^{15}_7\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}_6\text{C}$

La elección de la reacción nuclear para detectar el elemento ligero deseado es de gran importancia. Reacciones con resonancias estrechas (en torno a 1 keV) proporcionan una buena resolución espacial, mientras que resonancias bien aisladas permiten usar sondas más profundas. Además, es recomendable elegir una sonda que presente un gran poder de frenado, lo cual permite también mejorar la resolución en profundidad.

Al igual que en NRA, en el caso de RNRA, los detectores deben ser mayores que para RBS debido a la menor sección eficaz de las reacciones nucleares respecto a la retrodispersión, y a la necesidad de filtrar partículas no deseadas, principalmente procedentes del haz inicial tras sufrir retrodispersión.

Conocido el número de partículas o la intensidad de la radiación recogida por el detector por cada canal, hay dos posibles métodos para calcular la concentración de átomos del elemento que se desea estudiar. Si la muestra es suficientemente delgada para poder despreciar la variación de energía, y por tanto la sección eficaz es prácticamente constante ($\sigma(E) = \sigma(E_0)$), se puede usar la siguiente expresión:

$$N = \frac{N_0 \cdot \Omega \cdot \sigma(E_0) \cdot \rho}{\cos(\alpha)} \quad 2-5$$

donde N es el número de cuentas o la intensidad de la radiación recogida por el detector, N_0 es el número de partículas incidentes, Ω es el ángulo sólido del detector, $\sigma(E_0)$ es la sección eficaz de la reacción a la energía inicial de los iones incidentes, α es el ángulo de incidencia de los iones respecto a la normal de la muestra, y ρ es el número de átomos por cm^2 del elemento a detectar. Si por el contrario la muestra no es lo suficientemente delgada para poder despreciar la variación de la sección eficaz, es necesario recurrir a códigos de simulación, o al uso de patrones calibrados específicos para cada elemento (77), que proporcionen una relación directa entre número de cuentas y concentración del elemento a detectar.

En la realización de este trabajo se usó, en colaboración con el Dr. Munnik, el acelerador de iones del HZDR que es un modelo Tandetrón *Cockroft-Walton* que permite la obtención de 6 MV de tensión en terminal (Figura 2.13).

Con el objetivo de realizar un análisis de la distribución de H en profundidad, se hace uso de la reacción ${}^1_1\text{H}({}^{15}_7\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}_6\text{C}$, que presenta una marcada resonancia a 6385 keV (Figura 2.14). Para ello se utiliza un haz de N^{2+} en incidencia perpendicular, con energías variables, típicamente entre 6.425 y 11.033 MeV, dependiendo de las profundidades a las que se desee obtener la concentración de H. Los rayos γ resultantes de la desexcitación del C^{12*} , tienen una energía de 4430 keV, y su intensidad de emisión debe ser cuantificada para deducir el contenido en H de la muestra a una profundidad dada. En esta tesis los rayos γ fueron detectados utilizando un detector de centello de germanato de bismuto (BGO) con unas dimensiones de 4×4 pulgadas, montado inmediatamente después de la cámara de análisis, a una distancia aproximada de la muestra de 1.5 cm (Figura 2.16).

Figura 2.16: Vista externa del detector de radiación empleado para la detección de los productos procedentes de una reacción nuclear resonante

Debido a la gran dificultad que supone obtener, para cada medición a distinta energía del haz, las condiciones adecuadas de focalización, corriente o tamaño del spot del haz de iones, y al tiempo empleado en ello, es necesario disponer de un portamuestras que permita cargar diferentes muestras al mismo tiempo en la cámara de análisis (Figura 2.17a). En él, además de las muestras a analizar, se carga también una lámina de cuarzo, que es un material luminiscente, que al ser bombardeado por iones emite radiación electromagnética visible. De esta forma, se puede ajustar visualmente el tamaño del spot del haz, que, junto a su corriente, son aspectos necesarios para asegurarnos de que la dosis de iones recibida en cada medida es la misma.

Figura 2.17: (a) Vista del portamuestras empleado durante el análisis mediante RNRA, en el que es posible cargar varias muestras al mismo tiempo. (b) Vista del portamuestras con capacidad para calentar varias muestras en el interior de la cámara de análisis. El desplazamiento de los portamuestras se lleva a cabo mediante un motor para poder controlar al milímetro la posición del spot de iones N^{2+} .

Cuando previamente al análisis es necesario calentar las muestras a estudiar, se hace uso de un portamuestras especial (Figura 2.17b), que cuenta en su extremo con una pequeña placa calefactora.

Un factor importante a tener en cuenta en el empleo de esta técnica para la determinación de la concentración de H, es la posible difusión del H al bombardear las muestras con N^{2+} durante el análisis, en lo que se denomina difusión inducida por el haz (78,79). Para asegurar que las muestras analizadas en nuestro caso no pierden H como consecuencia de cada medida, se debe realizar una prueba de difusión. La prueba consiste en realizar repetidas medidas de la concentración de H en el mismo punto, comprobando si dicha concentración disminuye a medida que aumenta el número de medidas, es decir a medida que se aumenta la fluencia del haz. La dosis total a la que se realiza dicha prueba es diez veces superior a aquella empleada en la caracterización de la concentración de H en profundidad en los datos aquí recogidos e incluso a esta dosis no apreciamos difusión de H, por lo que podemos asegurar que los datos presentados no se encuentran influenciados por una posible difusión inducida por el haz.

Es importante mencionar que, para lograr una buena resolución en profundidad, las muestras analizadas deben presentar una rugosidad superficial muy reducida. Por ello, en el caso de las muestras de CGW comerciales, con anterioridad a las irradiaciones, las muestras han sido sometidas a un proceso de pulido en agua con el fin de obtener superficies planas en las caras expuestas al haz de iones. El pulido de estas muestras se realizó en dos etapas. En la primera de ellas el pulido se realizó utilizando una suspensión de alúmina coloidal de 0,5 μm , en la segunda se utilizó una suspensión de alúmina coloidal de 0,03 μm . La rugosidad final de las muestras fue en todos los casos inferior a 10 nm.

2.7 Ensayos de permeación gaseosa a través de sólidos

Los estudios de la permeación de H a través de NW se realizaron en un equipo diseñado y construido durante el desarrollo de esta tesis (capítulo 3).

Figura 2.18: Esquema del fundamento en el que se basan las medidas de permeación gaseosa a través de sólidos.

Para llevar a cabo ensayos de permeación gaseosa se somete una muestra plana de un determinado material a una diferencia de presión entre sus dos superficies, exponiendo una de ellas a una cierta presión de gas (P_{gas}) y la otra a una presión tan baja como sea posible ($P \approx 0$). Como consecuencia de ello se establece un flujo del gas de ensayo (J_{gas}) a través de ella (Figura 2.18). Dicho flujo de gas está determinado por la primera ley de Fick de la difusión en su forma unidimensional:

$$J_{gas}(x, t) = -D \cdot \frac{\partial}{\partial x} C_{gas}(x, t) \quad 2-6$$

donde $J_{gas}(x, t)$ se refiere al flujo de gas ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) a una distancia x de la superficie expuesta a alta presión en el instante de tiempo t , D es la difusividad del gas en el material de la muestra ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a una temperatura dada, y $\frac{\partial}{\partial x} C_{gas}(x, t)$ es el gradiente de concentración existente en un punto situado a una distancia x de la superficie expuesta a alta presión en el instante de tiempo t .

Por otra parte, la concentración de gas en cada punto del interior de la muestra para un instante determinado de tiempo, $C_{gas}(x, t)$, está determinada por la segunda ley de Fick de la difusión:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{gas}(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} J_{gas}(x, t) = 0 \quad 2-7$$

Además, se sabe que la concentración de gas en la superficie expuesta a la alta presión de gas, $C_{gas}(0, t)$, está relacionada de la siguiente forma con la presión del gas:

$$C_{gas}(0, t) = S \cdot P_{gas}^n \quad 2-8$$

En los casos en los que la disolución del gas en el material de la membrana sea en forma molecular, tanto si el gas es monoatómico como diatómico, se tiene que $n = 1$ y la constante (S) toma el nombre de constante de Henry (K_H) (80). En los casos en los que la disolución del gas en el material de la muestra tiene lugar de forma atómica y el gas es diatómico, se tiene que $n = 0.5$ y la constante (S) toma el nombre de constante de Sieverts (K_S) (80).

En los experimentos que se realizaron en este equipo en el marco de la presente tesis doctoral, la presión de gas en la zona de alta presión se ha mantenido constante, y por tanto la concentración de gas en la superficie de la membrana también se ha mantenido constante durante todo el experimento. En esta situación, se establece un estado transitorio en el cual la

concentración de gas aumenta con el tiempo en todos los puntos del interior de la membrana (Figura 2.19a), y de forma simultánea aumenta el flujo de gas emitido por la superficie de la muestra no expuesta a una alta presión de gas (Figura 2.19b). A partir de cierto instante (t_{∞}), se alcanza el estado estacionario una vez que el perfil de concentración de gas en profundidad es lineal y por tanto el gradiente de concentración, es uniforme y constante en el tiempo:

$$\frac{\partial}{\partial x} C_{gas}(x, t_{\infty}) = cte \quad 2-9$$

A partir de este instante el flujo de gas en cualquier punto de la membrana es constante y viene definido por la siguiente expresión:

$$J_{gas}(x, t_{\infty}) = -D \frac{\partial}{\partial x} C_{gas}(x, t_{\infty}) = cte \quad 2-10$$

De esta forma, desde el momento en que se expone a la membrana a alta presión de gas en una de sus superficies, $t = 0$, el flujo de gas emitido desde la superficie de la membrana expuesta a una baja presión, $J_{gas}(x = d, t)$, donde d es el espesor de la membrana, comienza a aumentar desde cero hasta el valor de flujo estacionario $J_{gas}(x, t_{\infty})$ que se alcanza en el momento en el que $\frac{\partial}{\partial x} C_{gas}(x, t_{\infty})$ es uniforme en todo el espesor de la membrana (Figura 2.19).

Figura 2.19: Concentración de gas en una membrana en función del espesor de la misma calculada para distintos instantes de tiempo (a), flujo de gas calculado en la superficie de desorción en función del tiempo.

Haciendo uso de la primera Ley de Fick (ecuación 2-6), y particularizándola para tiempos suficientemente largos como para alcanzar el estado estacionario, se obtiene la expresión del flujo de gas en estado estacionario:

$$J_{gas}(x, t_{\infty}) = D \cdot \frac{C_{gas}(0, t_{\infty}) - C_{gas}(d, t_{\infty})}{d} \quad 2-11$$

en la que se puede suponer que la concentración de gas en la superficie de la muestra expuesta a la zona de alto vacío es despreciable ($C_{gas}(d, t) \approx 0$) dando lugar a:

$$J_{gas}(x, t_{\infty}) \approx D \cdot \frac{C_{gas}(0, t_{\infty})}{d} \quad 2-12$$

Combinando las ecuaciones 2-8 y 2-12 se llega a una expresión que permite calcular la permeabilidad del gas en el material de la membrana ($\emptyset$), en función de la presión de gas empleada en el ensayo (P_{gas}), del flujo de gas obtenido en el estado estacionario ($J_{gas}(x, t_{\infty})$) y del espesor de la membrana (d):

$$J_{gas}(x, t_{\infty}) = D \cdot \frac{S \cdot P_{gas}^n}{d} = \emptyset \cdot \frac{P_{gas}^n}{d} \Rightarrow \emptyset = \frac{J_{gas}(x, t_{\infty}) \cdot d}{P_{gas}^n} \quad 2-13$$

donde se ha tenido en cuenta que la permeabilidad se define como el producto de la solubilidad y la difusividad ($\emptyset = D \cdot S$). Tomando logaritmos a ambos lados de la expresión 2-13:

$$\log(J_{gas}) = n \cdot \log(P_{gas}) + \log\left(\frac{\emptyset}{d}\right) \quad 2-14$$

Por tanto, se observa que el logaritmo del flujo en estado estacionario medido en los ensayos para cada presión de gas seleccionada tiene una dependencia lineal con el logaritmo de dicha presión de gas:

$$\log(J_{gas}) = a \cdot \log(P_{gas}) + b \quad 2-15$$

cuya pendiente a es igual al exponente n , que será muy próximo a 0.5 cuando el transporte de un gas diatómico esté principalmente limitado por la difusión de sus átomos en el interior del material, DLR (del inglés: *Diffusion limited regime*) y será muy próximo a 1.0 cuando (i) el gas estudiado sea monoatómico, (ii) la difusión de un gas diatómico tenga lugar en forma molecular, o (iii) el gas estudiado sea diatómico y su transporte esté limitado por fenómenos superficiales, SLR (del inglés: *Surface limited regime*). De la ordenada en el origen b se puede obtener la permeabilidad, $\emptyset$ (Figura 2.20):

$$b = \log\left(\frac{\emptyset}{d}\right) \Rightarrow \emptyset = d \cdot 10^b \quad 2-16$$

Figura 2.20: Representación gráfica del ajuste lineal entre una serie de valores del logaritmo del flujo estacionario que atraviesa una membrana, en función del logaritmo de la presión de gas a la que es expuesta una de sus superficies.

Tanto la difusividad de una cierta especie a través de un material (D), como la solubilidad que dicha especie exhibe en dicho material (S), presentan una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_D}{R \cdot T}} \quad 2-17$$

$$S = S_0 \cdot e^{\frac{-E_S}{R \cdot T}} \quad 2-18$$

por lo que, al ser la permeabilidad igual al producto de la difusividad por la solubilidad, se llega a:

$$\phi(T) = S_0 \cdot e^{\frac{-E_S}{R \cdot T}} \cdot D_0 \cdot e^{\frac{-E_D}{R \cdot T}} = S_0 \cdot D_0 \cdot e^{\frac{-(E_S + E_D)}{R \cdot T}} = \phi_0 \cdot e^{\frac{-E_\phi}{R \cdot T}} \quad 2-19$$

Dada dicha dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad con la temperatura, la representación gráfica más adecuada de los valores de permeabilidad de un cierto material a diferentes temperaturas consiste en expresar el valor del logaritmo de la permeabilidad en función de la inversa de la temperatura ($1/T$), ya que de este modo si se toman logaritmos en la ecuación 2-19 la citada dependencia es lineal:

$$\log(\phi) = \log(\phi_0) - \frac{E_\phi}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) = a + b \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad 2-20$$

Con dicha representación es muy fácil identificar de forma visual los valores ϕ_0 y E_ϕ puesto que la ordenada en el origen de la recta obtenida (a) se corresponde con el $\log(\phi_0)$ y la

pendiente de dicha recta (b) se corresponde con el cociente entre la energía de activación y la constante de los gases ideales (E_ϕ/R). Así, cuando es necesario realizar una comparativa entre los parámetros de permeabilidad de distintos materiales, una simple inspección visual a dicha representación permite conocer de forma inmediata qué material tiene mayores valores de ϕ_0 y/o E_ϕ (Figura 2.21).

Figura 2.21: Representación gráfica del logaritmo de las permeabilidades de un cierto gas en dos determinados materiales en función de la inversa de la temperatura absoluta.

En esta tesis, los análisis de permeación se han realizado en recubrimientos de NW depositados sobre Ni, por lo que realmente las medidas de permeación se han llevado a cabo sobre una bicapa NW/Ni, ya que debido al proceso de fabricación por pulverización catódica, el NW se obtiene en forma de recubrimiento sobre un sustrato (sección 4.1). La elección de Ni como sustrato se realizó principalmente debido a la alta permeabilidad que presenta frente al H (81–83), que da lugar a altos flujos de H en los ensayos, lo cual es favorable de cara a la sensibilidad de estos. Además, se trata de un metal muy dúctil que permite obtener con gran facilidad muestras circulares del diámetro necesario para ser montadas en el equipo de permeación de gases empleado.

De los resultados de la medida de la bicapa NW/Ni debe extraerse, por tanto, información correspondiente a la parte del recubrimiento. Para ello se han de realizar los ensayos tratando a la bicapa como si se tratara de una membrana monocapa:

$$\frac{J_{\text{Recubrimiento}}}{\text{Sustrato}} = P_{\text{gas}}^n \cdot \frac{\frac{\phi_{\text{Recubrimiento}}}{\text{Sustrato}}}{\frac{d_{\text{Recubrimiento}}}{\text{Sustrato}}} \quad 2-21$$

donde $\phi_{\text{Recubrimiento/Sustrato}}$ es la permeabilidad que habría de tener una membrana formada por un único material de espesor igual al espesor de la

bicapa ($d_{\text{Recubrimiento/Sustrato}}$), para que una vez alcanzado el estado estacionario tras ser expuesta a la misma presión de gas que la bicapa, permitiera el paso del mismo flujo de gas ($J_{\text{Recubrimiento/Sustrato}}$) que permite la bicapa.

Por otra parte, en estado estacionario se ha de cumplir que el flujo de gas a través de cualquier punto del recubrimiento sea el mismo e igual a su vez al flujo de gas a través de cualquier punto del sustrato. Para mayor simplicidad nombramos dicho flujo simplemente como J . Por una parte, aplicando la primera ley de Fick en el recubrimiento, se tiene que (Figura 2.22):

$$J = -D_{\text{Recubrimiento}} \cdot \frac{C_{\text{Recubrimiento},2} - C_{\text{Recubrimiento},1}}{d_{\text{Recubrimiento}}} \quad 2-22$$

de donde se puede expresar la concentración de gas en la intercara del recubrimiento ($C_{\text{Recubrimiento},2}$) como:

$$C_{\text{Recubrimiento},2} = C_{\text{Recubrimiento},1} - \frac{J \cdot d_{\text{Recubrimiento}}}{D_{\text{Recubrimiento}}} \quad 2-23$$

Por otra parte, aplicando la primera ley de Fick (ecuación 2-6) en el sustrato y suponiendo que la concentración de gas en la superficie del sustrato expuesta a la zona de alto vacío es despreciable ($C_{\text{Sustrato},2} \approx 0$), se tiene que:

$$J = -D_{\text{Sustrato}} \cdot \frac{C_{\text{Sustrato},2} - C_{\text{Sustrato},1}}{d_{\text{Sustrato}}} \approx D_{\text{Sustrato}} \cdot \frac{C_{\text{Sustrato},1}}{d_{\text{Sustrato}}} \quad 2-24$$

Figura 2.22: Representación gráfica de la concentración en profundidad de un cierto gas tras alcanzar el estado estacionario al ser expuesta la superficie de una membrana bicapa a una cierta presión del gas.

de donde se puede expresar la concentración de gas en la intercara del sustrato ($C_{Sustrato,1}$) como:

$$C_{Sustrato,1} = \frac{J \cdot d_{Sustrato}}{D_{Sustrato}} \quad 2-25$$

Además, dado que la zona expuesta a la presión de gas es el recubrimiento, en su superficie se ha de cumplir la ley de solubilidad:

$$C_{Recubrimiento,1} = K_{Recubrimiento} \cdot P_{gas}^n \quad 2-26$$

que combinado con la ecuación 2-23 da lugar a:

$$C_{Recubrimiento,2} = K_{Recubrimiento} \cdot P_{gas}^n - \frac{J \cdot d_{Recubrimiento}}{D_{Recubrimiento}} \quad 2-27$$

También ha de cumplirse que el cociente de las concentraciones de gas en las intercara del recubrimiento y del sustrato sea igual al cociente de sus solubilidades (84–87), lo que da lugar a:

$$C_{Sustrato,1} = C_{Recubrimiento,2} \cdot \frac{K_{Sustrato}}{K_{Recubrimiento}} \quad 2-28$$

Que combinada con la ecuación 2-25 da lugar a:

$$C_{Recubrimiento,2} = \frac{J \cdot d_{Sustrato}}{D_{Sustrato}} \cdot \frac{K_{Recubrimiento}}{K_{Sustrato}} \quad 2-29$$

Al combinar las ecuaciones 2-27 y 2-29 se llega a:

$$\frac{J \cdot d_{Sustrato}}{D_{Sustrato} \cdot K_{Sustrato}} + \frac{J \cdot d_{Recubrimiento}}{D_{Recubrimiento} \cdot K_{Recubrimiento}} = P_{gas}^n \quad 2-30$$

que teniendo en cuenta la definición de permeabilidad ($\phi = D \cdot S$) se puede escribir como:

$$J \cdot \left(\frac{d_{Sustrato}}{\phi_{Sustrato}} + \frac{d_{Recubrimiento}}{\phi_{Recubrimiento}} \right) = P_{gas}^n \quad 2-31$$

Se observa que la ecuación 2-31 presenta una clara analogía con la ley de Ohm para un circuito eléctrico formado por dos resistencias en serie

$$I \cdot (R_1 + R_2) = V \quad 2-32$$

en el que la corriente eléctrica (I) hace las veces del flujo de gas (J), la diferencia de potencial eléctrico (V) hace las veces de P_{gas}^n y la resistencia eléctrica hace las veces del cociente entre el espesor de cada material y su permeabilidad (d/ϕ).

Combinando las ecuaciones 2-21 y 2-31 se obtiene que:

$$\frac{J}{P_{gas}^n} = \frac{d_{Recubrimiento}}{\phi_{Recubrimiento} \frac{d_{Sustrato}}{Sustrato}} = \frac{d_{Sustrato}}{\phi_{Sustrato}} + \frac{d_{Recubrimiento}}{\phi_{Recubrimiento}} \quad 2-33$$

de donde se deduce la expresión a partir de la cual es posible calcular la permeabilidad de un recubrimiento:

$$\phi_{Recubrimiento} = \frac{d_{Recubrimiento}}{\frac{d_{Recubrimiento}}{\phi_{Recubrimiento} \frac{d_{Sustrato}}{Sustrato}} + \frac{d_{Sustrato}}{\phi_{Sustrato}}} \quad 2-34$$

De la expresión 2-34 se deduce que basta conocer los espesores del sustrato y del recubrimiento ($d_{Sustrato}$, $d_{Recubrimiento}$), la permeabilidad del sustrato ($\phi_{Sustrato}$) y la permeabilidad equivalente de la bicapa ($\phi_{Recubrimiento/Sustrato}$) para poder calcular la permeabilidad de un recubrimiento ($\phi_{Recubrimiento}$).

En base a estos cálculos, el procedimiento que se ha de llevar a cabo para obtener la permeabilidad de un recubrimiento es:

1. Realización de ensayos de permeación gaseosa a través de una membrana fabricada con el mismo material que el sustrato. A partir de estos datos, se obtiene la permeabilidad del material al menos para 4 temperaturas diferentes, para posteriormente a través de un ajuste exponencial obtener los parámetros E_ϕ y ϕ_0 que permiten obtener la permeabilidad del material a cualquier temperatura haciendo uso de la ecuación de Arrhenius (ecuación 2-19).

En los ensayos a cada una de las temperaturas, se han de realizar medidas con distintas presiones de gas para realizar un ajuste lineal entre los valores del $\log(J_{gas})$ y $\log(P_{gas})$ que permite obtener el exponente (n) de la ecuación 2-13 y la ordenada en el origen (b) a través de la cual se obtiene la permeabilidad usando la ecuación 2-16.

2. Realización de ensayos de permeación gaseosa a través del recubrimiento depositado sobre un sustrato de permeabilidad conocida. Al igual que en el caso de membranas monocapa, se ha de obtener la permeabilidad del recubrimiento realizando ensayos al menos para 4 temperaturas para poder realizar un ajuste exponencial que nos permita obtener los valores de E_0 y Φ_0 del recubrimiento. En los ensayos a cada una de las temperaturas también se realizan medidas con distintas presiones de gas para poder realizar el ajuste lineal entre los valores del $\log(J_{gas})$ y $\log(P_{gas})$. En este caso el valor de la ordenada en el origen (b), nos permite calcular la permeabilidad equivalente ($\Phi_{Recubrimiento/Sustrato}$). Posteriormente es necesario emplear la ecuación 2-34 junto a la ecuación de Arrhenius para la permeabilidad del sustrato en función de la temperatura (ecuación 2-19) para obtener la permeabilidad del recubrimiento a la temperatura del ensayo.

Hay que destacar que la magnitud obtenida de forma directa en los ensayos de permeación realizados con nuestro equipo es la presión del gas de permeación existente en la cámara de detección durante toda la duración del ensayo. Sin embargo, como se ha demostrado en esta sección, la magnitud que es necesario conocer para poder calcular la permeabilidad de las membranas es el flujo de gas, J ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), que las atraviesa. Haciendo uso de la ecuación de los gases ideales se puede obtener, a partir de la presión de gas en la cámara de detección, el caudal de gas, $\dot{n}$ ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) que corresponde a una presión determinada:

$$P \cdot \dot{V} = \dot{n} \cdot R \cdot T \Rightarrow \dot{n} = P \cdot \frac{\dot{V}}{R \cdot T} \quad 2-35$$

donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura a la que se encuentra el gas en la cámara de detección, y $\dot{V}$ ($\text{mbar}\cdot\text{s}^{-1}$) es la velocidad de bombeo de gas desde la cámara de detección hasta el sistema de bombeo. Puesto que todo el caudal de gas que atraviesa la cámara de detección procede íntegramente de la línea de experimentación se puede obtener el flujo de permeación al dividir el citado caudal entre el área de permeación de la membrana:

$$J = \frac{\dot{n}}{A_{\text{permeación}}} \Rightarrow J = P \cdot \frac{\dot{V}}{R \cdot T \cdot A_{\text{permeación}}} \Rightarrow J = k \cdot P \quad 2-36$$

Dado que la temperatura en la cámara de detección es prácticamente constante e igual a 20°C durante los ensayos, la velocidad de bombeo ($\dot{V}$) es una variable de diseño del sistema de bombeo y R es la constante de los gases ideales, solo basta conocer el área de

permeación ($A_{\text{permeación}}$) para obtener la constante de calibración (k) que permite transformar la presión en la cámara de detección en flujo de permeación. Es importante mencionar que la fuerza de ajuste y colocación de las membranas en el portamuestras a la hora del montaje no son exactamente idénticas en cada ensayo, por tanto, el área de membrana que queda sellada no es siempre exactamente la misma. Por esta razón es necesario estimar el área sellada o área de permeación de una muestra tras finalizar todas las medidas realizadas en ella y ser extraída del portamuestras. La estimación de dicha área se realiza con un software de tratamiento de imágenes que permite calcular el radio de la circunferencia que queda marcada en la membrana, conocido el diámetro de esta (Figura 2.23).

Figura 2.23: Fotografía de una membrana de Ni tras haber sido sometida a un ensayo de permeación gaseosa en el equipo diseñado y montado en esta tesis (capítulo 1). En ella se aprecia una circunferencia que delimita el área circular que fue expuesta a la presión del gas.

Considerando que la temperatura en la cámara de detección se mantiene constante e igual a 20°C, y que como se menciona en la sección (0) la velocidad de bombeo ($\dot{V}$) para H₂ del equipo de bombeo instalado en el sistema de permeación es de 44 L·s⁻¹, usando la ecuación 2-36 se obtiene que:

$$k \left(\frac{\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mbar}} \right) = \frac{1.776 \cdot 10^{-3}}{A_{\text{permeación}}(\text{m}^2)} \quad 2-37$$

2.8 Irradiación en modo pulsado. Pulsos de plasma energéticos generados con Plasma Focos

Un plasma foco (PF), es un dispositivo en el que un pulso de alta tensión es aplicado a un gas a baja presión (unos pocos milibares) que ocupa el espacio comprendido entre dos electrodos

cilíndricos coaxiales, generando así durante un corto periodo de tiempo, un plasma de alta densidad confinado en el eje de los electrodos.

Según la relación de aspecto de los electrodos, definida como la longitud del electrodo dividida entre su diámetro interior, se pueden distinguir dos tipos de configuraciones de PF: dispositivos tipo Filippov (88) con una relación de aspecto menor que 1 y valores típicos de 0.2 y los dispositivos tipo Mather (89), más extendidos que los Filippov, con una relación de aspecto mayor que 1, típicamente entre 5 y 10. Una nueva generación de PFs compactos, denominados híbridos, tienen una relación de aspecto cercana a 1 (90,91).

Los PFs convencionales se construyen en una variedad de tamaños en correlación con la energía almacenada en el generador de potencia pulsada, que típicamente varía desde varios kJ (92,93) hasta cientos de kJ o incluso varios MJ (94). La Figura 2.24 muestra un esquema del circuito eléctrico equivalente y de la evolución del plasma en un PF de tipo híbrido. La descarga comienza sobre la superficie del aislante (I); a continuación, la lámina de plasma es acelerada por el campo magnético autogenerado por la corriente a lo largo de los electrodos coaxiales (II y III); y finalmente, al llegar la lámina de plasma al extremo superior de los electrodos, se produce una compresión radial del plasma (*pinch*) en una región pequeña, denominada foco (IV). En la mayoría de los dispositivos, la duración de estas tres etapas es del orden de unos pocos microsegundos, y el *pinch* tiene lugar en un instante próximo al instante de corriente máxima, siendo la situación de eficiencia máxima aquella en la que se producen simultáneamente. Dependiendo de la energía del generador de potencia pulsada, la corriente en el *pinch* varía desde decenas de kA hasta algunos MA. Inmediatamente después de producirse el *pinch*, se produce la descarga de plasma en la que los electrones se dirigen rápidamente hacia el ánodo y los iones son acelerados en dirección opuesta. Como consecuencia del impacto de los electrones con el ánodo metálico y la consiguiente desaceleración de éstos, se emite radiación de frenado, generándose así pulsos ultracortos de rayos X de duraciones del orden de decenas a cientos de nanosegundos. Cuando el gas de baja presión con el que trabaja el PF es deuterio (D), durante la formación del *pinch* y la posterior descarga del plasma tienen lugar reacciones de fusión D-D debidas a la alta densidad del plasma generado, produciendo así un pulso de protones y de neutrones rápidos de unos 2.5 MeV.

Desde el punto de vista eléctrico, el generador de potencia pulsada de los PFs se puede aproximar al circuito eléctrico equivalente mostrado en la Figura 2.24. Se trata de un condensador de capacidad C_0 en serie con una resistencia equivalente del circuito R_0 , y con

una inductancia equivalente L_0 , que incluye las inductancias del condensador, línea de transmisión, conexiones e interruptores.

Figura 2.24: Esquema de un PF y de la dinámica del plasma durante su operación, junto con el circuito equivalente en el que r_{cat} es el radio del cátodo y r_a el del ánodo; L_{eff} es la longitud efectiva del ánodo y L_{ins} la del aislante; C_0 es la capacitancia del banco de condensadores; V_0 ; la tensión de carga, R_0 la resistencia total del circuito eléctrico equivalente y L_0 la inductancia total del circuito eléctrico equivalente (95)

Desde el punto de vista eléctrico, el generador de potencia pulsada de los PFs se puede aproximar al circuito eléctrico equivalente mostrado en la Figura 2.24. Se trata de un condensador de capacidad C_0 en serie con una resistencia equivalente del circuito R_0 , y con una inductancia equivalente L_0 , que incluye las inductancias del condensador, línea de transmisión, conexiones e interruptores.

El plasma generado entre los electrodos es considerado como una inductancia y una resistencia con dependencia temporal $L_p(t)$ y $R_p(t)$, respectivamente. Las ecuaciones que describen la dependencia de la corriente y la tensión en el circuito son:

$$V_0 - \frac{1}{C_0} \int I dt - \frac{d}{dt} (L_0 I) + R_0 I = V_p(t) \quad 2-38$$

$$V_p(t) = \frac{d}{dt} (L_p I) + R_p(t) I \quad 2-39$$

La inductancia asociada a la columna de plasma en la fase radial se puede escribir como:

$$L_p = \frac{\mu_0}{2\pi} z_p \ln \frac{r_{cat}}{r_p} \quad 2-40$$

donde z_p y r_p son la longitud y el radio de la columna de plasma. La resistencia asociada a la columna de plasma en la fase radial (R_p) se puede escribir como:

$$R_p = \frac{z_p}{\sigma \pi r_p^2} \quad 2-41$$

Figura 2.25: Señales eléctricas típicas obtenidas por Pávež et al. (96) de una descarga de plasma realizada en un PF de 50 J con una tensión de carga de 29 kV. V : tensión de carga entre ánodo y cátodo; dI/dt : derivada de la corriente; I : corriente. El dip observado en la señal de la derivada de la corriente está asociado con la formación de un pinch.

En la Figura 2.25 se muestran las formas de onda típicas para la corriente, la derivada temporal de la corriente y la tensión en el ánodo. El *dip* observado en la señal de la derivada de corriente y el pico observado en la señal de tensión son debidos al gran cambio en la inductancia del plasma que tiene lugar en la etapa final de la compresión radial. Por tanto, estas dos características en las señales eléctricas son consideradas como una evidencia de la generación de un *pinch* en la columna de plasma. Por esta razón, al trabajar con PFs es importante registrar ambas señales, ya que pueden ser empleadas para evaluar la calidad del *pinch* que se produce, teniendo en cuenta factores como el tamaño del *dip* observado en la señal de derivada de corriente, o el instante en que éste se produce. De hecho, el instante del *dip* en el que la derivada de corriente alcanza su valor mínimo es considerado como tiempo cero de la descarga, $t = 0$.

Además, tal y como se muestra en la Figura 2.26, también es habitual registrar las señales de rayos X y de neutrones obtenidas. Para ello se utilizan dos detectores basados en una

combinación de centelleador de plástico y fotomultiplicador. Estos detectores están ubicados a dos distancias diferentes del PF, y ambos monitorizan las señales de radiación en dos instantes bien diferenciados. La señal que aparece prácticamente en el mismo instante en que se produce el *pinch* está relacionada con los rayos X, mientras que la que aparece varios cientos de nanosegundos después lo está con los neutrones.

Figura 2.26: Señales eléctricas típicas de una descarga de plasma en un PF de 400 J (90). La imagen superior muestra la derivada de la corriente respecto del tiempo dI/dt donde se observa claramente un dip que indica la formación de un pinch. Las imágenes central e inferior corresponden a las señales de dos centelleadores con fotomultiplicador situados a distintas distancias del ánodo, estando el segundo de ellos situado 1.5 m más alejado que el primero. El primer pico detectado por ambos detectores corresponde a rayos X mientras que el segundo corresponde a neutrones.

A partir de un análisis del tiempo de vuelo entre ambos detectores, se calcula la energía de los neutrones producidos en la descarga y se determina el valor previamente mencionado de ~ 2.5 MeV, que es ligeramente superior a los 2.45 MeV que poseen los neutrones generados en la reacción de fusión termonuclear D-D (97,98). Además, se ha observado experimentalmente que la cantidad de neutrones emitidos en la dirección axial es mayor que en la dirección radial, lo que indica que el mecanismo de fusión nuclear por el que se generan los neutrones no es de origen puramente termonuclear, pues de ser así se esperaría una emisión isotrópica. Ambos hechos se atribuyen a un proceso no térmico de fusión por colisión de haces de iones (*beam-target*) entre los deuterones con el plasma y con el gas neutro, por lo que está ampliamente aceptado que la cantidad total de neutrones Y es $Y = Y_{th} + Y_{b-t}$ donde Y_{th}

es la componente de fusión termonuclear y Y_{b-t} es la componente de fusión por colisión de haces de iones.

Un área de investigación muy interesante es la construcción de PFs pequeños y de baja energía (90,91), tanto por la reducción de costes asociada a su montaje y funcionamiento, como por la posibilidad de cambiar su ubicación con relativa facilidad, o incluso por la posibilidad de disponer de PFs totalmente portátiles. La viabilidad de dispositivos con energías inferiores a 1 kJ ha sido puesta en tela de juicio durante años, argumentando que no disponen de suficiente energía y tiempo para generar, mover y comprimir el plasma. Sin embargo, en el Departamento de Plasmas Termonucleares (DPTN) de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), han sido construidos dos PFs muy pequeños que operan con niveles de energía de tan solo cientos e incluso decenas de J, demostrando que es posible producir *pinches* de plasma con esos niveles de energía, y que en dichos dispositivos también se produce emisión de pulsos de neutrones, iones y radiación X (99–104). En concreto, han sido caracterizadas las descargas de plasma producidas en el PF-400J (95) con el objetivo de analizar la viabilidad de su uso para el estudio de los efectos sobre los materiales de los pulsos de radiación generados en las reacciones de fusión nuclear. Para ello se estimaron la energía, y el tiempo y superficie de interacción del plasma con las muestras a dañar, concluyendo que el PF-400J es capaz de generar descargas de plasma con factores de flujo calorífico (F_{HF}) ajustables desde valores inferiores a $1 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$ hasta valores muy superiores al umbral de fusión del W, $F_{HF}(\text{W}) \approx 70 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$ (39,61).

De cara a profundizar en la comprensión de los mecanismos de formación y aceleración de los plasmas generados en los PFs, las irradiaciones en pulsado de muestras realizadas en el marco de esta tesis se han llevado a cabo en el mencionado PF-400J ubicado en el Departamento de Plasmas Termonucleares (DPTN) de la Comisión Chilena de la Energía Nuclear (CCHEN). Este dispositivo cuenta con un banco de condensadores que son rápidamente descargados sobre unos electrodos coaxiales a través de un *spark gap*. El banco de condensadores consiste en cuatro condensadores de 220 nF y 20 nH conectados en paralelo ($C_0 = 880 \text{ nF}$). Dicho PF es operado con tensiones de carga de 20-35 kV. La inductancia total del PF es $L_0 = 38 \text{ nH}$ y la impedancia $R_0 = 0.2 \Omega$ (102). El ánodo de este PF consiste en un cilindro de cobre de 6 mm de radio y 28 mm de altura que cuenta con un orificio central de 5 mm de radio. Dicho ánodo se encuentra cubierto desde su base hasta una altura de 21 mm por un aislante de alúmina, por lo que la longitud efectiva del ánodo es $z_a = 7 \text{ mm}$. El cátodo está formado por 8 barras cilíndricas de cobre de 5 mm de diámetro

situadas sobre una circunferencia de 29 mm de diámetro centrada en el eje del ánodo. En la Figura 2.27 se puede observar la mencionada configuración del PF-400J.

Figura 2.27: Imágenes del PF-400J empleado en esta tesis para la irradiación de materiales. En ellas se observa la configuración de los electrodos. El ánodo, (cilindro central hueco) se encuentra recubierto por un aislante hasta una cierta altura. El cátodo está formado por el soporte inferior de cobre y por las 8 barras de cobre situadas alrededor del ánodo. En la figura de la derecha se observa la cámara de vacío del PF-400J empleado en esta tesis.

En esta tesis, la tensión, la corriente y la derivada de la corriente son medidas mediante un voltímetro, un divisor resistivo y una sonda *Rogowski*, respectivamente. Las descargas de plasma realizadas se realizaron empleando deuterio (D) como gas de trabajo, a una presión de 9 mbar y con una tensión de carga de 30 kV, lo que equivale a 400 J acumulados en el banco de condensadores. En estas condiciones la corriente alcanza un valor máximo de 127 kA a los 300 ns y se consigue la formación de *pinch*.

Figura 2.28: Configuración de la cámara de vacío del PF-400J durante: (a) las descargas de plasma necesarias para acondicionar el aislante y (b) durante las descargas de plasma que irradian a la muestra a estudiar. En la fase de acondicionamiento (a) es necesario colocar una pantalla protectora (rojo) entre el ánodo y la muestra, mientras que durante la etapa de irradiación (b) se retira la pantalla para que la columna de plasma impacte sobre la muestra.

En todas las irradiaciones, para asegurar que se produce un *pinch* en las descargas de plasma, es necesario realizar un número suficiente de descargas previas que consiguen el “acondicionamiento” del aislante. Por esta razón es necesario colocar una pantalla de acero entre el ánodo y la muestra a irradiar para evitar que la muestra sea alcanzada por las columnas de plasma generadas en algunas de las descargas de acondicionamiento (Figura 2.28). Para identificar cuando se puede dar por finalizada la etapa de acondicionamiento y pasar a la etapa de irradiación retirando la pantalla de acero, se emplean las señales de derivada de corriente de las descargas de plasma.

En la Figura 2.29 se muestran las formas de onda típicas de la derivada de corriente en descargas de plasma de la fase de acondicionamiento, en las que no se produce *pinch*, y en descargas de plasma de la fase de irradiación en las que sí se produce *pinch*. Es necesario llevar a cabo tantas descargas de plasma como sean necesarias hasta llegar a una situación en la que la señal de derivada de corriente de todas las descargas presente un *dip* como el observado en la Figura 2.29b. El número de descargas previas necesarias es mayor cuando la cámara de vacío en la que se encuentran los electrodos ha sido expuesta al ambiente en cuyo caso se necesitan entre 20 y 50 descargas de plasma previas para asegurar la formación de *pinch* en las siguientes descargas.

Figura 2.29: Señales eléctricas de la derivada de la corriente asociadas a descargas de plasma de la etapa de acondicionamiento (a) y de la etapa de irradiación (b), ambas llevadas a cabo en el PF-400J.

Tras la formación del *pinch* se produce la eyección axial de la masa de la columna de plasma, que se desplaza rápidamente alejándose del ánodo del PF, alcanzando inicialmente velocidades de más de $500 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$.

En los estudios realizados por Soto *et al.* (95) en el PF-400J usando diagnósticos ópticos refractivos, se midió la posición del frente de plasma en diferentes instantes de tiempo. La

Figura 2.30 muestra una secuencia de estas imágenes y el gráfico de la Figura 2.31 muestra la evolución temporal de la posición axial del frente de plasma.

Figura 2.30: Secuencia de imágenes Schlieren de la dinámica del plasma. El tiempo cero corresponde al momento del pinch (tiempo en el que ocurre el menor valor de la derivada de corriente, dip). Posteriormente en la imagen correspondiente a 25 ns tras el pinch se observa como la masa de la columna de plasma comienza a ser eyectada generando un frente de plasma axial que atraviesa la lámina de corriente y se desplaza rápidamente alejándose del ánodo del PF (95).

Figura 2.31: Evolución temporal del plasma expulsado axialmente. La posición z (Δ) corresponde al frente de plasma axial generado por la masa de plasma expulsada. Las posiciones z_1 ($\circ$) y z_2 ($\bullet$) corresponden al frente de plasma que sigue la lámina de corriente (95).

La posición axial del frente de plasma viene definida por la siguiente expresión de una onda de choque del tipo:

$$z(t) = z(t_0) + k(t - t_0)^{\frac{2}{5}} \quad 2-42$$

donde $t_0 = 24 \text{ ns}$, $z(t_0) = 7.6 \text{ mm}$, $k = 1.7 \pm 0.1 \text{ mm/ns}^{2/5}$. Por derivación temporal de la expresión de la trayectoria del frente de plasma, se obtiene la velocidad que tiene el mismo en cada instante de tiempo:

$$v(t) = \frac{dz}{dt} = \frac{2}{5} k (t - t_0)^{-\frac{3}{5}} \quad 2-43$$

En el mismo trabajo, también se estima la longitud de la columna de plasma, resultando ser $L_p = 5.6 \text{ mm}$. En este trabajo, se supone que la densidad iónica lineal en la columna de plasma es homogénea y de valor $\lambda_i = 8 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-1}$ (105), lo que tratándose de un plasma de D se corresponde con una densidad lineal $\lambda_m = 2.67 \cdot 10^{-8} \text{ kg/m}$. Por tanto, la masa total contenida en la columna de plasma resulta ser $m_{tot} = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$. Asimismo en este trabajo se determina que la masa del plasma expulsado axialmente, al impactar con un material produciría en éste un daño equivalente al que se espera en la primera pared de un reactor de fusión nuclear. Así proponen el uso del PF-400J para el estudio de materiales para de primera pared de reactores de fusión nuclear.

Posteriormente, Inestrosa-Izurietta *et al.* (63), usando la caracterización del plasma realizada por Soto *et al.* (95) en un trabajo dedicado a la irradiación de materiales en PFs en el que también se usó el PF-400J, consideraron que la columna de plasma que impacta contra la superficie de una muestra situada a una distancia z respecto del ánodo del PF, tiene una velocidad constante durante todo el tiempo de interacción entre la columna y la muestra. Dicha velocidad, que se obtiene componiendo la expresión de $v(t)$ con la expresión de $t(z)$ obtenida al despejar t en la ecuación 2-42, se define como:

$$v(z) = \frac{2}{5} k \left(\frac{z - z(t_0)}{k} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad 2-44$$

Inestrosa-Izurietta *et al.* (63) definieron el tiempo de interacción de la columna de plasma con la muestra dividiendo la longitud de la columna de plasma entre la velocidad de esta:

$$\tau_{int}(z) = \frac{L_p}{v(z)} \quad 2-45$$

La interacción de la columna de plasma sobre la superficie de la muestra sujeta a irradiación, además de los efectos atomísticos típicos de la irradiación con iones, tiene importantes consecuencias desde el punto de vista térmico, ya que el impacto de la columna de plasma supone el depósito de una gran cantidad de energía sobre la muestra que se traduce en un

aumento de la temperatura de esta. El flujo calorífico depositado por la columna de plasma sobre una determinada superficie está relacionado con la energía cinética del flujo de masa que incide sobre la misma mediante la siguiente expresión:

$$q = \frac{\Phi_{masa} \cdot v^2}{2} \quad 2-46$$

Teniendo en cuenta que el flujo de masa se puede expresar como el producto de la densidad del plasma y de su velocidad ($\Phi_{masa} = \rho \cdot v$), se llega a:

$$q = \frac{\Phi_{masa} \cdot v^2}{2} = \frac{\rho \cdot v^3}{2} \quad 2-47$$

En su trabajo, Inestrosa-Izurieta *et al.* (63) consideraron que la densidad del plasma es homogénea tanto axial como radialmente en toda la columna de plasma:

$$\rho(z) = \frac{m_{tot}}{V} = \frac{m_{tot}}{L_p \cdot S(z)} \quad 2-48$$

siendo $S(z)$ la superficie de la base de la columna de plasma que se estima, experimentalmente, analizando la zona que sufre modificaciones físicas superficiales tras ser expuesta a 50 descargas de plasma y que resulta ser:

$$S(z) = 31.28 - 8.5z + 0.69z^2 \text{ mm}^2 \quad 2-49$$

Combinando las expresiones 2-44, 2-47, 2-48 y 2-49 se llega a la expresión del flujo calorífico depositado en una muestra situada a una distancia z del ánodo expresada en mm :

$$q(z) = \frac{\frac{m_{tot}}{L_p \cdot S(z)} \cdot \left[\frac{2}{5} k \left(\frac{z - z(t_0)}{k} \right)^{-\frac{3}{2}} \right]^3}{2} = \frac{4.59 \times 10^7}{(31.28 - 8.5z + 0.69z^2) \cdot (z - 7.6)^{\frac{9}{2}}} \left(\frac{MW}{m^2} \right) \quad 2-50$$

Por último, conocidos el flujo calorífico (q) y la duración el pulso o tiempo de interacción (τ_{int}), se obtuvo el factor de flujo calorífico asociado a las descargas de plasma, que se define como:

$$F_{HF} = q \cdot \tau^{\frac{1}{2}} \quad 2-51$$

Esta magnitud (también denominada en algunas publicaciones como *damage factor* o *integral damage factor*) es ampliamente utilizada en el estudio del comportamiento de los materiales frente a irradiación pulsada, puesto que permite obtener una comparativa sencilla entre

irradiaciones con duraciones de pulsos muy diferentes. Por esta razón es de gran interés estimar el F_{HF} de las descargas de un PF en función de la distancia respecto del ánodo a la que se sitúa la muestra expuesta. Siguiendo el modelo utilizado en Inestrosa- Izurieta *et al.* (63), y haciendo uso de las expresiones 2-45, 2-49 y 2-51 se llega a: la siguiente expresión cuando z esta expresado en mm:

$$F_{HF}(z) = \frac{2.795 \cdot 10^6}{(31.28 - 8.5z + 0.69z^2) \cdot (z - 7.6)^{\frac{15}{4}}} \left(\frac{\text{MW}}{\text{m}^2} \text{s}^{0.5} \right) \quad 2-52$$

3. Diseño y montaje de un sistema de caracterización de permeación gaseosa a través de sólidos

3.1 Introducción.

Para la realización de esta tesis doctoral, se consideró que sería de gran utilidad disponer de un equipo que permitiera estudiar la permeación de gases a través de sólidos, para de esta manera tener una información directa sobre el comportamiento del H en las GBs. El diseño y montaje de este equipo se ha llevado con la ayuda y bajo la supervisión del Dr. A. Rivera.

En principio, dicho equipo puede ser útil para el estudio de diversos materiales y gases, aunque en esta tesis doctoral será empleado únicamente para el estudio de la permeación de H a través de W.

3.2 Principio de funcionamiento básico del equipo.

Figura 3.1: Esquema del principio de funcionamiento básico de un sistema dedicado a la realización de experimentos de permeación gaseosa a través de sólidos.

El principio de funcionamiento básico del equipo se encuentra esquematizado en la Figura 3.1. En ella puede verse como una membrana, fabricada con el material sujeto a estudio, separa una zona de alta presión de otra de baja presión del gas cuya permeación se va a ensayar. Como consecuencia de esta diferencia de presión a ambos lados de la membrana se establece a través de ella un flujo del gas de ensayo cuyo valor es determinado por la primera ley de Fick de la difusión en su forma unidimensional (ecuación 2-6).

Por otra parte, la concentración de gas en cada punto del interior de la membrana para un instante determinado de tiempo, $C_{gas}(x, t)$, está determinada por la segunda ley de Fick de la difusión (ecuación 2-7).

Además, la concentración de gas en la superficie expuesta a la alta presión de gas es función de la presión de gas a la que está expuesta la membrana según se indica en la ecuación 2-8.

Como se menciona en la sección 2.7, en los experimentos realizados en esta tesis, la presión de gas en la zona de alta presión se mantendrá constante, estableciéndose un estado transitorio en el que el flujo de gas que desorbe por la superficie expuesta a baja presión aumenta desde cero hasta un cierto valor máximo, momento en el cual se alcanza el estado estacionario (Figura 2.19b).

Bajo estas circunstancias, la principal función del sistema de caracterización de la permeación de gases es cuantificar el flujo de gas a través de la superficie de desorción $J_{gas}(x = d, t)$ desde el instante en el que se introduce una alta presión de gas en la zona de alta presión, $t = 0$ hasta el momento en que dicho flujo alcanza su valor estacionario, $t = t_{estacionario}$

3.3 Requerimientos del equipo.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, en esta tesis el equipo de permeación se va a utilizar para estudiar la permeación del H a través de W. Este uso, aunque no excluye su utilización para otros gases y/o materiales, marca la pauta general del diseño, definiendo los principales requisitos que debe cumplir el equipo para un correcto funcionamiento.

Los principales requisitos que se pretenden cumplir a la hora de diseñar el equipo son:

- Alta sensibilidad de detección para flujos de H: Es sabido que la permeabilidad del H en el W es muy reducida debido a su baja solubilidad, por lo que los flujos a detectar serán muy bajos así que será necesario diseñar el equipo para maximizar la sensibilidad de detección de H. Para ello, el equipo ha de contar con un medidor de presión en la zona de detección que sea capaz de detectar las pequeñas variaciones de presión que se producirán como consecuencia del flujo de permeación de H. Para los casos en los que la sensibilidad del medidor de presión no sea suficiente, se contará también con un espectrómetro de masas.

Además, se intentará que el volumen de la zona de detección sea lo más reducido posible puesto que de este modo el incremento de presión producido en dicha zona para un flujo de H determinado será mayor y por tanto más fácilmente detectable.

La sensibilidad en la detección de H será mayor cuanto menor sea la presión de fondo en la zona de detección. De esta forma se reduce el ruido que producen en los detectores las moléculas de otros gases (N_2 , O_2 , H_2O ...) que pudieran estar presentes en el equipo, consiguiendo así que las pequeñas variaciones de presión en dicha zona debidas al flujo de permeación puedan ser detectables. Por ello, es necesario contar con un equipo de bombeo conectado a la zona de baja presión que sea adecuado para mantener la presión en dicha zona en el rango de los 10^{-8} mbar.

Por último, para conseguir flujos de permeación elevados, existe la opción de controlar tanto la difusividad, D como la solubilidad, K_S del W las cuales aumentan con la temperatura siguiendo sendas leyes de Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_D}{R \cdot T}} \quad 3-1$$

$$K_S = K_{S_0} \cdot e^{\frac{-E_S}{R \cdot T}} \quad 3-2$$

Por ello, es necesario que la región de los portamuestras pueda ser calentada hasta temperaturas en torno a los 750 K, que según muestran estudios previos de espectroscopía de desorción térmica, TDS (del inglés: *Thermal desorption spectroscopy*) (106) es un rango de interés para el estudio de la permeación de H en el W.

- Facilidad de montaje del equipo y minimización de costes: Con estos dos objetivos en mente se tratará de emplear, componentes estandarizados comercialmente, evitando, en la medida de lo posible, componentes fabricados a medida que aumentarían los costes del equipo de forma notable.
- Compartimentación flexible de las diferentes zonas del equipo: Se pretende que las diferentes zonas del equipo puedan estar separadas o comunicadas entre sí a voluntad del usuario. Para ello será necesario situar válvulas de bola entre las diferentes zonas del equipo. De esta forma, cuando todas las válvulas se encuentren abiertas, todas las zonas del equipo estarán conectadas y podrán ser vaciadas con el equipo de bombeo de forma simultánea, reduciendo así la presión de fondo en todo el sistema. El cierre de determinadas válvulas servirá para prevenir la contaminación de las zonas en las

que el alto vacío es esencial, como por ejemplo el medidor de presión o el espectrómetro de masas, durante las etapas en las que sea necesario comunicar el equipo de bombeo con zonas con una alta presión de gas para proceder a su vaciado.

- Posibilidad de realizar medidas de forma simultánea: Para ello se diseña el equipo con dos líneas de experimentación paralelas, de forma que en ambas exista un portamuestras idéntico. Este modo de trabajo nos posibilita realizar experimentos en membranas idénticas en las mismas condiciones lo que permite duplicar el área de permeación y por tanto duplicar la tasa de llegada $\dot{m}(\text{mol}\cdot\text{s}^{-1})$ de H a la zona de detección. Como se mencionará posteriormente en este capítulo, esta forma de aumentar el área de permeación es la única posible, puesto que el área de las membranas está limitada tanto por motivos mecánicos como por la viabilidad de su fabricación con el equipo experimental empleado en esta tesis doctoral.
- Capacidad de realizar experimentos con diferentes gases: De cara a futuros estudios, más allá del marco de la presente tesis, se pretende que el equipo tenga versatilidad en los gases a estudiar. Por ello el equipo ha de ser diseñado de forma que sea posible una rápida y sencilla conexión de éste a distintas líneas de gases (He, D, ...).
- Facilidad de transporte del equipo: Aunque a priori el equipo tendrá un emplazamiento fijo en el laboratorio del Instituto de Fusión Nuclear “Guillermo Velarde”, se ha previsto que sea montado sobre una estructura con ruedas para pueda ser transportado fácilmente en caso de que en un futuro se quiera cambiar su emplazamiento.

3.4 Diseño esquemático

Figura 3.2: Esquema general del equipo construido que permite explicar de forma clara el funcionamiento del mismo

La construcción del equipo se ha llevado a cabo en distintas fases. La primera de ellas ha estado orientada al diseño de un esquema general capaz de dar respuesta a la mayoría de los requerimientos planteados. El acoplamiento físico entre componentes y la distribución espacial de los mismos no han sido tenidos en cuenta en esta primera etapa sino en una fase posterior de diseño en detalle del equipo (sección 3.6). El esquema general del equipo construido que permite explicar de forma clara el funcionamiento del mismo se muestra en la Figura 3.9.

A continuación, se presenta un listado de los elementos incluidos en el diseño esquemático de la Figura 3.2 y la forma en que cada uno de ellos ayuda a resolver los requerimientos especificados.

Equipo de bombeo: Su principal función es mantener la cámara de detección y las líneas experimentales en condiciones de alto vacío ($p \approx 10^{-8}$ mbar) antes de comenzar un experimento y evacuar el flujo de gas de permeación durante los experimentos. Además, este equipo

también se empleará para vaciar de gas la zona de alta presión una vez que se finalizan los mismos.

Cámara en T: Su principal función es conectar el equipo de bombeo con la cámara de detección de gases, y en paralelo también con la línea auxiliar procedente de la zona de alta presión. Su presencia es indispensable para asegurar la compartimentación de las distintas zonas del equipo, permitiendo así que la cámara de detección no se vea expuesta a altas presiones de gas o a presión atmosférica en ciertas situaciones rutinarias.

Válvula de aislamiento de la cámara de detección: Su función es el cierre de la salida de la cámara de detección. Junto a la válvula de acceso a la cámara de detección, permite aislar por completo la misma, para preservar el alto vacío necesario en las situaciones en las que sea necesario hacer uso del sistema de bombeo para gas a alta presión de otras zonas del equipo. También se procederá a cerrar ambas válvulas tras montar o desmontar muestras puesto que, tras esa maniobra, la línea de experimentación estará llena de aire a presión atmosférica.

Espectrómetro de masas: Su función es la detección de gases en la cámara de detección, proporcionando una medida directamente relacionada con la presión parcial de una determinada especie química. Es el detector que se empleará en los experimentos que requieran medidas de gran sensibilidad.

Medidor de baja presión: Es el componente encargado de proporcionar una medida de la presión total existente en la cámara de detección de gases. Se empleará en los experimentos en los que no sea necesaria una alta sensibilidad. Es un componente esencial para realizar las calibraciones de las señales proporcionadas por el espectrómetro de masas.

Cámara de detección: Es la cámara en la que se canaliza el flujo de gas de permeación procedente de las líneas experimentales. A ella se acoplan el medidor de baja presión y el espectrómetro de masas. Por ello se necesita que sea una cámara con cuatro entradas, dos de las cuales serán ocupadas por los detectores mientras que las otras dos serán la entrada y salida del flujo de gas de permeación. El orificio de salida de la cámara está directamente conectado a la válvula de aislamiento, mientras que el orificio de entrada está conectado a una tubería en la que se encuentra la válvula de acceso a la misma.

Válvula de acceso a la cámara de detección: Junto a la válvula de aislamiento, es la válvula encargada de aislar por completo la cámara de detección. Separa dicha cámara de un conector en cruz en el que convergen las dos líneas experimentales y la línea auxiliar.

Líneas de experimentación: Tal y como se ha mencionado anteriormente, se dispone de dos líneas de experimentación en paralelo, con el objetivo de poder realizar estudios de permeación de forma simultánea en dos muestras idénticas para conseguir una alta sensibilidad de detección. Frente a la opción de diseñar un portamuestras de mayor tamaño para aumentar la sensibilidad, se prefirió esta opción para prevenir posibles fallos mecánicos. Si se considera que, el esfuerzo máximo al que se ve sometida una placa delgada circular de radio a y de espesor e sometida a una presión P uniformemente distribuida en una de sus caras es proporcional tanto al cuadrado del radio de la placa como a la presión (107):

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{3 \cdot P \cdot a^2}{4 \cdot e^2} \quad 3-3$$

Al aumentar el radio de las membranas, nos veríamos obligados a disminuir la presión de gas para que no aparezcan en la muestra esfuerzos mayores a su resistencia mecánica. Por tanto, se vería compensado el aumento de flujo de permeación debido a una mayor área de permeación, con la disminución del flujo de permeación debida a la reducción de la presión de gas, y no se obtendría beneficio alguno. Además, las muestras de mayor interés para esta tesis doctoral (recubrimientos de W fabricados por pulverización catódica) se fabrican en un equipo que permite obtener espesores homogéneos de recubrimientos únicamente en muestras de hasta unos ~ 3 cm de diámetro, lo cual también limita el posible tamaño de los portamuestras.

Ambas líneas de experimentación cuentan con una válvula de bola tanto en su entrada (zona de alta presión) como en su salida (zona de baja presión). El objetivo de las válvulas de entrada es poder controlar con exactitud el momento en que da comienzo el experimento, exponiendo la muestra a una presión determinada de gas que habrá sido previamente cargada en la zona de alta presión, en el momento en que se abre dicha válvula. El objetivo de las válvulas de salida es tener la capacidad de aislar una línea de experimentación cuando no se está utilizando, reduciendo así la presión de fondo en la zona de alto vacío, lo cual es esencial para asegurar una buena sensibilidad en la detección del flujo de permeación.

En las líneas de experimentación se encuentran los portamuestras (Figura 3.3), que son dos bridas de tipo DN16CF entre las que en lugar de colocar una junta de cobre en forma de anillo como sucede convencionalmente, se coloca la muestra que se quiere estudiar. De esta forma es la propia muestra la que separa la línea de experimentación en dos partes, existiendo, durante los experimentos, una alta presión del gas que se pretende que permee a través de la membrana en la parte superior de la línea, y en la otra un alto vacío necesario para tener una

alta sensibilidad de detección del flujo de permeación. La elección del tamaño DN16CF se realizó de forma que membranas de 100 μm de espesor de níquel (Ni) o acero, materiales que serán seleccionados como sustratos de los recubrimientos de W, sean capaces de soportar los esfuerzos que aparecen al ser expuestas a una presión uniformemente distribuida de 1 bar ecuación 3-3.

Figura 3.3: Fotografía de uno de los portamuestras del equipo de permeación de gases.

Horno: Su misión es modificar la temperatura de los portamuestras en el rango desde temperatura ambiente hasta 500°C, lo cual permite el estudio de la permeación de gases a distintas temperaturas. Por ello, el horno debe envolver a las dos líneas de experimentación en la zona en la que se encuentran los portamuestras.

Línea auxiliar: Se trata de una línea que, gracias a un conector en T, comunica la zona de alta presión en paralelo con el sistema de bombeo y con la cámara de detección. Se trata de una línea externa al horno y en ella no existe portamuestras. La inclusión de esta línea se hace con un doble propósito. En primer lugar, permite conducir un flujo de gas directamente a la cámara de detección para realizar calibraciones de la señal del espectrómetro de masas, tras finalizar un experimento que requiera una alta sensibilidad. Estas calibraciones son necesarias para determinar la constante de proporcionalidad entre la presión de un determinado gas y la señal que proporciona el espectrómetro de masas. Debido al desgaste de los filamentos del espectrómetro de masas dicha constante experimenta variaciones con el tiempo, razón por la cual es recomendable realizar la calibración después de cada medida.

El segundo propósito de esta línea es permitir conectar la zona de alta presión con el sistema de bombeo en las situaciones en las que los portamuestras de las líneas de experimentación tengan una muestra montada y por tanto sea imposible la evacuación de la zona de alta presión

a través de la línea de experimentación. Esta situación tiene lugar principalmente en dos situaciones al comienzo y al final del experimento. La primera de ellas es tras el montaje de muestras en los portamuestras, puesto que la zona superior de las líneas de experimentación pasa a encontrarse a presión atmosférica que es necesario evacuar antes de comenzar el experimento. También se da esta situación tras la finalización de un experimento, momento en el cual es necesario evacuar la zona de alta presión del gas empleado en el experimento.

Entrada de gases: Es el conjunto de tuberías que conecta las válvulas de gases del laboratorio, con las líneas experimentales y con la línea de calibración. Dispone de una válvula de bola y de una válvula de regulación que permite un ajuste fino de la presión del gas que se carga en esta zona.

Medidor de alta presión: Tal y como su nombre indica se encuentra en la zona de entrada de gases o zona de alta presión. Su objetivo es cuantificar la presión a la que se exponen las muestras durante los experimentos.

Figura 3.4: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo para una situación en la que no se prevén experimentos a corto plazo.

Gracias al diseño esquemático es posible describir la configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo para cada una de las situaciones rutinarias de funcionamiento del equipo que se explican a continuación:

1. **Experimento no programado a corto plazo:** En dicha situación el objetivo es mantener todas las zonas del equipo en una situación de alto vacío, que aseguren una presión de fondo tan baja como sea posible en futuros experimentos. Para ello es necesario que todas las zonas del equipo tengan conexión con el sistema de bombeo, para lo cual, como se observa en la Figura 3.4, se mantienen abiertas todas las válvulas del equipo con excepción de la válvula de aislamiento de las líneas de gases que se mantiene cerrada puesto que en esta situación no se necesita la alimentación de gas alguno.

Figura 3.5: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo durante el montaje de las muestras.

1. **Montaje de una muestra:** Como se observa en la Figura 3.5, durante el montaje de una muestra en una de las líneas de experimentación, es necesario mantener cerradas las válvulas de las zonas de alta y baja presión de dicha línea, con el objetivo de

minimizar las zonas que se exponen a presión atmosférica durante el tiempo de montaje. De esta forma las tuberías comprendidas entre ambas válvulas son las únicas que se exponen a presión atmosférica. El resto de zonas del equipo se mantienen en condiciones de alto vacío manteniendo el resto de válvulas abiertas para que permanezcan conectadas al equipo de bombeo.

Figura 3.6: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo mientras se procede al vaciado de la línea de experimentación tras el montaje de una muestra

2. **Vaciado de la línea de experimentación tras el montaje de una muestra:** El objetivo en esta situación es la evacuación del aire a presión atmosférica que se encuentra en la línea de experimentación en la que ha sido montada la muestra. Durante esta etapa se han de limitar al máximo las zonas del equipo por las que el volumen de aire almacenado en la línea experimental va a circular hasta llegar al sistema de bombeo. En particular, se hace hincapié en evitar que la cámara de detección sea expuesta a condiciones atmosféricas razón por la cual durante esta etapa se mantienen cerradas tanto la válvula de acceso de la cámara de detección como la de aislamiento.

También se cerrarán las válvulas de las zonas de alta y baja presión de la línea experimental que no va a ser utilizada en el experimento. Una vez que la cámara de detección y la línea de experimentación, en desuso, se encuentran aisladas, se procede a abrir las válvulas de las zonas de alta y baja presión de la línea experimental en la que se montó la muestra.

Como se observa en la Figura 3.6, el volumen de aire almacenado en la zona de alta presión de dicha línea se evacua a través de la línea auxiliar directamente hacia el equipo de bombeo, mientras que el volumen de aire almacenado en la zona de baja presión es conducido también directamente hacia el equipo de bombeo.

Figura 3.7: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo mientras se alimenta gas en la zona de alta presión

3. **Alimentación de presión de gas en la zona de alta presión:** Tras evacuar el aire acumulado en la línea de experimentación a través de la línea auxiliar, se procede a abrir las válvulas de la cámara de detección, de cara a alcanzar un alto vacío homogéneo en todo el equipo.

Una vez alcanzado el alto vacío requerido ($\approx 10^{-8}$ mbar), se puede alimentar la zona de alta presión con la presión requerida del gas que se vaya a emplear en el experimento. Para ello es necesario aislar la zona de alta presión del equipo de bombeo cerrando la válvula de la zona de alta presión de la línea auxiliar. Como se muestra en la Figura 3.7, también se mantienen cerradas las válvulas de la zona de alta presión de las líneas experimentales. En esas condiciones, se procede a abrir la válvula de aislamiento de la alimentación de gases, junto con la válvula de la línea del gas seleccionado, y a continuación abriendo la válvula de regulación se introduce gas hasta la presión requerida.

Durante esta etapa también se adopta la configuración definitiva para las condiciones del experimento en la zona de baja presión. Esto se consigue cerrando la válvula de entrada al sistema de bombeo de la línea auxiliar, de forma que, todo el caudal de gas procedente de las líneas de experimentación atraviese la cámara de detección aumentando así la sensibilidad de las medidas experimentales.

Figura 3.8: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipo mientras se realizan experimentos.

4. **Experimento en curso:** Para dar comienzo a la medida experimental basta con abrir la válvula de la zona de alta presión de la línea de experimentación, de forma que la muestra montada en el portamuestras se vea expuesta a una alta presión de gas de forma casi instantánea.

A partir de ese momento comenzará a aumentar la presión de gas en la zona de baja presión como consecuencia del flujo de permeación. Se puede observar en la Figura 3.8, que el flujo de permeación es conducido a la cámara de detección desde donde es evacuado por el sistema de bombeo. Durante las medidas experimentales se mantiene cerrada la válvula de aislamiento de alimentación de gases, puesto que el descenso de presión en la zona de alta presión debido a la permeación a través de la muestra es insignificante.

Figura 3.9: Configuración de apertura y cierre de las distintas válvulas del equipodurante la etapa de vaciado del gas tras la realización de una medida experimental.

5. **Vaciado del gas tras la realización de una medida experimental:** Una vez que se da por finalizada la medida experimental, en primer lugar, es necesario eliminar la alta presión de gas presente en la zona de alta presión. Para ello, como se observa en la

Figura 3.9, es necesario hacer uso de la línea auxiliar, abriendo la válvula de la zona de alta presión de dicha línea.

Durante esta etapa es necesario aislar la cámara de detección para evitar que los detectores sean expuestos a una alta presión de gas, por lo que se mantienen cerradas la válvula de acceso a la cámara de detección, así como la de aislamiento.

Una vez que este proceso de evacuación del gas sobrante haya finalizado, se puede proceder a retirar la muestra del portamuestras, para lo cual hay que cerrar las válvulas de las zonas de alta y baja presión de la línea de experimentación reduciendo de esta forma a dicha línea la región que se expondrá a presión atmosférica.

3.5 Diseño en detalle

En esta segunda fase se ha desarrollado un diseño en detalle del equipo a partir del diseño esquemático mostrado en la sección anterior. Se han realizado tres tareas fundamentales en esta etapa:

- Elección de los componentes comerciales en aquellas partes en que sea posible
- Diseño de los componentes no comerciales.
- Determinación de la estructura definitiva del equipo tras el ensamblaje de todos los componentes.

Para el diseño en detalle del equipo se ha usado el software Autodesk Inventor 2014, empleando los modelos CAD 3D proporcionados por el fabricante en muchos de los componentes comerciales, y desarrollando dichos modelos en los casos en que el fabricante no los facilitaba o en los casos de componentes diseñados personalmente. Al ser esta la última fase de diseño antes de proceder a la compra o fabricación de las distintas piezas y componentes es esencial verificar la viabilidad de la estructura definitiva del montaje.

Los componentes que se han seleccionado finalmente son:

- **Equipo de bombeo:** Se ha optado por la estación de bombeo HiCube 80 Eco, DN63CF-F MVP 015 de la casa *Pfeiffer Vacuum*, compuesta por una turbobomba y una bomba rotatoria conectadas en serie (Figura 3.10). La velocidad de bombeo para H_2 que proporciona esta estación es de 44 L/s. La acción combinada de ambas permite reducir la presión del sistema hasta valores inferiores a 10^{-7} mbar. La conexión de la

estación de bombeo al resto del sistema se realiza a través de una brida DN63CF conectada a la cámara en T.

Figura 3.10: Estación de bombeo HiCube 80 Eco, DN63CF-F MVP 015 de la casa Pfeiffer Vacuum, compuesta por una turbobomba y una bomba rotatoria conectadas en serie.

- **Cámara en T:** Se ha seleccionado la cámara DN63CF-40CF REDUCING TEE de la casa *LewVac*. Se trata de una cámara con forma de T fabricada íntegramente en acero inoxidable austenítico AISI 316L. Tal y como se muestra en la Figura 3.11, las dos conexiones paralelas son de tipo DN63CF, mientras que la conexión perpendicular es de tipo DN40CF.

Figura 3.11: Cámara DN63CF-40CF REDUCING TEE con forma de T de la casa LewVac., fabricada íntegramente en acero inoxidable austenítico AISI 316L

- **Válvula de aislamiento de la cámara de detección:** Se ha seleccionado la válvula “Easy Close” all-metal angle valve, Series54DN63 de la casa *VAT*. Se trata de una válvula en ángulo íntegramente fabricada en acero inoxidable austenítico AISI 316L en la que ambas conexiones son bridas de tipo DN63CF (Figura 3.12).

Figura 3.12: Válvula en ángulo “Easy Close” all-metal angle valve, Series54DN63 de la casa VAT fabricada íntegramente en acero inoxidable austenítico AISI 316L

- **Espectrómetro de masas:** El espectrómetro de masas seleccionado es el modelo QMG220M1 de tipo cuadrupolo de la casa *Pfeiffer Vacuum* (Figura 3.13). Cuenta con una fuente de ionización abierta con 2 filamentos de W, y con dos detectores de tipo Faraday y de tipo SEM (del inglés: *Secondary electron multiplier*). Este equipo puede detectar moléculas cuyas masas estén comprendidas entre 1 y 100 uma.

La presión máxima de trabajo es de 10^{-4} mbar con el detector tipo Faraday y de 10^{-5} mbar con el detector (SEM), estando su límite de detección en torno a los 10^{-14} mbar. El tipo de conexión que incorpora es de tipo DN40CF. Este equipo se puede comunicar con un PC mediante conexión Ethernet, e incluye el software propio Quadera, válido para instalar en entorno Windows XP o superior.

Figura 3.13: Espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo, modelo QMG220M1 de la casa Pfeiffer Vacuum

- **Medidor de baja presión:** Se trata del modelo PKR 251 de la casa *Pfeiffer Vacuum* (Figura 3.14). Es un medidor de rango completo que conserva la estabilidad en las medidas hasta presiones inferiores a 10^{-9} mbar. Este modelo es compatible con el software Quadera incluido en el espectrómetro de masas, lo cual permite añadir la señal de presión total obtenida a las señales de presión parcial de los distintos gases. La conexión de este modelo es una brida de tipo DN40CF.

Figura 3.14: Medidor de rango completo, modelo PKR 251 de la casa Pfeiffer Vacuum.

- **Cámara de detección:** Se eligió la cámara FL-4X63CF-L de la casa *LewVac* (Figura 3.15). Es una cámara fabricada en acero AISI 304, de 4 entradas colocadas en cruz, en la que todas sus conexiones son de tipo DNC63F.

Figura 3.15: Cámara de 4 entradas colocadas en cruz, fabricada en acero AISI 304, modelo FL-4X63CF-L de la casa LewVac.

Debido a que el medidor de baja presión y el espectrómetro de masas han de estar conectados a esta cámara, y que sus conexiones son de tipo DN40CF, es necesario

colocar entre la cámara y ambos componentes sendos reductores de DN63CF a DN40CF.

Para que la calidad de las medidas del espectrómetro de masas y del medidor de presión sea lo mejor posible, ambos deben estar situados lo más cerca posible del centro de la cámara principal, por lo que los reductores que se eligieron fueron del tipo “ZERO LENGTH”, en concreto los FL-Z63-40L de la casa *LewVac* (Figura 3.16).

Figura 3.16: Reductores del tipo “ZERO LENGTH”, que se eligieron para conectar el medidor de baja presión y el espectrómetro de masas a la cámara principal, modelo FL-Z63-40L de la casa LewVac

- **Líneas de experimentación:** Están construidas con tubos de AISI 316L de 0.5 pulgadas de diámetro y por los portamuestras formados por bridas DN16CF fabricadas también con acero AISI 316L. La elección del tamaño de las bridas se realizó de forma que membranas de 100 μm de espesor de Ni o acero, materiales que serán seleccionados como sustratos de los recubrimientos de W, sean capaces de soportar los esfuerzos que aparecen al ser expuestas a una presión uniformemente distribuida de 1 bar ecuación 3-3. El tamaño de la brida comercial de tamaño inmediatamente mayor (DN40CF) obligaría a usar muestras de 40 mm de diámetro. La tensión a la que se verían sometidas las muestras en su centro sería demasiado elevada (ecuación 3-3), pudiendo llegar a fracturarse el recubrimiento en los casos en los que se estén caracterizando bicapas. El diámetro de los tubos se seleccionó por ser el que mejor se adapta a las bridas DN16CF que se emplean como portamuestras (Figura 3.17).

Figura 3.17: Esquema de las líneas de experimentación y de los portamuestras, todo ello fabricado en acero AISI 316L.

En cada una de las líneas experimentales se incluye un fuelle como el mostrado en la Figura 3.18 que tiene como objetivo facilitar el montaje de las muestras, ya que permite variar la distancia entre las dos mitades de los portamuestras. Estos fuelles fueron encargados a medida a la casa *LeuVac*, puesto que las dimensiones que ofrecían por defecto en sus catálogos no eran las adecuadas para nuestro equipo.

Figura 3.18: Fuelle instalado en cada una de las líneas experimentales con el objetivo facilitar el montaje de las muestras.

Se trata de componentes “Bellow-Hose” de 25 mm de longitud de fuelle en ausencia de carga, al que en lugar de conectores tipo DN-CF como los mostrados en la Figura 3.18, se le han soldado en ambos extremos conectores de tipo VCR (Figura 3.19). Este tipo de conectores son los elegidos para todas las conexiones de las líneas de experimentación cercanas a la zona calefactada, (fuelles y válvulas de las zonas de alta y baja presión) ya que, por su proximidad con el horno, pueden experimentar variaciones de temperatura y en estas condiciones el conector VCR es el que asegura un mejor sellado.

Figura 3.19: Esquema de conectores VCR soldados en ambos lados del fuelle.

El resto de los componentes de las líneas de experimentación y del resto del equipo, como adaptadores tipo codo, adaptadores tipo T, adaptadores tipo cruz o el resto de válvulas del equipo que se encuentran a una mayor distancia de la zona calefactada, presentan conectores estándar de sujeción mecánica mediante dos férulas (Figura 3.20).

Figura 3.20: Esquema de conectores estándar de sujeción mecánica mediante dos férulas, situados en las zonas alejadas de la zona calefactada.

Los dos extremos de ambas líneas de experimentación están conectados a sendos adaptadores en cruz, a los cuales también está conectada la línea auxiliar. La línea de alimentación de gases se encuentra conectada al adaptador en cruz de la zona de alta presión, mientras en la zona de baja presión, el adaptador en cruz está conectado a la válvula de acceso a la cámara de detección.

- **Horno:** Debido a las exigentes restricciones morfológicas que debe tener, es un componente de diseño y fabricación propia.

El horno tiene forma de prisma rectangular, con unas dimensiones externas de $20 \times 27 \times 35 \text{ cm}^3$ que no pueden exceder ciertos límites para que sea viable su

ubicación en el equipo (Figura 3.21). El horno consta de dos mitades simétricas que encajan formando un prisma rectangular. Las paredes superior e inferior del horno tienen dos orificios por los que entran y salen las líneas de experimentación, quedando los portamuestras de ambas líneas en el interior del horno (Figura 3.22). El acoplamiento de las dos piezas del horno se realiza mediante 4 tornillos que roscan en varias tuercas soldadas a la parte exterior del horno.

Figura 3.21: Vista exterior del horno de fabricación casera con forma de prisma rectangular, con unas dimensiones externas de $20 \times 27 \times 35 \text{ cm}^3$

Figura 3.22: Vista transversal del horno en el que se observan los orificios por los que entran y salen las líneas de experimentación.

El horno está fabricado con láminas de aluminio de 2 mm de espesor. Sus paredes interiores están forradas con aislante térmico de 50 mm de espesor. El aislante se adquirió en la casa *Promat*, y se trata del modelo Promalight-1000X que tiene una conductividad térmica y una capacidad calorífica de entre $0.023\text{-}0.036 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y $0.86\text{-}1.07 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ respectivamente en el intervalo de temperaturas entre 200°C y 800°C , y una densidad de $280 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Este aislante se suministra en forma de planchas de 50 mm de espesor, que han de ser cuidadosamente cortadas en múltiples fragmentos con las dimensiones adecuadas para que encajen en el interior del horno.

Tras colocar el aislante en las paredes interiores del horno, éste se recubre con papel de aluminio con el fin de aumentar la reflectancia de las paredes internas del horno y así minimizar las pérdidas térmicas. Además, en el volumen interior del horno, se sitúa una resistencia eléctrica con una potencia de 500 W responsable del calentamiento. Tanto la potencia de la resistencia eléctrica, como las dimensiones del horno, y el espesor necesario de aislante fueron seleccionados fijando como requisito que en el interior del horno se puedan alcanzar temperaturas de hasta 500°C sin que la superficie externa del horno exceda de 40°C por motivos de seguridad. Se ha pretendido también que el volumen interior del horno sea suficiente como para permitir una correcta manipulación de los portamuestras que facilite el montaje de las muestras en ello.

- **Línea auxiliar:** Se trata de una tubería de 0.5 pulgadas de diámetro fabricada en AISI 316L, en la que, a diferencia de las líneas de experimentación, no se han incorporado ni portamuestras ni fuelle. Esta línea comunica, sin atravesar el horno, la zona de alta presión en paralelo con la cámara de detección y con la cámara en T.

Para facilitar el montaje, se decidió que el componente que comunica con la cámara en T sea una manguera flexible modelo SS-FJ8RM8RM8-21CM de la casa *Swagelok Ibérica* (Figura 3.23), para la que se solicitó específicamente que las conexiones de ambos extremos fueran del tipo estándar de sujeción mecánica con dos férulas (Figura 3.20). La presencia de este componente permite unos mayores márgenes de error en el posicionamiento del resto de componentes del equipo.

Figura 3.23: Esquema de la línea auxiliar fabricada mediante una malla de acero flexible (modelo SS-FJ8RM8RM8-21CM de la casa Swagelok Ibérica) en cuyo extremo final se ha soldado una conexión fabricada en acero i acero AISI 316L.

- **Medidor de alta presión:** Es un medidor del modelo APR 266 de la casa *Pfeiffer Vacuum*, que permite medir presiones en el rango de 1 mbar a 10 bar (Figura 3.24). Está conectado a un adaptador en T situado en la línea de alimentación de gases, entre la válvula de aislamiento de la línea de alimentación de gases y el adaptador en cruz de la zona de alta presión. Este medidor es el encargado de medir la presión de gas a la que se exponen las muestras en los experimentos.

Figura 3.24: Imagen del medidor de presión modelo APR 266 de la casa Pfeiffer Vacuum, situado en la zona de alta presión.

En la Figura 3.25 se muestra una vista general del diseño detallado del equipo.

Figura 3.25: Vista general del diseño detallado del equipo de permeación de gases con (a) y sin chasis (b) realizado con Autodesk Inventor 2014 en el Proyecto de Fin de Carrera de Álvaro Tomás. Fotografía del equipo de permeación de gases (c).

3.6 Montaje

A continuación, se detalla cada uno de los pasos de la secuencia del montaje mostrada en la Figura 3.26.

1. Chasis y equipo de bombeo:

El primer componente que se ubicó en el chasis fue el equipo de bombeo, puesto que, tal y como se observa en el diseño en detalle, es el componente que se encuentra en una cota más baja. Este aspecto, junto al hecho de que se trate del componente más pesado del equipo de permeación, llevó a decidir que la opción más sencilla y lógica fuera comenzar el montaje desde la zona inferior y posteriormente añadir los componentes en contacto directo con este.

2. Cámara en T y válvula de aislamiento de la cámara de detección:

A continuación, se conecta la cámara en T sobre el equipo de bombeo y la válvula de aislamiento de la cámara de detección en la brida superior de la cámara en T. No se procede aún a instalar la manguera que debe conectarse a la brida intermedia de la

cámara en T, ya que este componente ha de ser el último en ser montado, puesto que por la flexibilidad que posee, permite solventar las posibles desalineaciones arrastradas del montaje del resto de componentes.

Figura 3.26: Secuencia del montaje del equipo.

3. Cámara de detección y detectores:

Posteriormente se conecta la cámara de detección a la válvula de aislamiento de la cámara de detección. Como consecuencia del peso de este componente, es necesario anclar al chasis un perfil metálico de forma que la cámara de detección repose sobre él, evitando así que se genere un par de fuerza que podría conducir a pequeñas fugas de vacío en las conexiones de la válvula de aislamiento de la cámara de detección con la válvula en T y con la propia cámara de detección (Figura 3.27). En esta secuencia, se conectan también el espectrómetro de masas en la brida superior, y el medidor de baja presión en la brida lateral.

Figura 3.27: Fotografía de los perfiles metálicos utilizados para anclar la cámara de detección y los detectores al chasis para aliviar su peso y así evitar posibles fugas de vacío.

4. Válvulas de alta y baja presión de las líneas de experimentación:

El siguiente paso consistió en el montaje de las válvulas de las líneas de experimentación, las cuales se fijan sobre sendos perfiles metálicos anclados a las barras frontales del chasis a la altura correspondiente. Fijadas las válvulas se pueden montar las tuberías de la zona inferior, que conectan las líneas de experimentación con la cámara de detección.

5. Tuberías de conexión de las líneas de experimentación y de la línea auxiliar a la cámara de detección:

En este momento se procede a conectar las líneas de experimentación con la cámara de detección. Para ello ambas líneas son conectadas a un conector en cruz, que a su vez se conecta con la brida inferior de la cámara de detección. Entre el conector en

cruz y la cámara de detección se monta también la válvula de acceso a la cámara de detección. Además, se aprovecha a unir al conector en cruz parte de la línea auxiliar, que comprende la válvula de la zona de baja presión de la línea auxiliar, el conector en T al que se conectará en el último paso la manguera hacia la cámara en T y la válvula de la zona de alta presión de la línea auxiliar.

6. Líneas de experimentación:

Para el montaje de las líneas de experimentación fue necesario soldar 4 tuberías de 1/2 pulgadas de diámetro a bridas de tamaño DN16CF, que harán las veces de portamuestras. Una vez realizadas las soldaduras se procedió a conectar las válvulas de alta presión a los fuelles y éstos a dos de las 4 tuberías previamente soldadas a bridas DN16CF. Por último, se conectaron las 2 tuberías restantes a las válvulas de baja presión, para finalizar con la conexión de las 2 bridas DN16CF correspondientes a cada línea de experimentación. Esta última conexión es sencilla gracias a la presencia de los fuelles en la parte superior que permiten alejar o aproximar las dos mitades de cada línea de experimentación dentro de un amplio rango.

7. Tuberías de la zona de alta presión:

Una de las últimas etapas del montaje consistió en la colocación de las tuberías de la zona de alta presión. Las dos válvulas de alta presión de las líneas experimentales fueron conectadas mediante tuberías de 1/2 pulgadas a un conector en cruz. Dicho conector se unió también mediante tubería de 1/2 pulgadas con la válvula de alta presión de la línea auxiliar, finalizando así el montaje de esta línea. Por último, el conector en cruz se conecta mediante una tubería de 1/2 pulgadas a un conector en T al cual se conecta el medidor de alta presión. En el otro extremo del conector en T se conectan en serie la válvula de aislamiento de la alimentación de gases, y la válvula de regulación. Esta válvula de regulación tiene un extremo sin conectar, el cual puede unirse a la línea de gases que se desee.

8. Manguito de conexión de la línea auxiliar con la cámara en T:

Una vez que todas las cámaras, tuberías y válvulas del equipo han sido montadas, se procede a la colocación del manguito que comunica el conector en T de la línea auxiliar con la cámara en T situada encima del sistema de bombeo. Este componente es el último en ser colocado puesto que por su flexibilidad permite ser conectado incluso existiendo ciertas desviaciones en las posiciones del resto de componentes.

Figura 3.28: Fotografía del manguito de conexión a la línea auxiliar

9. Horno:

Para dar por finalizado por completo el montaje del equipo, es necesario colocar el horno en su ubicación, envolviendo a los portamuestras de ambas líneas de experimentación. Para ello, en primer lugar, se ancla al chasis una de las mitades del horno y posteriormente la otra mitad se fija a la primera mediante uniones atornilladas.

Figura 3.29: Fotografías del horno del equipo de permeación de gases, sin tapa (izquierda) y con tapa (derecha).

3.7 Modificaciones realizadas tras el montaje

Una vez terminado el montaje se procede al testeo del equipo para asegurar que su funcionamiento cumple con las expectativas. En esta fase se detectó que pequeñas modificaciones del equipo podrían conducir a un mejor funcionamiento del mismo.

La principal modificación que se consideró adecuada tiene que ver con el modo de montaje de las membranas en el portamuestras. Se observó que el hecho de colocar únicamente la membrana como separación entre las dos bridas que componen el portamuestras podría ser un problema en los casos en los que la membrana o el recubrimiento depositado sobre ella

estuviera fabricado con un material duro y frágil. Este es el caso de los recubrimientos de W fabricados en esta tesis. Cuando se procede a montar dichas muestras, hay un riesgo elevado de que el recubrimiento se agriete como consecuencia de la presión tan localizada ejercida por las cuchillas de las bridas. Un recubrimiento agrietado es inservible de cara a realizar experimentos de permeación por lo que hubo que idear una alternativa al montaje pensado inicialmente. Como solución se propuso que las cuchillas de las bridas no penetraran directamente en la membrana, sino que lo hicieran en sendas piezas de un material ductil como el cobre, colocadas a ambos lados de la membrana. Es importante mencionar que la superficie de contacto de las piezas de cobre con la membrana debe tener una baja rugosidad de forma que al realizar el apriete de las bridas del portamuestras, haya un sellado adecuado entre el cobre y la membrana.

La pieza de cobre de la brida superior es un anillo plano de 2 mm de espesor y de diámetros externo e interno de 21,3 y 16,0 mm mientras que la pieza de cobre situada en la brida inferior, se decidió que fuera un disco con perforaciones. La razón de esta elección es que con dicha pieza colocada bajo la membrana, la presión de gas con la que se puede alimentar a la zona de alta presión es mucho mayor, puesto que los esfuerzos a los que se ve sometida la membrana son mucho menores, al estar impedida su deformación por el disco de cobre. Los orificios realizados al disco permiten que el flujo de gas de permeación pueda alcanzar la tubería inferior de la línea de experimentación sin notar reducción alguna. Con esta modificación se consigue por tanto aumentar de forma muy notable el flujo de permeación, al ser capaces de emplear presiones de gas de hasta 8 bar. En la Figura 3.30 se puede observar esquemáticamente el nuevo montaje.

Figura 3.30: Dibujo esquemático de las piezas de cobre que se diseñaron para que las cuchillas de las bridas no apoyaran directamente sobre la muestra.

La segunda modificación llevada a cabo en el sistema está directamente relacionada con el hecho de emplear presiones de gas de hasta 8 bar en la zona de alta presión. Se creyó conveniente que los fuelles colocados en ambas líneas de presión no se vieran expuestos a presiones tan elevadas, por lo que pasaron a estar ubicados en la zona de baja presión de las líneas de experimentación, entre los portamuestras y las válvulas de la zona de baja presión de las líneas de experimentación.

Por último, debido también a la elevada presión de gas existente en la zona de alta presión tras realizar un experimento, se creyó conveniente instalar una bomba rotatoria conectada a dicha zona. De esta forma se pueden evacuar los 8 bar presentes en esta zona con la nueva bomba, y una vez reducida la presión de gas por debajo de 1 mbar proceder a continuar el vaciado con el equipo de bombeo principal. Actuando de esta forma limitamos la cantidad de gas que atraviesa la zona de baja presión, de manera que el sistema se mantiene en mejores condiciones de vacío de cara a futuros experimentos. La bomba se conecta mediante una tubería de plástico, a un adaptador en T ubicado en la línea auxiliar, entre el adaptador en cruz y la válvula de la zona de alta presión de la línea auxiliar.

4. Resultados

4.1 Fabricación de wolframio nanoestructurado

En este capítulo se presenta un estudio sistemático de la influencia de la potencia de depósito en la adhesión de recubrimientos de W nanoestructurado (NW) mediante pulverización catódica asistida por magnetrón en configuración de corriente continua (*DC-magnetron sputtering*). El objetivo es obtener recubrimientos de NW de gran pureza, con una gran densidad de GBs, altamente compactos, y que se adhieran al sustrato sobre el que son depositados. Posteriormente, para aquellos recubrimientos que no se delaminen se estudia la dependencia de la morfología, microestructura y estado tensional en función de su grosor. Finalmente, se analiza la posible influencia del sustrato en la morfología, microestructura y estado tensional de los recubrimientos.

Para realizar estos estudios, se combinan diferentes técnicas de caracterización. La determinación de la morfología se va a llevar a cabo mediante microscopia electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM). La estructura cristalina se va a analizar mediante difracción de rayos-X (XRD) y de electrones, SAED (del inglés: *Selected area electron diffraction*). La composición química elemental y la densidad atómica superficial se van a estudiar mediante técnicas de haces de iones (RBS).

4.1.1 Introducción

Diversos autores reportan sobre la fabricación de recubrimientos de W mediante diferentes métodos tales como haz de electrones (108), depósito por arco (109), depósito por láser pulsado (110), epitaxia de haces moleculares (111) y pulverización catódica (112). El más atractivo de todos ellos desde el punto de vista de aplicaciones industriales es el de pulverización catódica (por su fácil escalabilidad, porque es respetuoso con el medio ambiente, fácil control, versatilidad, y bajo costo). A pesar de estas ventajas, uno de los inconvenientes de la pulverización catódica es el estrés interno que desarrollan los recubrimientos depositados mediante esta técnica, ya que este estrés puede conducir al agrietamiento del recubrimiento y/o a la pérdida de adhesión del mismo al sustrato, imposibilitando sus aplicaciones industriales. Por lo tanto, el control del estrés interno de los recubrimientos es un punto muy importante que debe ser tenido en cuenta de cara a aplicaciones industriales.

Existen diversos métodos que permiten reducir el estrés en los recubrimientos depositados por pulverización catódica tales como: aplicar al sustrato un voltaje RF (113), atacar el sustrato

con un plasma previamente al depósito del recubrimiento (114), uso de intercapas metálicas (115) y uso de intercapas de W nanoestructurado (116,117). De acuerdo con Thornton, el estrés interno de los recubrimientos también se puede minimizar controlando los parámetros utilizados en el proceso de pulverización, como la presión del gas de trabajo, la distancia entre el cátodo y el sustrato, la temperatura del sustrato y la tensión aplicada al cátodo (118).

4.1.2 Optimización de los parámetros del depósito para obtener recubrimientos de NW sin delaminación espontánea.

Los recubrimientos de W estudiados en esta tesis se depositan por el método de pulverización catódica asistida por magnetrón en corriente continua, presentado en el capítulo 2.1, a partir de un blanco de W de alta pureza (99,95%) en presencia de una atmósfera de argón (Ar) con una alta pureza (99,9999%). La presión de Ar en la cámara de vacío que ha sido empleada en los depósitos es en todo momento igual a 8×10^{-3} mbar. Los depósitos se han llevado a cabo manteniendo el sustrato paralelo al magnetrón. La distancia entre el cátodo y el sustrato se mantuvo constante e igual a 8 cm. Los recubrimientos fueron depositados a temperatura ambiente. La selección de la temperatura se hizo de cara a simplificar significativamente el proceso en posibles futuras aplicaciones industriales. Con el objeto de fabricar recubrimientos puros, previamente al depósito se realizó una limpieza del blanco de W consistente en mantener el magnetrón encendido durante 5 min, pulverizando así las posibles impurezas que pudieran existir en la superficie del blanco de W.

El estudio de la influencia de la tensión de cátodo en la adhesión, morfología y microestructura de los recubrimientos se hizo en un primer conjunto de muestras fabricadas sobre sustratos comerciales de Si (100) monocristalino. Antes de comenzar el proceso de pulverización los sustratos se limpian con agua y jabón, seguidos de un baño en isopropanol. Posteriormente los sustratos se secan exponiéndolos a un flujo de aire forzado procedente de una pistola de aire comprimido.

Con el objetivo de establecer un proceso de fabricación de muestras fácilmente transferible al sector industrial además de realizar los depósitos a temperatura ambiente es importante que la tasa de depósito sea elevada, es decir que la potencia de cátodo sea alta. Sin embargo, potencias de depósito altas, generalmente se relacionan con el desarrollo de grandes tensiones internas en las muestras que desencadenan la pérdida de adhesión de éstas al sustrato. Por ello, en primer lugar, el objetivo es saber cuál es la potencia más alta que nos permite fabricar recubrimientos que se adhieran al sustrato. Para ello se realiza un estudio de la influencia de la

potencia de depósito en la adhesión de los recubrimientos de NW. Este estudio se realiza en dos grandes etapas:

La primera de ellas consiste en una caracterización burda de la apariencia de los recubrimientos mediante observación directa y microscopía óptica (Figura 4.1). El objetivo de esta etapa es principalmente descartar las condiciones de depósito que producen recubrimientos que se delaminan del sustrato de forma espontánea y en ausencia de cargas mecánicas externas.

La segunda etapa consiste en una observación más detallada de la morfología de los recubrimientos mediante SEM. En esta etapa se acotan las condiciones de depósito que permiten obtener recubrimientos nanoestructurados, que presenten una intercara limpia con el sustrato y en los que no se observen microgrietas o poros.

La Tabla 4-1 muestra un resumen de las potencias de cátodo, de las tasas de depósito y de la apariencia de las muestras estudiadas.

Potencia de cátodo (W)	Espesor (nm)	Tasa de depósito (nm/min)	Apariencia
220	-	-	MALA
160	-	-	MALA
100	-	-	MALA
50	30	10	BUENA
48	1860	19	BUENA
46	450	15	BUENA
46	3900	16	BUENA
45	190	19	BUENA
45	1120	19	BUENA
30	200	13	BUENA

Tabla 4-1: Tabla resumen en la que se muestran los parámetros de pulverización catódica que fueron estudiados en la optimización del proceso de depósito

Como se observa en la Tabla 4-1, los recubrimientos producidos con potencias de cátodo inferiores a 50 W no sufren delaminación espontánea, mientras que aquellos que se depositan a potencias de cátodo superiores a 100 W sí. Como ejemplos representativos de ambos tipos de recubrimiento, en la Figura 4.1 se muestran imágenes de microscopía óptica de recubrimientos depositados a 45 W y a 160 W. En ella puede observarse que el recubrimiento depositado a 160 W presenta una superficie en la que se distinguen claramente zonas con diferentes tonalidades: las zonas más claras corresponden a regiones en las que el

recubrimiento de NW ha mantenido su integridad, mientras que las zonas más oscuras se corresponden con la superficie del sustrato de silicio (Si) que ha quedado al descubierto tras una delaminación espontánea del recubrimiento. Además, en esta imagen también se observa la presencia de grietas. Estas grietas tienen su origen en las tensiones internas que se generan en el recubrimiento durante el depósito (119), que son debidas fundamentalmente al alto grado de tensión residual que presentan los recubrimientos. La aparición de grietas en las muestras depositadas a alta potencia de cátodo pone de manifiesto el efecto del fenómeno de *peening* o martilleo (120). El *peening* es un proceso inherente al método de pulverización catódica, según el cual los átomos que llegan al sustrato desde el cátodo transfieren parte de su momento a los átomos que conforman el recubrimiento. Es decir, a altas tensiones de cátodo los átomos eyectados desde este poseen una energía tal que no son completamente termalizados en su viaje por el plasma y llegan al sustrato con una determinada energía que depende entre otros parámetros de la tensión aplicada al cátodo y que es suficiente como para compactar el material al que llegan. Los procesos de *peening* son los responsables de producir recubrimientos más densos, pero también con mayores tensiones internas. La compactación es mayor a medida que aumenta la energía con la que los átomos se depositan sobre el recubrimiento, la cual es proporcional a la tensión aplicada al cátodo y por tanto aumenta con la potencia.

Figura 4.1: Imagen de microscopía óptica de un recubrimiento de NW depositado por pulverización catódica con una potencia de cátodo de 160 W a) y 45 W b). Imagen SEM de sección transversal de un recubrimiento de 4000 nm de NW depositado por pulverización catódica con una potencia de cátodo de 45 W c)

En la Figura 4.1b se observa que el recubrimiento depositado con una potencia de cátodo de 45 W presenta un aspecto homogéneo en su superficie sin zonas delaminadas ni signos o indicios de grietas, lo que pone de manifiesto que el recubrimiento presenta una adhesión aceptable con el sustrato.

En la Figura 4.1c se muestra una imagen de sección transversal del recubrimiento fabricado a una potencia de cátodo de 45 W tomada mediante SEM. En ella se aprecia una intercara brusca

pero limpia entre el recubrimiento de NW y el sustrato de Si (100). Por tanto, los datos obtenidos por SEM corroboran lo observado por microscopía óptica pudiendo concluir que para potencias de cátodo inferiores a 50 W se obtienen recubrimientos de NW que presentan una adhesión aceptable con el sustrato.

Una vez que se han identificado aquellas potencias de depósito que dan lugar a recubrimientos bien adheridos, el siguiente paso es el estudio de la influencia de la potencia en la tasa de depósito, ya que minimizar el tiempo de depósito es muy positivo, sobre todo de cara a futuras aplicaciones comerciales.

Para el cálculo de la tasa de depósito se han depositado muestras especiales sobre las que tal y como muestra la Figura 4.2 se ha colocado una máscara de vidrio. De esta manera se crea un escalón entre el sustrato y el recubrimiento cuyo grosor es igual al de la capa depositada. Posteriormente el grosor de los recubrimientos depositados se midió mediante perfilometría. Conociendo el tiempo de depósito (t), y el espesor del recubrimiento (d), la tasa de depósito se calcula como (d/t). La tasa de depósito de los recubrimientos para cada una de las potencias de cátodo se muestra en la Tabla 4-1.

Figura 4.2: Vista de uno de los portamuestras utilizados en el proceso de pulverización catódica, en el que se montaron los sustratos a recubrir. En la imagen se aprecian las dos máscaras de vidrio situadas sobre el sustrato con objeto de formar un escalón que permita la medición del espesor del recubrimiento depositado mediante perfilometría.

Así mismo en la Figura 4.3 se muestra una imagen SEM de vista superior en la que se observa que la superficie del recubrimiento está formada por granos de tamaño nanométrico. Para la determinación del tamaño medio de grano a partir de esta imagen se ha construido un histograma, gracias a un software de tratamiento de imágenes, a partir de la intensidad de los

tonos grises a lo largo de una línea aleatoria como la trazada en la imagen. Los resultados obtenidos indican que el tamaño de los granos oscila entre los 50 nm y los 150 nm.

Figura 4.3: Imagen SEM de una muestra de NW depositada por pulverización catódica, a partir de la cual se ha construido un histograma a partir de la intensidad del tono gris a lo largo de la línea trazada en la imagen SEM. El histograma muestra que el tamaño de los granos oscila entre 100 nm y 150 nm.

Una vez que los parámetros del depósito por pulverización catódica fueron optimizados para obtener recubrimientos nanoestructurados adheridos al sustrato, se procede a llevar a cabo un estudio más detallado de los mismos.

4.1.3 Influencia del espesor de los recubrimientos en su morfología, microestructura y estado tensional

Uno de los objetivos de esta tesis es el estudio de los GBs en los efectos de la irradiación en el W. Para ello, la mayor parte de las muestras van a ser implantadas con H a 170 keV y con C a 665 keV, que es la energía estimada con la que dichos iones alcanzarán la primera pared en reactores de ICF en configuración de blanco directo como es el caso de HiPER (23,38). El rango de penetración de estos iones es ~ 680 nm para el H y ~ 510 nm para el C. Además, teniendo en cuenta que en estos reactores se puede generar H y D a energías de unos cuantos

MeV (2.55 y 3.46, respectivamente) que penetran hasta 10 y 20 μm (38) y que el papel del PFM es frenar a estos iones antes de que alcancen el material estructural se estima muy oportuno realizar un estudio de la influencia del espesor de los recubrimientos de NW en su morfología, microestructura, estado tensional y propiedades mecánicas.

Para ello se depositó un conjunto de cinco recubrimientos de NW sobre Si (100) monocristalino a una potencia de cátodo de 45 W, una presión de Ar de 8×10^{-3} mbar y a temperatura ambiente. Estos parámetros de crecimiento fueron los mismos en el depósito de todas las muestras. El único parámetro que se modificó en la fabricación de los distintos recubrimientos es el tiempo de depósito que variándose entre 2 min y 210 min fue seleccionado para producir recubrimientos con espesores que varían desde los 30 nm hasta los 4 μm .

4.1.3.1 Morfología

En la Figura 4.4 se muestran imágenes SEM de vista superior y de sección transversal de recubrimientos con distinto espesor. Todos ellos presentan una morfología similar con columnas que crecen perpendicularmente al sustrato. Las columnas presentan una forma de pirámide invertida compatible con la zona T del diagrama de Thornton (120). Debido a la forma piramidal de las columnas, su diámetro promedio en la superficie del recubrimiento es mayor cuanto mayor es el espesor del recubrimiento, siendo unos 70 nm en los recubrimientos de 250 nm de espesor y 400 nm en los recubrimientos de 4 μm de espesor (Figura 4.5).

Tal y como ha reportado Thornton (119) los recubrimientos que se corresponden a la zona T, o zona de transición del diagrama que lleva su nombre tienen una estructura bastante densa. Este tipo de recubrimientos se forma en sustratos muy lisos y para bajos valores de $T_{\text{depósito}}/T_{\text{fusión}}$ cuando los átomos del metal llegan al sustrato en dirección perpendicular, como sucede en la configuración empleada en los depósitos aquí reportados. Además, las imágenes de sección transversal tomadas por SEM mostradas en la Figura 4.4 revelan la ausencia de huecos entre las columnas. Este resultado difiere de los publicados para materiales similares, en los que, para obtener estructura columnar, se ha de recurrir al depósito por pulverización catódica con incidencia oblicua, por lo que aparecen huecos entre las columnas, debidos al efecto de sombra típico de esta configuración (121). Por lo tanto, la ausencia de huecos indica que los responsables del crecimiento columnar son los iones energéticos.

Figura 4.4: Imágenes SEM de vista superior y de sección transversal de los recubrimientos de NW con espesores de (a) 250 nm, (b) 600 nm, (c) 1200 nm, (d) 2000 nm, (e) 4000 nm depositados por pulverización catódica sobre sustratos de Si (100) y (f) de un recubrimiento de NW de 1800 nm de espesor depositado sobre un sustrato de acero.

Figura 4.5: Diámetro superior de las columnas que forman los recubrimientos de NW en función del espesor del recubrimiento.

Un aspecto importante que ha de ser tenido en cuenta cuando se trabaja con materiales nanoestructurados es la arquitectura de sus GBs, ya que influye de forma notable en las propiedades del material (resistencia a la radiación, propiedades mecánicas) (122). Por esta razón, una vez conocida la morfología de los recubrimientos, es importante saber el tipo de GBs que poseen. Para ello se han tomado imágenes TEM como las mostradas en la Figura 4.6a y la Figura 4.6b. En estas imágenes de campo oscuro, medidas para un recubrimiento con un grosor de 30 nm se observan granos con formas anisotrópicas, y tamaños típicos entre 50 nm y 150 nm. Además se aprecia un alto contraste de color entre los diversos granos, lo que indica que la mayoría de las fronteras de grano son de alto ángulo.

Figura 4.6: Imágenes TEM de campo oscuro tomadas a diferentes escalas (a), (b) y patrón de difracción medido en un área seleccionada (c) donde se observa que los recubrimientos son policristalinos y están formados por granos de unos 50 nm.

4.1.3.2 Microestructura y estado tensional

La microestructura de los recubrimientos ha sido caracterizada mediante difracción de electrones medida en un área seleccionada (SAED) y de rayos-X (XRD). El estado tensional de los recubrimientos se ha derivado a partir de las medidas XRD.

La Figura 4.6c muestra el patrón de difracción de un recubrimiento de NW con un grosor de 30 nm. Este patrón indica que el recubrimiento es policristalino y se corresponde con la fase α del W, que es la fase estable del W con estructura cúbica centrada en el cuerpo, bcc (del inglés: *body centered cubic*). Este resultado contrasta con lo publicado por otros autores quienes reportan la presencia de patrones asociados tanto a la fase α del W como a la fase β (123,124) en recubrimientos de W nanoestructurado similares. La fase β es una fase metaestable cuyas reflexiones más intensas son las de sus planos $\{210\}$ y $\{211\}$ y que solo se estabiliza en presencia de impurezas, como por ejemplo oxígeno (O) (123,125). Shen *et al* (125) reportan que la fase β solo se estabiliza cuando la concentración de oxígeno es superior al 5%.

En nuestro caso, el descartar la presencia de la fase β en los recubrimientos a partir de los datos mostrados en la Figura 4.6c no es trivial, ya que las distancias interplanares de los planos $\{110\}$ del W- α y de los planos $\{210\}$ del W- β son muy similares ($d_{W-\alpha \{110\}} = 0.2238$ nm y $d_{W-\beta \{210\}} = 0.2256$ nm) y por tanto sus reflexiones se encuentran muy próximas. De manera que su análisis no nos permite descartar convincentemente la ausencia de fase β . Sin embargo, de existir la fase β en nuestros recubrimientos, sus planos $\{211\}$ darían lugar a una reflexión ($d_{W-\beta \{210\}} = 0.2062$ nm) con una intensidad (I) relativa a la producida por los planos $\{210\}$, $I_{W-\beta \{211\}} / I_{W-\beta \{210\}} = 0.96$. Esta reflexión sería visible entre las reflexiones de W- $\alpha \{110\}$ y W- $\alpha \{200\}$, y no lo es por lo que se puede afirmar que los recubrimientos crecidos son W- α . Este resultado nos indica que en las condiciones en las que se fabrican los recubrimientos de NW, esta fase β no puede estabilizarse, lo que nos permite intuir de alguna manera que de haber O, su contenido en los recubrimientos fabricados debe ser inferior al 5% (125). Esta intuición es posteriormente corroborada mediante medidas de RBS (sección 2.6.1).

Los resultados de XRD para recubrimientos con distintos grosores se muestran en la Figura 4.7. En todos los difractogramas se observa que los recubrimientos de NW producidos presentan cuatro picos de Bragg que se corresponden con las reflexiones producidas por los planos $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$ y $\{220\}$ de la fase α del W. Estos resultados están de acuerdo con lo observado por SAED lo que pone de manifiesto que los recubrimientos de NW son policristalinos y monofásicos estando formados únicamente por la fase estable del W con

estructura bcc (126). El pico correspondiente a la difracción de los planos $\{100\}$ del Si que se observa en la Figura 4.7, aparece por las difracciones producidas en el sustrato y ha sido empleado como referencia de calibración en este estudio.

Analizando en profundidad los difractogramas obtenidos es posible extraer información sobre el estado tensional de los recubrimientos. La tensión total en los recubrimientos se calcula analizando el valor de 2θ de los picos de Bragg ya que cualquier estado tensional en el recubrimiento induce una variación en el parámetro de red del W, lo que se traduce en una variación de las distancias interplanares de los planos cristalográficos del W y por tanto en un desplazamiento en la posición de los picos de Bragg del W respecto de su posición teórica. Para el análisis del estado tensional en nuestro caso utilizamos el valor 2θ del pico correspondiente a la difracción de los planos $\{110\}$ por ser esta la orientación preferencial (Figura 4.8a).

Figura 4.7: Difractogramas de rayos X de recubrimientos de NW con diferentes espesores: 250 nm (negro), 600 nm (rojo), 1200 nm (verde), 2000 nm (azul oscuro), 4000 nm (azul claro) depositados sobre Si (100) y de un recubrimiento de NW de 1800 nm de espesor (magenta) depositado sobre un sustrato de acero inoxidable.

En la Figura 4.8a se muestra con detalle los picos de Bragg correspondientes al W- $\alpha\{110\}$ de los recubrimientos con distintos espesores. En ella se observa que todos los picos están ligeramente desplazados hacia valores de 2θ inferiores al valor teórico ($2\theta_{\{110\}}=40.265^\circ$ (127). Según la ley de Bragg, que una difracción se produzca para valores de θ inferiores al valor teórico es indicativo de que la distancia interplanar (d) es mayor, lo cual genera un estado compresivo en el material en cuestión. De esta forma se puede afirmar que todos los recubrimientos de NW fabricados para este estudio se encuentran sometidos a tensiones residuales de compresión, lo cual concuerda de forma satisfactoria con lo reportado en la

literatura, donde se afirma que los recubrimientos que están compuestos de forma mayoritaria por W- α están sometidos a un estado tensional compresivo (128).

En la Figura 4.8b se representa el parámetro de red obtenido a partir de la posición del pico de difracción de los planos $\{110\}$ del W- α para recubrimientos con diferentes espesores. No se observa una dependencia del parámetro de red con el espesor del recubrimiento, siendo en todos los casos ligeramente mayor ($\sim 0.2\%$) al parámetro de red teórico del W ($a_W = 3.1648 \text{ \AA}$).

Figura 4.8: a) Picos de Bragg correspondientes a los planos $\{110\}$ del W- α en recubrimientos de NW con espesores de 250 nm (cuadrados negros), 600 nm (círculos rojos), 1200 nm (triángulo verde), 2000 nm (triángulos azul oscuro), 4000 nm (diamantes azul claro) depositados sobre Si (100) y en un recubrimiento de NW con un espesor de 1800 nm (círculos blancos) depositado sobre acero inoxidable. Las líneas continuas corresponden al ajuste de una gaussiana utilizado para el análisis. La línea discontinua vertical indica la posición teórica del pico correspondiente a los planos $\{110\}$ del W- α . (b) Parámetro de red (a_W) en función del espesor calculado a partir de los picos de difracción de los planos $\{110\}$ del W- α . La línea discontinua indica el valor del parámetro de red para el W convencional. (c) Tensión residual total en los recubrimientos de NW en función de su espesor

La tensión residual en cada recubrimiento se obtiene a partir de la siguiente expresión derivada de la ley de Hooke:

$$\sigma = -\frac{E}{\nu} \cdot \frac{\Delta d}{d} = -\frac{E}{\nu} \cdot \frac{d - d_0}{d_0} \quad 4-1$$

donde d y d_0 son las distancias interplanares medidas, en la orientación $\{110\}$, en los recubrimientos y en el W no tensionado respectivamente, E es el módulo de Young (410 GPa (129)) y ν es el coeficiente de Poisson (0.28 (129)) del W convencional. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.8c. Se observa que el estado tensional residual no depende del espesor de los recubrimientos y oscila entre valores de -2 GPa hasta valores

de -5 GPa. Estos valores están de acuerdo con los obtenidos en estudios similares que oscilan desde los -2 GPa hasta -6 GPa (126,130).

4.1.3.3 Composición elemental y densidad

La estimación de la composición elemental de los recubrimientos se ha realizado mediante RBS. En este análisis se ha prestado especial atención a la determinación de la presencia de posibles impurezas tales como O o Ar.

Un espectro típico de RBS para un recubrimiento de un espesor de 1050 nm se muestra en la Figura 4.9. En esta figura se observa el espectro experimental y el simulado mediante SIMNRA (SIMNRA, www.simnra.com). En él se observan dos picos claramente diferenciados. El primero de ellos se extiende desde 0 keV hasta 800 keV aproximadamente y corresponde al sustrato de Si, mientras que el pico que se extiende desde 900 keV hasta 1200 keV se corresponde con el recubrimiento de W depositado. El mejor ajuste del espectro se obtiene asumiendo que este está formado por un 99.96% de W y un 0.04%, de Ar. No se ven signos de O, por lo que de estar presente en la muestra su concentración debe ser inferior al límite de resolución de las técnicas y en cualquier caso al valor del 5% necesario para la estabilización de la fase β . Estas medidas ponen de manifiesto la alta pureza de los recubrimientos y justifican su condición monofásica de ser puramente α .

Figura 4.9: Espectro RBS típico de un recubrimiento de NW. Los puntos rojos se corresponden con los resultados experimentales y la línea continua negra con los resultados de las simulaciones computacionales

La densidad superficial del recubrimiento estimada mediante simulaciones computacionales es $6.472 \times 10^{18} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$. A partir de estos utilizando el espesor del recubrimiento estimado mediante medidas de SEM en sección transversal se obtiene que la densidad volumétrica del recubrimiento es $6.164 \times 10^{22} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$, lo que se corresponde con una densidad másica de $18.816 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Este valor es muy cercano a la densidad teórica ($19.290 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) del W comercial de grano grueso, CGW, lo que es coherente con la ausencia de poros entre columnas observada por SEM.

Otra información, importante que puede obtenerse de los datos mostrados en la Figura 4.9, es la existencia de posibles efectos de difusión en la intercara. En este caso, el borde del pico de W no presenta ninguna cola lo que indica que la intercara entre el recubrimiento y el sustrato es abrupta tal y como ya habían indicado las imágenes SEM (Figura 4.4).

4.1.3.4 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos se caracterizan mediante ensayos de nanoindentación. A partir de los datos obtenidos en estos ensayos se calcula la dureza (H) y módulo elástico (E) utilizando el método de Oliver-Pharr (131). Ambas magnitudes se representan en la Figura 4.10 donde se observa que son prácticamente constantes dentro del rango de espesores estudiado. Es decir, en el rango de grosores estudiados ni H ni E dependen del grosor del recubrimiento. Es importante resaltar que la dureza de los recubrimientos ($\sim 15 \text{ GPa}$) es considerablemente mayor que la reportada para el W convencional (3.9 GPa) (132) e inferior a la reportada para recubrimientos de W con tamaños de grano de unos 30 nm ($\sim 24 \text{ GPa}$) (133), lo que pone de manifiesto la importancia del papel del tamaño de grano en la dureza de los recubrimientos.

El módulo elástico promedio obtenido es de $351 \pm 11 \text{ GPa}$. Este valor es menor que el del W convencional (410 GPa), lo que sugiere que la reducción del tamaño de grano induce una cierta fragilización del W. No obstante, para llegar a conclusiones más precisas sería necesario realizar un análisis más profundo del papel del tamaño de grano en la transición dúctil-frágil del W.

Figura 4.10: (a) Dureza (H) y (b) módulo de elástico (E) en función del espesor de los recubrimientos de NW depositados sobre Si (100) y sobre acero inoxidable (1800 nm de espesor). Las líneas discontinuas horizontales indican los valores teóricos reportados para el W convencional.

4.1.3.5 Influencia del sustrato en la morfología, microestructura, tensiones residuales y propiedades mecánicas de los recubrimientos

Además de los parámetros seleccionados en el proceso de pulverización catódica, el sustrato sobre el cual se deposita el recubrimiento también puede influir notablemente en su morfología.

Para investigar si existe alguna influencia del sustrato sobre el cual se realiza el depósito del recubrimiento, en su morfología, microestructura, tensión residual y propiedades mecánicas, se ha fabricado un recubrimiento con un grosor intermedio de 1800 nm que ha sido depositado sobre un sustrato de acero comercial. Las condiciones del depósito son las mismas que las utilizadas para la fabricación de los recubrimientos depositados sobre Si (100). La selección del sustrato se hace en base a la que presentaría el W como PFM en un reactor de fusión nuclear en la que el acero sería el material estructural.

Como se muestra en la Figura 4.4f, al igual que los recubrimientos depositados sobre Si, los depositados sobre acero también consisten en columnas compactas que crecen perpendicularmente al sustrato con un diámetro medio en la superficie de la muestra de ~ 1200 nm. No se aprecian diferencias morfológicas entre ambos. El difractograma de XRD mostrado en la Figura 4.7, ilustra que al igual que los recubrimientos depositados sobre Si, es recubrimiento también posee una estructura policristalina formada en su totalidad por la fase α del W en la que la orientación $\{110\}$ es la preferencial. También se observa que está sometido a un estado tensional compresivo de una magnitud similar a la de los recubrimientos depositados sobre Si (100) y con un parámetro de red muy próximo a los mismos (Figura 4.8b y c).

Los valores de E y H y las curvas carga-desplazamiento para la muestra depositada sobre acero se representan en la Figura 4.11a y b, respectivamente, en función de la profundidad de la indentación. Los valores de H y E son bastante similares a los de los recubrimientos depositados sobre Si (100) siendo 14.9 ± 0.3 GPa y 338 ± 16 GPa, respectivamente.

Sobre estas bases, podemos concluir que las propiedades morfológicas, microestructurales y mecánicas de los recubrimientos depositados sobre acero son comparables a las de los recubrimientos depositados sobre Si (100). Por lo tanto, en adelante el depósito de los recubrimientos sujetos a estudio se va a realizar sobre Si, por la mayor simplicidad en las medidas de SEM en sección transversal.

Figura 4.11: (a) Dureza (H) y módulo de elástico (E) en función de la profundidad de indentación para recubrimientos de NW depositados sobre sustratos de Si (100) (cuadrado negro) y de acero inoxidable (círculo rojo). (b) Curva carga-desplazamiento en los ensayos de nanoindentación realizados en recubrimientos de NW depositados sobre Si (100) (línea continua negra) y sobre acero inoxidable (línea discontinua roja).

4.1.4 Conclusiones

En esta sección se concluye que el uso de una potencia de cátodo de 45 W ofrece la mayor tasa de depósito dando lugar a recubrimientos de NW monofásicos ($W-\alpha$) con un alto grado de pureza altamente compactos, con una densidad muy cercana a la reportada para el W convencional.

Los recubrimientos crecidos bajo estas condiciones presentan una estructura columnar con una forma de pirámide invertida sin huecos entre las columnas. Estos recubrimientos presentan un estado de compresión de entre -2 y -5 GPa, que en el rango estudiado (250 nm-4 μ m) no depende del grosor del recubrimiento.

Los recubrimientos presentan una mayor dureza y un menor módulo de Young que el W convencional. En el rango de grosores estudiados no se observa dependencia de estos parámetros con el grosor del recubrimiento.

No se observan diferencias entre los recubrimientos depositados sobre Si(100) y aquellos depositados sobre acero.

4.2 Aumento de la adhesión de los recubrimientos de NW a sus sustratos

4.2.1 Introducción

Además de las ya mencionadas tensiones residuales inherentes al método de depósito (sección 4.1), otro factor que influye la adhesión de los recubrimientos a los sustratos es el acabado superficial de los sustratos. Dadas las dimensiones de un reactor de fusión, el estudio de la adhesión de los recubrimientos de NW al acero es muy importante, puesto que la consecución de recubrimientos que se adhieran al acero sin pulir reduciría notablemente los costes de fabricación. Por ello en esta sección se estudia la dependencia de la adhesión del recubrimiento al sustrato en función del acabado superficial del mismo (rugosidad). Complementariamente, se va a estudiar la influencia que en dicha adhesión podría tener la inserción de capas intermedias entre el sustrato y el recubrimiento, que pudiendo ser depositadas por pulverización catódica, podrían contribuir a mejorar la adhesión sin conllevar un aumento significativo del coste de producción.

La adhesión entre los recubrimientos y los sustratos se caracteriza realizando ensayos de tipo cualitativo, como es el caso del ensayo Daimler-Benz Rockwell C (sección 2.4.1), y de tipo cuantitativo como el ensayo de nano-rayado (sección 2.4.2).

4.2.2 Influencia de la rugosidad del sustrato de acero en la adhesión de los recubrimientos al mismo:

Gran parte de la literatura dedicada al estudio de la influencia de la rugosidad de los sustratos en la adhesión de recubrimientos depositados por técnicas PVD indica que esta aumenta con la disminución de la rugosidad de los sustratos (134). Algunos autores atribuyen este hecho a la dificultad para eliminar contaminantes de superficies con mal acabado mediante lavados químicos previos, ya que estos se quedan alojados en el fondo de surcos (135). Otros autores afirman que las crestas y zonas afiladas que se encuentran en superficies rugosas actúan como concentradores de tensiones, principalmente en sustratos de alta dureza, aumentando así la

probabilidad de fallo al verse sometidos a cargas externas (136). Sin embargo, para ciertas combinaciones de materiales de sustrato y recubrimiento, la rugosidad del sustrato tiene un papel poco relevante en su adhesión al recubrimiento, por lo que llevar a cabo un proceso de pulido del sustrato no resulta especialmente rentable (137). Existen estudios en los que incluso se reportan disminuciones de adhesión de ciertos recubrimientos al disminuir la rugosidad de los sustratos (138).

Por estas razones, y teniendo en mente las posibles aplicaciones industriales que requieren procesos lo más sencillos posibles, se estima necesario verificar la influencia de la rugosidad del sustrato en su adhesión con los recubrimientos de NW fabricados para la realización de esta tesis.

El mencionado estudio se realizó empleando sustratos de acero inoxidable martensítico AISI 410 (el cual será nombrado en adelante como SS, del inglés: *Stainless steel*) recubiertos con una capa de NW de 1 μm de espesor. Los sustratos de SS tienen una rugosidad superficial, RMS (del inglés: *Root mean squared*) inicial de unos 70 nm. En este trabajo las rugosidades iniciales de los sustratos fueron modificadas ad hoc sometiéndolos a distintos procesos de lijado y pulido hasta obtener superficies con rugosidades RMS de 4 nm, 7 nm y 32 nm. El proceso de lijado se realizó empleando papeles de lija de carburo de silicio de tamaños de partícula F800 y F2400, mientras que para la obtención de las rugosidades superficiales más bajas se realizó un pulido mecánico sobre paño sintético empapado con una suspensión de alúmina coloidal con tamaños de partícula de 0.03 μm .

4.2.3 Influencia del uso de intercapas de Cr en la adhesión de los recubrimientos a los sustratos de SS

Basados en estudios previos (115) y teniendo en cuenta la gran afinidad química entre el SS y el Cr, para analizar el efecto del empleo de intercapas en la adhesión de los recubrimientos de NW se utilizaron intercapas de Cr de 40 nm de espesor. Estas intercapas se depositaron sobre sustratos de SS vírgenes (sin lijar ni pulir) y sobre sustratos de SS pulidos. El depósito de las capas de Cr se realizó por el mismo procedimiento de pulverización catódica asistida por magnetrón en corriente continua que el empleado para realizar los recubrimientos de NW. En este caso se sitúa en un magnetrón un blanco de Cr con un 99.99% de pureza, y se realiza la pulverización catódica a temperatura ambiente con una potencia en el magnetrón de 80 W, una presión de Ar de trabajo de 8.5×10^{-3} mbar, y situando el sustrato en configuración de incidencia normal a una distancia de 8 cm del magnetrón. El recubrimiento de NW se deposita

haciendo uso de un segundo magnetrón disponible en la misma cámara de vacío, y se lleva a cabo inmediatamente después del depósito de la intercapa de Cr sobre el sustrato de SS.

Un breve resumen de las muestras estudiadas en esta sección se ilustra en la Tabla 4-2.

Muestra	Método de pulido del sustrato	SS R_{RMS} (nm)	Cr (intercapa)	NW (recubrimiento) R_{RMS} (nm)	L_c (mN)
W1	Lija F800	32 ± 4	NO	44 ± 4	155 ± 14
W2	Lija F2400	7 ± 1	NO	10 ± 2	169 ± 14
W3	Al_2O_3 coloidal (30 nm)	4 ± 1	NO	6 ± 1	188 ± 24
WCr1	Sin pulir/lijar	74 ± 6	SI	73 ± 6	NO
WCr2	Al_2O_3 coloidal (30 nm)	4 ± 1	SI	5 ± 1	NO

Tabla 4-2: Resumen de las muestras empleadas en el estudio de la influencia de la rugosidad de los sustratos y de la presencia de intercapas en la adhesión de los recubrimientos de NW. La tabla recoge el método de pulido de los sustratos de SS empleados, las rugosidades del sustrato y del recubrimiento obtenidas, la presencia o no de intercapa de Cr, y la carga crítica de delaminación de los recubrimientos obtenida en el ensayo de nanorayado.

4.2.4 Rugosidad y morfología de los recubrimientos

La rugosidad de los sustratos de SS desnudo y de los sustratos de Cr/SS así como la de los recubrimientos de NW depositados sobre ellos se muestra en Tabla 4-2. En ella se puede observar que las rugosidades de todos los recubrimientos son prácticamente iguales a la del sustrato de acero, independientemente de si se ha utilizado una intercapa de Cr o no, lo que indica que la rugosidad de los recubrimientos está determinada principalmente por la rugosidad inicial del sustrato sobre el que se depositan.

La Figura 4.12a-d muestra imágenes SEM en vista superior de los recubrimientos descritos en la Tabla 4-2. En todos los casos se observa una superficie perfectamente recubierta por NW. Además, en aquellos recubrimientos depositados sobre sustratos lijados y/o pulidos (W1, W2 y WCr1) se observan claramente ciertas rayas que indican que efectivamente los recubrimientos de NW reproducen de forma precisa la topología del sustrato sobre el cual son depositados.

Tal y como se observa en la Figura 4.12c los recubrimientos de NW están formados por pequeños granos, cuyo tamaño depende de la región de la superficie sobre la que se observe, sobre las rayas de lijado. El diámetro de los granos medidos en regiones fuera de las rayas de lijado oscila entre 90 nm-100 nm, mientras que este aumenta significativamente hasta alcanzar tamaños de entre los 250 nm-300 nm cuando la observación se lleva a cabo encima de rayas de lijado. Esta diferencia en el tamaño de los granos puede estar relacionada con el efecto de sombra que inducen las líneas de lijado durante el depósito por pulverización catódica y en

última estancia se cree que puede originar estreses locales en el recubrimiento no despreciables, tal y como se describirá más adelante.

Figura 4.12: Imágenes SEM de vista superior de (a) W1, (b) W2, (c) un zoom de una zona depositada sobre un surco de lijado en W2, (d) W3, (e) WCr1 y (f) WCr2

Tal y como se observa en la Figura 4.12c los recubrimientos de NW están formados por pequeños granos, cuyo tamaño depende de la región de la superficie sobre la que se observe, sobre las rayas de lijado. El diámetro de los granos medidos en regiones fuera de las rayas de lijado oscila entre 90 nm-100 nm, mientras que este aumenta significativamente hasta alcanzar tamaños de entre los 250 nm-300 nm cuando la observación se lleva a cabo encima de rayas de lijado. Esta diferencia en el tamaño de los granos puede estar relacionada con el efecto de sombra que inducen las líneas de lijado durante el depósito por pulverización catódica y en última estancia se cree que puede originar estreses locales en el recubrimiento no despreciables, tal y como se describirá más adelante.

En la Figura 4.13 se muestran imágenes de SEM en sección transversal de dos muestras representativas (W2 y WCr1) depositadas con y sin la intercapa de Cr. En ambos casos, el recubrimiento de NW presenta una estructura columnar similar, estando formado por nanocolumnas que crecen perpendicularmente al sustrato con forma de pirámide invertida. Una inspección más detallada de estas imágenes muestra que los recubrimientos depositados sobre los sustratos de acero desnudos presentan nanocracks que se propagan desde el sustrato hacia la superficie del recubrimiento (Figura 4.13a). La aparición de dichas nanogrietas tiene lugar en zonas en las que existen en el sustrato rayas de lijado. Por lo tanto, el agrietamiento de los recubrimientos de NW en estas regiones puede ser consecuencia de la existencia de elevadas tensiones locales, que estarían relacionadas con la previamente mencionada diferencia de tamaños entre los granos situados encima de rayas de lijado y los situados fuera de ellas. La

presencia de estas grietas puede desencadenar una delaminación prematura de los recubrimientos de NW cuando se aplican cargas externas sobre ellos, tal y como se observa posteriormente en los ensayos de rayado. En los recubrimientos de NW depositados sobre sustratos de SS con una intercapa de Cr, no se observan estas grietas en ningún caso, independientemente de la rugosidad del sustrato desnudo de SS.

Figura 4.13: Imágenes SEM de sección transversal del (a) recubrimiento W2 y recuadros que muestran la presencia de nanogrietas encima de las rayas de lijado (b) recubrimiento WCr1 en el que no se observan grietas sobre las rayas de lijado.

4.2.4.1 Caracterización de la adhesión

En la Figura 4.14 se muestran imágenes de microscopía óptica de los recubrimientos de NW depositados sobre sustratos desnudos de SS y sobre Cr/SS, con distintas rugosidades, que fueron tomadas tras realizar en ellos un ensayo Daimler-Benz Rockwell C. Las imágenes ponen de manifiesto que todos los recubrimientos presentan una adhesión aceptable que depende del estado superficial del sustrato existiendo mejor adhesión cuando la rugosidad del sustrato es menor. De acuerdo con la norma ISO 26443:2008 (67), los recubrimientos W1 y W2 presentan una calidad de adhesión HF3, con pequeñas delaminaciones y algunas microgrietas originadas en los bordes de las zonas delaminadas, lo cual es típico de recubrimientos frágiles. El recubrimiento W3 presenta una apariencia similar, pero con una menor extensión de zonas delaminadas y con menos microgrietas. Además, las microgrietas presentan un tamaño menor que aquellas observadas en los recubrimientos W1 y W2, lo cual se corresponde con una calidad de adhesión HF2.

Los elevados esfuerzos de cizalladura causados por la carga aplicada por el indentador son mejor soportados por láminas que no presentan nanogrietas asociadas a las rayas de pulido, ya que estas desencadenan la delaminación cuando se aplica una carga externa. Esta hipótesis

es corroborada por el hecho de que la mayor parte de las zonas delaminadas tienen su origen en rayas de pulido como se señala mediante círculos rojos en la Figura 4.14.

Figura 4.14: Imágenes de microscopía óptica de vista superior tomadas tras realizar indentaciones Rockwell C en los recubrimientos (a) W1, (b) W2, (c) W3, (d) WCr1, (e) WCr2.

En las imágenes mostradas en la Figura 4.14d y e correspondientes a los recubrimientos WCr1 y WCr2 no se observan signos de delaminación ni de presencia de microgrietas, ni tan siquiera en la región en la que el recubrimiento sufre un claro amontonamiento. Como consecuencia de ello la calidad de la adhesión de ambos recubrimientos es catalogada como HF1, lo que quiere decir que la adhesión interfacial es extremadamente fuerte. En este caso no se observa ninguna dependencia de la calidad de la adhesión con la rugosidad superficial inicial del sustrato desnudo de SS. Además, la comparativa de los resultados obtenidos entre recubrimientos con la misma rugosidad RMS del sustrato desnudo de SS (4 nm) depositados con y sin intercapa de Cr (WCr2 y W3), indica que el escenario de delaminación es más favorable cuando se emplean intercapas de Cr (HF1 vs HF2), lo cual evidencia que la presencia de intercapas de Cr mejora la adhesión de los recubrimientos de NW a los sustratos de SS significativamente.

La cuantificación de la adhesión entre los recubrimientos y los sustratos ha sido evaluada teniendo en cuenta el valor promedio de las cargas críticas para el fallo adhesivo (L_c) obtenidas en los ensayos de nano-rayado. Estos valores promedio para aquellos recubrimientos depositados sobre sustrato desnudos se recogen en la Tabla 4-2. En ella se observa que el valor de L_c aumenta a medida que disminuye la rugosidad del sustrato., siendo 155 mN para muestras depositadas sobre SS con una rugosidad de 32 nm (W1) hasta 188 mN cuando la rugosidad RMS del sustrato es 4 nm (W3), corroborando por tanto los resultados cualitativos obtenidos mediante el ensayo Daimler Benz Rockwell C. La Figura 4.15 muestra imágenes SEM de vista superior de las huellas más representativas obtenidas en los ensayos de nano-rayado, en las que se señala el valor de L_c obtenido en dicho ensayo. En base a estas

imágenes y a la norma EN-1071-3 (139), se puede afirmar que todos los recubrimientos presentan un modo de delaminación conocido como gran espalación interfacial que es típico de recubrimientos de materiales duros y frágiles con grandes tensiones residuales depositados sobre sustratos más dúctiles (140), lo que coincide perfectamente con el caso estudiado. Este modo de fallo en la adhesión se debe a las tensiones de compresión que tienen lugar más allá del indentador en movimiento en los instantes en los que la penetración del indentador es prácticamente igual al espesor del recubrimiento.

Figura 4.15: Imágenes SEM de vista superior de las huellas más representativas realizadas en los ensayos de nano-rayado llevados a cabo en los recubrimientos (a) W1, (b) W2, y (c) W3.

La presencia de la intercapa de Cr elimina el fallo adhesivo (Figura 4.16), por lo que no es posible definir una carga crítica L_c para estas muestras. Como se muestra en la Figura 4.17, la observación detallada de las huellas producidas en el ensayo de nano-rayado revela la presencia de grietas semicirculares paralelas al extremo frontal del indentador, que están confinadas en el interior de la huella. Estas grietas se forman a medida que el indentador deforma la lámina de NW y el sustrato, conduciendo a un estado de tracción en la superficie producido por el momento flector que aparece en la lámina de NW a medida que es presionada por el

indentador (141). Este modo de fallo, denominado *conformal buckling cracking* está definido en la norma EN-1071-3 (139), y ocurre típicamente en recubrimientos perfectamente adheridos a su sustrato.

Figura 4.16: Imágenes SEM de vista superior de las huellas más representativas producidas en los ensayos de nano-rayado llevados a cabo en los recubrimientos (a) WCr1 y (b) WCr2.

La mejora en la adhesión entre los recubrimientos de NW y los sustratos de SS al emplear intercapas de Cr puede ser consecuencia de la liberación de una parte de la elevada tensión residual existente en los recubrimientos de NW así como a la afinidad química del Cr con el sustrato de acero inoxidable.

Figura 4.17: Detalles obtenidos por SEM de las huellas producidas en los ensayos de nano-rayado mostrados en la Figura 4.16 realizados en los recubrimientos (a) WCr1 y (b) WCr2.

4.2.5 Conclusiones

La adhesión de recubrimientos de NW con sustratos de acero inoxidable (SS) ha sido estudiada en función de (i) la rugosidad del sustrato (en el rango comprendido entre 4 nm RMS y 32 nm RMS) para sustratos desnudos y de (ii) la presencia de una fina intercapa de Cr.

Los ensayos Daimler-Benz Rockwell C y los ensayos de nanorayado llevados a cabo muestran en general que todos los recubrimientos de NW estudiados presentan una buena adhesión con sus sustratos. En las muestras en las que el recubrimiento es directamente depositado sobre sustratos de SS, la adhesión depende fuertemente de la rugosidad superficial del sustrato siendo mayor cuanto menor es la rugosidad. En muestras con alta rugosidad, la delaminación tiene lugar por el desarrollo de nanogrietas que aparecen en las zonas del recubrimiento situadas en las inmediaciones de las rayas de lijado y se propagan hasta la superficie. El origen de estas nanogrietas puede ser debido a las tensiones locales generadas en las fronteras entre regiones con diferentes tamaños de grano que aparecen encima de las líneas de lijado y lejos de ellas.

La presencia de intercapas de Cr entre los sustratos de SS y los recubrimientos de NW mejora la adhesión y elimina la dependencia de esta con la rugosidad de los sustratos.

4.3 Estudio del comportamiento del wolframio nanoestructurado bajo irradiación

En este capítulo se va a abordar el estudio del comportamiento del W nanoestructurado bajo irradiación, centrándose fundamentalmente en el papel que juegan los GBs en la distribución y densidad de Vs generadas por irradiación y en el comportamiento del H.

El objetivo es dar respuesta a las siguientes preguntas: (i) ¿Cómo afecta la nanoestructuración a la distribución de Vs generadas tras la irradiación?, (ii) ¿Cómo influyen los GBs en el comportamiento del H, favorecen su retención en el interior de la muestra o su difusión hacia el exterior?, (iii) ¿Cómo influye la temperatura en el papel que desempeñan los GBs en el comportamiento del H?, (iv) ¿Son los efectos sinérgicos iguales en materiales con una elevada densidad de GBs? Y por último (v) ¿Dónde se encuentra retenido el H tras la irradiación, en los GBs o en el interior de los granos?

Las respuestas a estas preguntas son de vital importancia tanto desde el punto de vista fundamental, puesto que indican líneas de investigación alternativas a las del W masivo, como

desde el punto de vista tecnológico, pues su conocimiento contribuye a la definición de las capacidades del NW como PFM y a la definición de posibles ventanas operacionales.

4.3.1 Introducción

Como se ha mencionado en la introducción uno de los grandes inconvenientes que posee el W de cara a ser utilizado como PFM es la retención de especies ligeras, principalmente H (35,142) y He (143–146), que tienden a acumularse en defectos existentes en el material (147) y en las Vs y/o agrupamientos de estas que se generan en el material durante la irradiación. Este hecho conduce, entre otros efectos negativos a: la aparición de ampollas en la superficie, la exfoliación, o el agrietamiento del material. En particular, en varios trabajos (148–150) se concluye que a fluencias de irradiación con H superiores a 10^{19} cm^{-2} aparecen ampollas en W. La situación es incluso peor cuando las irradiaciones se llevan a cabo en modo pulsado ya que la fluencia de iones a la que se desarrollan estas ampollas se reduce dos órdenes de magnitud (40). La aparición de ampollas es inaceptable desde el punto de vista de un PFM. Por ello se están estudiando nuevos materiales, tales como materiales nanoestructurados basados en W, materiales 3D (151).

Debido a su importancia, la influencia de los GBs en el comportamiento del H en W ha sido estudiada por diversos autores. Sin embargo, los datos obtenidos son discrepantes. En algunas publicaciones se recoge que el H posee una difusividad superior a lo largo de GBs especiales en bicristales. En particular, Zhou *et al.* (152) mediante cálculos basados en primeros principios reporta una barrera de difusión de tan solo 0.13 eV para el H en GBs $\Sigma 5(310)$ de tipo *tilt*, mucho menor que la correspondiente a H en una red perfecta de W. En el mismo sentido, los estudios de dinámica molecular (MD) llevados a cabo por Von Toussaint *et al.* (153) concluyen que la red de vías de migración que forman los GBs conduce a un aumento en la difusión de H en W. Por el contrario, otras publicaciones respaldan la idea de que los GBs actúan como zonas en las que el H queda fuertemente atrapado. En particular, las simulaciones basadas en MD reportadas por Yu *et al.* (154) proporcionan barreras de difusión de 2.32 eV y 1.65 eV para los dos posibles caminos difusivos del H en GBs $\Sigma 5(310)$ de tipo *tilt* del W. De entre todas estas publicaciones la única que complementa los cálculos computacionales es la reportada por Zhao *et al.* (155), quienes utilizando un modelo de dinámica de *clusters* consigue reproducir resultados experimentales de retención de H en W considerando una energía de enlace del H a los GBs del W de 2.0 eV y suponiendo una difusión nula del H a lo largo de los GBs. Sin embargo, la energía de enlace considerada por Zhao *et al.* en este trabajo es significativamente mayor que la empleada por

nuestro grupo en base a cálculos realizados por DFT para una configuración de GBs similar a la que poseen las muestras analizadas por Zhao *et al.*

Estas diferencias acerca de la influencia de los GBs en el comportamiento del H en W pueden ser en parte debidas a las diversas estructuras de GBs consideradas en los diferentes estudios, GBs de alto y bajo ángulo, y/o a los distintos rangos de temperatura considerados. No obstante, estudios más precisos son necesarios para poder entender el origen de las diferencias y poder esclarecer el papel de los GBs en el comportamiento del H.

Otro punto importante que ha de ser considerado de cara a analizar el comportamiento del NW bajo irradiación es el papel que juegan las Vs en el comportamiento del H, lo cual es clave para la selección de los PFM y para la definición y predicción de su ventana de operación. De nuevo, al igual que en el caso de los GBs en la literatura se encuentran datos divergentes con respecto a este asunto. Algunos autores (156–160) muestran que el H se acumula principalmente en las Vs mientras que otros autores sugieren que es en los GBs donde el H es atrapado (57,161,162).

Otra de las razones que motiva la investigación llevada a cabo en esta tesis es el hecho de que la mayor parte de estudios (experimentales y teóricos) llevados a cabo hasta la fecha se han hecho simulando las condiciones de irradiación que tienen lugar en reactores de MCF. En estos reactores, las especies ligeras presentes en el plasma alcanzan el PFM con energías inferiores a la energía umbral del desplazamiento del W (24) por lo que, generalmente no producen pares de Frenkel, FPs (del inglés: *Frenkel pairs*) en el PFM, es decir Vs y SIAs (163). En este sentido, la situación es completamente diferente en reactores de ICF en configuración de blanco directo en los que las especies ligeras (H, He, C,...) generadas en la explosión del blanco, llegan al PFM con una energía superior a la energía umbral del desplazamiento del W (90 eV) (164) y por ello, son capaces de generar FPs. Teniendo en cuenta que en base a la literatura, la difusividad del H en W depende fuertemente de la presencia de Vs, puesto que el H es fácilmente atrapado por ellas con una alta energía de enlace (156,158–160,165), la diferencia entre las energías de irradiación en MCF e ICF hace que los resultados de los estudios llevados a cabo para reactores de MCF no puedan ser extrapolados a las situaciones esperadas en ICF en configuración de blanco directo. Por tanto, las energías seleccionadas para hacer los presentes estudios constituyen sin duda la mayor novedad de los mismos.

En parte por claridad y, en parte también por indicar las escalas temporales en las que se llevaron a cabo los estudios presentados a lo largo de la presente sección, estos se van a dividir

en dos. En el primero de ellos se abordará el estudio, a temperatura ambiente, del comportamiento del daño generado por irradiación y el del H en función de la densidad de GBs y de las condiciones de irradiación. En el segundo, se aborda el estudio de las dos cuestiones anteriores en función de la densidad de GBs y de la temperatura. En todos los casos, tal como se describe posteriormente con más detalle, para la realización de los estudios se combinan medidas experimentales y simulaciones computacionales, pues solo de esta manera se puede llevar a cabo una comprensión y explicación de los resultados.

Es importante mencionar que las simulaciones relacionadas con los estudios a temperatura ambiente fueron realizadas por el Dr. Valles en el marco de su tesis doctoral (166). Las relacionadas con el segundo estudio fueron realizadas en colaboración con P. Díaz-Rodríguez, por lo que mi contribución más allá de proporcionar los datos experimentales ha sido participar en la discusión e interpretación de los resultados.

4.3.2 Descripción experimental

Para llevar a cabo estos estudios, se han empleado dos tipos de muestras: W nanoestructurado (NW), es decir con una elevada densidad de GBs, y W comercial de grano grueso (CGW), con un tamaño de grano en el rango de los μm y con baja densidad de GBs.

Las muestras de NW empleadas fueron fabricadas mediante pulverización catódica (capítulo 2.1). Los detalles sobre su morfología y microestructura se encuentran ampliamente descritos en la sección 4.1. Las muestras de CGW son comerciales y fueron suministradas por Goodfellow.

En el primer estudio de este capítulo se seleccionaron tres parejas de muestras, cada una de las cuales compuesta por una muestra de NW y una de CGW, y se sometieron a distintas irradiaciones. Una primera pareja fue irradiada con un haz simple de H (denominadas NW-H y CGW-H, respectivamente). Para evaluar la influencia de los efectos sinérgicos producidos por irradiaciones simultáneas en el daño generado y en la retención de H, una segunda pareja se irradió simultáneamente con haz doble de C e H (denominadas NW-Co-CH y CGW-Co-CH, respectivamente). La tercera pareja fue irradiada secuencialmente primero con C y posteriormente con H (muestras NW-Seq-CH y CGW-Seq-CH, respectivamente), para estudiar la influencia del daño generado por la irradiación y de la densidad de GBs en el comportamiento del H sin tener en cuenta efectos sinérgicos.

Todas las irradiaciones fueron llevadas a cabo en el centro de haces de iones (IBC) del Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) en colaboración con el Dr. Munnik, tal y

como se describe en la sección 2.5. Las irradiaciones se realizaron a temperatura ambiente. La fluencia de irradiación para ambos, H y C, fue de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Las energías de irradiación seleccionadas fueron 170 keV en el caso del H y 665 keV en el caso del C (167), energías que se esperan para dichas especies tras la explosión de las cápsulas de D-T de los reactores de ICF en configuración de blanco directo (44).

Una descripción esquemática de los códigos de las muestras, de su morfología y de las condiciones de irradiación se muestra en la Tabla 4-3.

Código	Tipo de W	Tipo de estudio	Irradiación (H)		Irradiación (C)		Comentario sobre irradiación
			Energía (keV)	Fluencia (cm^{-2})	Energía (keV)	Fluencia (cm^{-2})	
MW-H	Monocristalino	Simulación	170	5×10^{16}			Haz simple (H)
CGW-H	Grano grueso	Experimental	170	5×10^{16}			Haz simple (H)
NW-H	Nanocristalino	Simulación y experimental	170	5×10^{16}			Haz simple (H)
MW-Co-H	Monocristalino	Simulación	170	5×10^{16}	665	5×10^{16}	Haz doble (simultánea C + H)
CGW-Co-CH	Grano grueso	Experimental	170	5×10^{16}	665	5×10^{16}	Haz doble (simultánea C + H)
NW-Co-CH	Nanocristalino	Simulación y experimental	170	5×10^{16}	665	5×10^{16}	Haz doble (simultánea C + H)
MW-Seq-CH	Monocristalino	Simulación	170	5×10^{16}	665	5×10^{16}	Haz simple (secuencial C + H)
CGW-Seq-CH	Grano grueso	Experimental	170	5×10^{16}	665	5×10^{16}	Haz simple (secuencial C + H)
NW-Seq-CH	Nanocristalino	Simulación y experimental	170	5×10^{16}	665	5×10^{16}	Haz simple (secuencial C + H)

Tabla 4-3: Vista esquemática de los códigos de las muestras analizadas, de su morfología, de las condiciones de irradiación a las que han sido sometidas y de los procedimientos de análisis: experimental y/o computacional.

En el segundo estudio, otras tres parejas de muestras (NW y CGW) fueron irradiadas secuencialmente primero con C (665 keV) y posteriormente con H (170 keV). Como en el estudio previo, todas las irradiaciones se realizaron a temperatura ambiente y a una fluencia de irradiación para ambos, H y C, de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Tras la irradiación, dos de las parejas de muestras fueron sometidas a un recocido a 473 K (NW473 y CGW473) ó 573 K (NW573 y CGW573), mientras que la tercera pareja no fue sometida a recocido alguno (NW300 y CGW300). Las secuencias de recocido consistieron en (i) un calentamiento de las muestras a una velocidad de $16 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, (ii) un recocido isotérmico a 473 K ó 573 K durante 30 min y (iii) un enfriamiento hasta 300 K durante ≈ 70 min. Todas las etapas de los tratamientos térmicos llevados a cabo fueron

realizadas en condiciones de alto vacío y, con el fin de evitar la contaminación de las muestras y los posibles efectos de la exposición al aire en la retención de H (168), el recocido se realizó en la propia cámara de vacío empleada para la realización de las medidas del perfil de H en profundidad inmediatamente antes de su realización.

Una descripción esquemática de los códigos de las muestras, de su morfología y de las condiciones de irradiación y de recocido a las que han sido sometidas se ilustra en la Tabla 4-4.

Código	Tipo de W	Tipo de estudio	Irradiación		Recocido	
			C (keV)	H (keV)	Tiempo (min)	Temperatura (K)
NW300	Nanocristalino	Simulación y experimental	665	170	-	-
CGW300	Grano grueso	Experimental	665	170	-	-
MW300	Monocristalino	Simulación	665	170	-	-
NW473	Nanocristalino	Simulación y experimental	665	170	30	473
CGW473	Grano grueso	Experimental	665	170	30	473
MW473	Monocristalino	Simulación	665	170	30	473
NW573	Nanocristalino	Simulación y experimental	665	170	30	573
CGW573	Grano grueso	Experimental	665	170	30	573
MW573	Monocristalino	Simulación	665	170	30	573

Tabla 4-4: Esquema de los códigos de las muestras analizadas, de su morfología, de las condiciones de irradiación y de recocido a las que han sido sometidas y de los procedimientos de análisis tanto experimental como computacional. Todas las irradiaciones se han realizado a una fluencia de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

La caracterización morfológica y microestructural de las muestras antes y después de ser irradiadas y antes y después de ser irradiadas y recocidas se realizó mediante SEM y XRD, respectivamente.

Los perfiles de concentración H en profundidad se han medido mediante RNRA tal y como se describe en la sección 2.6.3.

4.3.3 Descripción de los métodos de simulación

Las simulaciones computacionales llevadas a cabo mediante cinética de objetos de Monte Carlo (OKMC), se han realizado con el código abierto MMonCa (169–171) que se ha desarrollado en colaboración entre el Instituto de Fusión Nuclear “Guillermo Velarde” y el IMDEA Materiales.

Las simulaciones se realizaron para muestras de NW con unas dimensiones de las nanoestructuras similares a las que presentan las muestras experimentales de NW mostradas en la Figura 4.1c y con unos GBs también similares a los observados experimentalmente para las dos orientaciones preferenciales de las muestras, $\{110\}$ y $\{112\}$ y para muestras monocristalinas, MW (del inglés: *Monocrystal W*), es decir sin GBs.

La selección de las muestras a simular viene motivada por el hecho de que reproducir computacionalmente una muestra CGW real, como la estudiada experimentalmente, no es abordable dentro de un tiempo computacional considerado aceptable. Mediante las simulaciones de muestras de NW y de MW se consiguen dos objetivos: (i) reproducir los resultados de los experimentos llevados a cabo en muestras NW, pudiendo así comprender los fenómenos que en ellas tienen lugar, y (ii) estudiar mediante la comparativa NW vs MW, el papel que juegan los GBs en el daño que genera la irradiación, y en el comportamiento del H, lo cual sirve de apoyo para comprender los fenómenos que tienen lugar en muestras con una densidad baja de GBs (CGW).

La parametrización empleada es idéntica a la que se usó en (166). Para la simulación de las irradiaciones de W con H, han sido empleados los cálculos basados en DFT realizados en nuestro grupo en colaboración con el Dr. R. Iglesias y con el Dr. C. González.

Las dimensiones de las cajas de simulación empleadas fueron de $1000 \times 50 \times 50 \text{ nm}^3$ para las muestras con una alta densidad de GBs (NW) (Figura 4.18a). En este caso, para reproducir los GBs, las cuatro superficies laterales de las cajas son consideradas como sumideros perfectos de Vs, SIAs y átomos de H, es decir, todos estos elementos son eliminados inmediatamente de la simulación cuando alcanzan los GBs. Esta aproximación resultó ser lo suficientemente precisa para estudiar el comportamiento de GBs en el caso de irradiaciones con He, como se describe en (169). Por lo tanto, como en aquel caso, en el presente solo se han tenido en cuenta los defectos presentes en el interior del grano, y no los que alcanzan los GBs. Para la simulación del material monocristalino (MW) se han utilizado cajas de dimensiones $1000 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ y se han considerado condiciones de contorno periódicas en

las cuatro superficies laterales de las cajas (Figura 4.18b), lo que permite ignorar completamente los GBs.

Figura 4.18: Vista esquemática de las simulaciones realizadas en (a) *W* nanoestructurado y (b) *W* monocristalino. Imagen tomada de la tesis doctoral del Dr. Valles (166)

Tanto en NW como en MW, las superficies superiores se consideran superficies de desorción, mientras que los átomos o defectos que alcanzan las superficies inferiores se considera que se adentran irreversiblemente en zonas más profundas y, por lo tanto, se ignoran.

La simulación de las irradiaciones consiste en la introducción espacial en el interior de la caja de simulación de las cascadas de daño (FPs generados) creadas por cada uno de los iones de C y/o H que se implantan en la muestra. En concreto, para los estudios presentados en este capítulo se introducen $2,78 \times 10^{12}$ cascadas $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ durante 5 h, alcanzando así una fluencia de 5×10^{16} cascadas $\cdot \text{cm}^{-2}$. Las cascadas de daño producidas por la irradiación con C e H y los perfiles de implantación del H, se calcularon con el código SRIM (172) que se basa en aproximaciones de colisiones binarias, BCA (del inglés: *Binary collision approximation*). Las posiciones de los SIAs generados por las irradiaciones se obtienen siguiendo la metodología que se recoge en (166). En el caso de las irradiaciones con H, las cascadas introducidas en la simulación incluyen las posiciones finales de los átomos de H y los FPs generados por cada ion. Por simplicidad, en las irradiaciones con C en cada cascada únicamente se introducen los FPs creados por la irradiación con C, pero no los propios átomos de C. Tampoco se consideran otros defectos nativos, diferentes a los GBs, tales como dislocaciones que están presentes en las muestras de partida. El objetivo de estas simplificaciones es reducir el tiempo

y coste de las simulaciones a valores aceptables. Su justificación se describe en detalle a continuación:

1. *Exclusión de átomos de C*

La primera razón por la que se considera que esta aproximación es válida es que teniendo en cuenta que las energías de enlace del H con los grupos C-V y con las Vs son muy similares (173,174) y considerando que la densidad de átomos de C es órdenes de magnitud inferior a la de Vs, tanto en muestras con una elevada densidad de GBs como en aquellas sin GBs, el papel que juegan los átomos de C en el atrapamiento de H es despreciable frente al que juegan las Vs.

Una justificación más detallada puede hacerse en base a cálculos de DFT (173) según los cuales la energía de enlace entre un átomo de C situado en una posición intersticial de W y un átomo de H es positiva ($E_b = 0.42$ eV). Esto se traduce en que los átomos de C y de H se repelen dentro de su rango de interacción ($d \leq 2.5$ Å) debido a la fuerza coulombiana. Por lo tanto, como se describe en (173,175) solo los átomos de C que se encuentren en posiciones sustitucionales del W, es decir atrapados en una V, son capaces de atrapar átomos de H. Sin embargo, la existencia de átomos de C ubicados en posiciones sustitucionales únicamente puede ser significativa si las Vs o los átomos de C son capaces de migrar para así poder llegar a encontrarse y recombinarse. Debido a las altas energías de migración tanto del C ($E_m \approx 1.69$ eV (168)) como de las Vs ($E_m \approx 1.66$ eV (162)), se puede considerar que ambos son inmóviles siempre que $T \leq 473$ K.

A $T = 573$ K, tanto las Vs como el C son capaces de migrar y por tanto sí podrían producirse recombinaciones de ambos que dieran lugar a grupos C_nV . Sin embargo, este efecto puede ser despreciado en muestras sin GBs (MW), puesto que como se muestra en la Figura 4.22 la concentración de Vs en este tipo de muestras es “relativamente” baja (menor que en las muestras con una elevada densidad de GBs), por lo tanto, la probabilidad de formación de grupos C_nV también lo es. Esta situación es completamente diferente para muestras con una alta densidad de GBs (NW), ya que en ellas la concentración de Vs es elevada y por tanto sí que se podrían formar grupos C_nV , principalmente en torno a los 500 nm de profundidad, que es la zona en la que se alcanza el máximo del rango de implantación de C en W (Figura 4.22). A pesar de ello la presencia de C_nV , no va a jugar un papel importante en la retención de H en NW puesto que, tal y como se discutirá en la sección 4.3.4 y en la sección 4.3.5 la difusión del H, situado

principalmente a profundidades mayores de 500 nm, hacia la superficie de la muestra tiene lugar principalmente a través de los GBs, evitando así interacciones con los C_nV presentes en el interior de los granos situados en torno a los 500 nm de profundidad.

Finalmente, es importante mencionar que aunque estudios previos (176–178) muestran que la presencia de impurezas conduce a una reducción de la aniquilación de Vs con SIAs, en estas simulaciones este hecho no se ha tenido en cuenta porque dada la baja energía de enlace de los átomos de C con los SIAs, inferior a 0.5 eV (158,179) a las temperaturas estudiadas este efecto no es importante.

2. *Exclusión de otros defectos nativos diferentes de los GBs*

Estudios previos indican que la presencia de defectos nativos tales como dislocaciones (147,180–183) juegan un papel importante tanto en el daño generado por la irradiación como en el comportamiento del H. No obstante, en nuestras simulaciones la presencia de otros defectos diferentes de los GBs, no se ha considerado puesto que al ser la concentración de Vs en las muestras sujetas a estudio órdenes de magnitud mayor (10^{20} y 10^{21} cm^{-3}) que la densidad de dislocaciones típica ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) (184), el papel que juegan las dislocaciones en la retención de H va a ser insignificante frente al que juegan las Vs.

3. *Ausencia de defectos en los GBs*

Por simplicidad, se considera que los GBs carecen de defectos. En particular, en este estudio no se considera la presencia de Vs en los GBs. La principal razón para llevar a cabo esta simplificación es que los GBs bajo las circunstancias aquí estudiadas van a estar saturados con SIAs, de manera que la llegada de una V al GB o la creación de una V en el GB va a conducir a la aniquilación del SIA con la V.

No obstante, es importante mencionar que esta simplificación que es perfectamente válida en nuestro estudio no puede hacerse extensible a otros rangos de temperatura, en los que por ejemplo la formación de Vs térmicas en los GBs sea considerable. Esto es así, porque estudios previos llevados a cabo por otros autores y por nosotros mismos ponen de manifiesto que la presencia de Vs en los GBs contribuye al atrapamiento del H. Por otro lado, Zhou *et al.* (152) basándose en cálculos DFT estiman que el valor de la energía de formación de una V en un GB de W es ($E_f(V)_{\text{GB}} = 1.6 \text{ eV}$) mucho más baja que la energía de formación de una V en la red cristalina del W ($E_f(V)_{\text{Bulk}} = 3.23 \text{ eV}$) (179). Esto significa

que a temperaturas superiores a ~ 650 K, podrían formarse Vs en los GBs, pudiendo atrapar eficientemente átomos de H.

En las simulaciones se considera que en el interior del W los grupos de H (H_n) puros no pueden formarse debido a la gran energía de repulsión entre los átomos de H (185,186). Además, debido a la baja energía de enlace de los SIAs con átomos de H, la formación de grupos mixtos de H_nI_m no es posible en el régimen de temperaturas en el que se trabaja en este estudio (176). Por lo tanto, los únicos grupos que se pueden formar son los puros de Vs (V_m), los puros de SIAs de W (I_m) y los mixtos de H_nV_m . Las energías de migración de monovacantes (V_1), grupos de Vs (V_m) y grupos de SIAs (I_m) se han tomado de la referencia (179). Los grupos mixtos del tipo H_nV_m han sido considerados inmóviles. Es sabido que el grupo H_1V_1 tiene capacidad de migrar en W (165), pero su alta energía de migración nos permite considerarlo como inmóvil a las temperaturas consideradas en estos estudios ($T \leq 573$ K). Las energías de migración de los defectos simples y las energías de enlace de los átomos de H con los grupos mixtos H_nV_m y con los grupos puros de Vs (V_m) consideradas se encuentran recogidas en la referencia (157).

Tras la simulación de todas las irradiaciones se ha procedido también a simular un recocido de 10 días a 300 K. De este modo, se tiene en cuenta el período de tiempo que transcurre entre la irradiación de las muestras y la posterior caracterización del contenido de H mediante RNRA.

Por último, en el caso de las muestras recocidas a 473 K y a 573 K tras la irradiación (NW473, MW473, NW573 y MW573) se simuló el recocido al que fueron sometidas, teniendo en cuenta las etapas de calentamiento hasta 473 K o 573 K, mantenimiento a dicha temperatura y enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Más detalles sobre la elección del tamaño de cajas se puede encontrar en la tesis doctoral del Dr. Valles (166).

4.3.4 Estudios a temperatura ambiente

Tal y como se describe en la sección 0, en el primer estudio de este capítulo se irradiaron tres parejas de muestras (con distinta densidad de GBs) bajo diversas condiciones para evaluar la influencia de los GBs en la distribución y densidad de las Vs producidas por irradiación, así como en el comportamiento del H.

La Tabla 4-3 muestra de manera esquemática las muestras estudiadas y las condiciones de irradiación.

4.3.4.1 Resultados:

Como ya se ha mencionado anteriormente el comportamiento del H en las muestras va a ser notablemente influido por su morfología (187,188). Por ello y puesto que parte del estudio está orientado al análisis de materiales nanoestructurados, W en nuestro caso, que por definición son materiales metaestables, lo primero que es necesario antes de llevar a cabo ningún otro estudio es asegurar que bajo las condiciones de irradiación empleadas la morfología y la microestructura de las muestras se preserva. Con este fin, se han llevado a cabo estudios morfológicos y microestructurales en muestras antes y después de ser irradiadas bajo las distintas condiciones.

Las imágenes SEM de sección transversal de muestras de NW no irradiadas e irradiadas se presentan en la Figura 4.19. En ellas se observa que tanto la forma como el tamaño medio de las nanocolumnas, se conservan después de la irradiación en todos los casos, lo que indica que las nanoestructuras son estables bajo las condiciones de irradiación estudiadas.

Figura 4.19: Imágenes SEM de la sección transversal de muestras de W nanoestructurado antes (a) y después de ser irradiadas a temperatura ambiente bajo distintas condiciones: haz simple de H (b), haz doble de C e H irradiación simultánea (c) y haz simple de C + H, irradiación secuencial (d).

Para estudiar si la irradiación en las condiciones seleccionadas conduce a modificaciones de la superficie, se tomaron imágenes SEM de vista superior en muestras de NW y de CGW no irradiadas e irradiadas. En estas imágenes, mostradas en la Figura 4.20, no se aprecian cambios morfológicos superficiales en ninguna de las muestras. En todos los casos, las superficies son poco rugosas y no se observa signo alguno de formación de ampollas. Estos resultados están de acuerdo con datos previamente reportados en la literatura para muestras de W con una baja densidad de GBs (CGW) que evidencian umbrales mínimos de fluencia para la formación de ampollas del orden de $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ para el caso de irradiaciones con H en continuo a energías del orden de unos cuantos keV (189).

Figura 4.20: Imágenes SEM de la vista superior de muestras de W con una elevada densidad de GBs (izquierda) y con una baja densidad de GBs (derecha) antes (a) y después de ser irradiadas a temperatura ambiente bajo distintas condiciones: haz simple de H (b), haz doble de C e H irradiación simultánea (c) haz simple de C + H, irradiación secuencial (d).

Los difractogramas de XRD para las muestras de NW y CGW irradiadas se representan en la Figura 4.21a y b, respectivamente. Para facilitar la comparativa, también se representan en las citadas figuras los difractogramas correspondientes a las muestras de NW y CGW no irradiadas. En el análisis de las propiedades microestructurales de las muestras después de la irradiación se prestó especial atención a la posible aparición de fases secundarias en aquellas muestras irradiadas con C tanto simultánea como secuencialmente. En ninguna de las muestras irradiadas se observan picos adicionales a los presentes en las muestras sin irradiar, por lo que estos datos parecen indicar la ausencia de fases secundarias incluso después de las irradiaciones con C. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos a partir de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva, EDS (del inglés: *Energy dispersive x ray spectrometry*) (no mostrados) en los que tampoco se detectaron fases con presencia de C en ninguna de las muestras irradiadas con C.

Figura 4.21: Difractogramas de XRD para muestras con una elevada densidad de GBs (NW) (a) y con una baja densidad de GBs (CGW) (b) antes y después de ser irradiadas con H, simultáneamente con C e H y secuencialmente con C+H.

Una vez comprobada la estabilidad morfológica y microestructural de las muestras de NW y CGW sometidas a irradiación, se procede a estudiar la influencia de la presencia de GBs y de las condiciones de irradiación en la distribución en profundidad y densidad de Vs, así como en el comportamiento del H.

En la Figura 4.22a se presentan los perfiles en profundidad de Vs generadas en W por la irradiación con H (170 keV) y con C (665 keV) junto con el perfil de distribución de H en profundidad obtenidos mediante cálculos de tipo BCA con el código SRIM (172). Se observa que los iones de C son los responsables de la gran mayoría de las Vs generadas tanto en las irradiaciones simultáneas de C+H, como en las secuenciales de C e H. El promedio de Vs generadas por ion incidente es 363 para el caso de C y 2.3 para el H.

Hay que destacar que en los cálculos de SRIM se obtiene la distribución espacial de todas las Vs que genera un ion de C o H desde que incide en el W hasta que se frena totalmente, sin tener en cuenta la posible recombinación entre SIAs y Vs. Para tener en cuenta estos procesos de recombinación es necesario recurrir a códigos de OKMC en los que los defectos tienen la posibilidad de migrar y de recombinarse.

Los perfiles de Vs en profundidad calculados mediante OKMC se representan en la Figura 4.22b, c y d. En ellas se observa que la concentración de Vs es sistemáticamente mucho mayor (alrededor de 9 veces) en muestras con una elevada densidad de GBs que en aquellas sin GBs. Además, se observa que la concentración de Vs en las muestras sometidas a irradiación con haz simple de H (Figura 4.22b) es un orden de magnitud menor que en las muestras sometidas a cualquier irradiación (simultanea o secuencial) con haz doble de C e H (Figura 4.22c y d). Sin embargo, no se aprecian diferencias significativas entre los perfiles de concentración de Vs de las muestras sometidas a irradiación simultánea (Figura 4.22c) y aquellas sometidas a irradiación secuencial (Figura 4.22d). Estos resultados evidencian que la presencia de GBs afecta significativamente la concentración de Vs existente en las muestras tras ser irradiadas.

Figura 4.22: Distribución de Vs y perfil de H en profundidad calculado mediante BCA utilizando el código SRIM (a). Distribución de Vs calculadas mediante OKMC 10 días tras la irradiación para muestras con una elevada densidad de GBs (NW) y sin GBs (MW) irradiadas bajo distintas condiciones: haz simple de H (b), haz doble de C e H irradiación simultanea (c) y haz simple de C +H, irradiación secuencial (d). Las imágenes han sido tomadas de la tesis doctoral del Dr. Valles (166)

La distribución en profundidad y el contenido de H en las muestras estudiadas se presenta en la Figura 4.23. Antes, de discutir los resultados obtenidos, es importante destacar que la alta concentración de H medida en la región superficial no es tomada en cuenta en el análisis, puesto que en su mayor parte está relacionada con la contaminación de la superficie por lo que, el análisis que se presenta a continuación se refiere a la región comprendida entre los 150 nm y los 1000 nm, que es en la que se produce principalmente el daño generado por la irradiación. En lo sucesivo esta región será denominada “región dañada”.

Figura 4.23: Perfiles de concentración de H en profundidad medidos (puntos abiertos) y simulados (puntos cerrados) para muestras con distinta densidad de GBs sometidas a diversas condiciones de irradiación: (baja simple de H, baja doble H y C simulatenea y baja simple de C + H secuencial).

Los resultados experimentales presentados en la Figura 4.23 muestran, de forma resumida, que la retención de H es mayor en las muestras con una gran densidad de GBs que en aquellas sin GBs. Además, estos resultados también indican que los efectos sinérgicos no influyen significativamente la retención de H en muestras con una gran densidad de GBs, pero sí que

lo hacen para aquellas que tienen una densidad de GBs notablemente menor. A pesar de que estos resultados proporcionan una información muy relevante sobre la influencia de los GBs en el comportamiento del H, no permiten esclarecer de forma unívoca si el H queda atrapado en los GBs, o si por el contrario queda atrapado en el interior del grano. Por ello, con el objetivo de aclarar donde queda atrapado el H y el papel de los GBs en su comportamiento, es necesario recurrir a simulaciones computacionales. A continuación, se discuten los resultados experimentales en base a aquellos obtenidos mediante simulaciones OKMC.

En las Figura 4.23b, c y d, se presentan los perfiles de concentración de H en profundidad en las muestras con una elevada densidad de GBs (NW) irradiadas bajo distintas condiciones. En estas figuras se observa que, en todas las muestras, el perfil medido de la concentración de H en profundidad es reproducido de forma bastante satisfactoria mediante las simulaciones OKMC cuando en la simulación se asume que el H que llega a la GBs escapa de la muestra. También se aprecia que dichos perfiles se asemejan considerablemente al perfil de implantación de H calculado por BCA (Figura 4.23a).

En base a estos resultados se calcula la fracción de H retenida en cada una de las muestras. Para ello se integra el área bajo la curva medida del perfil de H en profundidad en la región dañada. La fracción de H retenido en la muestra NW sometida a irradiación con haz simple de H (NW-H) es un 31.0% en el caso experimental y un 32.4% en el simulado tal y como se puede observar en la Tabla 4-5. En la misma tabla se puede comprobar que cuando las muestras NW son simultáneamente irradiadas con haz doble C más H (NW-Co-CH) la fracción de H retenido asciende a un 42.0% en el caso experimental y a un 46.2% en el simulado. Por último, se observa que si las muestras son irradiadas secuencialmente con un haz doble de C e H (NW-Seq-CH) la fracción de H retenido alcanza un 48.0% en el caso experimental y un 53% en el simulado. El hecho de que las simulaciones computacionales, en las que se ha asumido que el H que alcanza los GBs escapa de la muestra a través de ellos, permitan reproducir de manera fidedigna tanto los perfiles de concentración de H en profundidad medidos como los valores de la fracción de H retenida en muestras con una elevada densidad de GBs nos hace confiar en la validez de las simulaciones computacionales.

La Figura 4.23f, g y h se corresponden a los perfiles de la concentración de H en profundidad medidos para muestras con una baja densidad de GBs (CGW) e irradiadas bajo distintas condiciones. En estas figuras se observa que la forma de los perfiles de concentración de H en profundidad medidos para las muestras CGW irradiadas con haz simple de H (CGW-H) y simultáneamente con haz doble C más H (CGW-Co-CH) es significativamente diferente del

perfil calculado mediante BCA. En estas muestras, la máxima concentración de H no tiene lugar en la región en la que la implantación de H es máxima (≈ 700 nm), sino que se observa una retención de H casi constante en una zona más amplia de la región dañada, en concreto entre 300 nm y 800 nm en CGW-H y entre 200 nm y 1000 nm en CGW-Co-CH. Sin embargo, el perfil de distribución de H en profundidad de la muestra irradiada secuencialmente con haz doble C e H (CGW-Seq-CH) sí que se asemeja al calculado mediante BCA (Figura 4.23e).

Código	Retención de H tras 10 días desde la irradiación	
	Experimental (%)	OKMC (%)
MW-H	-	7.6
CGW-H	17	-
NW-H	31	32.4
MW-Co-H	-	92.0
CGW-Co-CH	43.0	-
NW-Co-CH	42.0	46.2
MW-Seq-CH	-	94.3
CGW-Seq-CH	42.0	-
NW-Seq-CH	48.0	53.0

Tabla 4-5: Fracción de H retenida 10 días después de la irradiación para muestras con distinta densidad de GBs sometidas a diversas condiciones de irradiación: (haz simple de H, haz doble C y H, simulatena y haz simple de C+H secuencial)

En la Tabla 4-5, se muestra que la fracción de H retenido en muestras con una baja densidad de GBs irradiadas con haz simple de H (CGW-H) es de un 17.0%, aproximadamente la mitad de aquella retenida en muestras con una elevada densidad de GBs. Mientras que en muestras irradiadas con doble haz tanto simultanea como secuencialmente la fracción de H retenido es aproximadamente la misma que en muestras con una elevada densidad de GBs (43% para la muestra CGW-Co-CH y 42.0% para la CGW-Seq-CH).

Los perfiles de concentración de H en profundidad para muestras sin GBs (MW) simulados se presentan en la Figura 4.23j, k, l. Al igual que en el caso anterior para muestras con una baja densidad de GBs el perfil de H en profundidad de la muestra MW irradiada con haz simple de H (MW-H) y de la muestra irradiada simultáneamente con doble haz de C+H (MW-Co-H) difieren claramente del calculado por BCA. El perfil de H para la muestra MW-H (Figura 4.23j) presenta una concentración de H prácticamente constante y muy baja en toda la región dañada, mientras que la muestra MW-Co-H (Figura 4.23k) presenta una retención de H muy elevada en zonas cercanas a la superficie que disminuye a medida que nos alejamos de ella hacia zonas del interior de la muestra. Por último, el perfil de la distribución de H en profundidad de la muestra MW-Seq-CH (Figura 4.23l), se asemeja al calculado mediante

BCA (Figura 4.23i), estando la posición del máximo de retención de H ligeramente desplazada con respecto a la de este (~ 400 nm según OKMC y ~ 700 nm según BCA).

La fracción calculada de H retenido para la muestra MW irradiada con haz simple de H (MW-H) es de tan solo un 7.6%, siendo la menor retención de H de todas las muestras (NW, CGW, MW). Sin embargo, la fracción calculada de H retenido para muestras sin GBs irradiadas tanto simultánea como secuencialmente con doble haz es muy alta, siendo prácticamente la totalidad del implantado (92% para la MW-Co-CH y 94.3% para la MW-Seq-CH).

Las simulaciones computacionales también nos permiten tener acceso a estudiar cómo se encuentra distribuido el H retenido en el interior de las muestras. La Figura 4.24 muestra la fracción de H retenido en monovacantes (especificando el número de átomos de H atrapados por monovacante), y en grupos de Vs inmediatamente después y transcurridos 10 días a $T = 300$ K desde la irradiación. Estos resultados evidencian que la práctica totalidad del H retenido en todas las muestras, independientemente de la densidad de GBs y de las condiciones de irradiación, se encuentra atrapado en monovacantes. En esta figura también se observa que tanto la densidad de GBs como las condiciones de irradiación influyen significativamente en el grado de ocupación de las monovacantes y de las polivacantes formadas. En muestras con una elevada densidad de GBs (NW) se observa que el grado de ocupación de las monovacantes depende tanto del tiempo transcurrido tras la irradiación como de las condiciones de esta. Para las muestras irradiadas con haz simple de H la mayor parte del H se encuentra retenido en H_5V_1 inmediatamente después de la irradiación y transcurridos 10 días se produce una redistribución del H de manera que parte del que estaba formando H_5V_1 pasa a formar H_4V_1 . La distribución de H en las muestras irradiadas con doble haz (C e H) simultánea y secuencialmente presenta una distribución de H muy parecida entre sí. Inmediatamente tras la irradiación, la mayor parte del H se encuentra formando H_1V_1 y H_5V_1 y tras 10 días parte del H que forman los H_5V_1 pasa a formar H_4V_1 , en ambos casos.

En muestras sin GBs (MW) inmediatamente después de la irradiación la mayor parte del H se encuentra formando principalmente H_nV_1 ($n > 5$). Al igual que en el caso anterior tampoco se observan diferencias significativas en la redistribución del H para las muestras irradiadas con doble haz simultánea y secuencialmente. Transcurridos 10 días tras la irradiación el H retenido pasa a formar mayoritariamente H_5V_1 en el caso de la muestra irradiada con haz simple de H y H_5V_1 y H_4V_1 para ambas muestras irradiadas con C e H tanto simultánea como secuencialmente.

En el siguiente apartado se procede a explicar detalladamente los resultados hasta aquí presentados.

Figura 4.24: Fracción de H retenida con respecto al total de H implantando formando distintos tipos de grupos H_nV_m para muestras con una elevada densidad de GBs (izquierda) y para aquellas sin GBs (derecha) irradiadas bajo distintas condiciones: haz simple de H (a y d), haz doble C+H simultáneamente (b y e), y haces simples de C e H secuencialmente (c y f). En la figura se presentan los resultados obtenidos inmediatamente después de la irradiación (azul claro) y transcurridos 10 días desde la misma a $T=300$ K (azul oscuro). Las imágenes están tomadas de la tesis doctoral del Dr. Valles (166).

4.3.4.2 Discusión:

En relación con el daño generado por la irradiación, los resultados obtenidos a temperatura ambiente muestran que la presencia de GBs en el W conduce a una mayor concentración de Vs en el interior de los granos tras la irradiación (alrededor de 9 veces mayor en muestras con una elevada densidad de GBs (NW), que en aquellas sin GBs (MW). Este efecto tiene su explicación en el hecho de que, a 300 K, las Vs son inmóviles mientras que los SIAs son altamente móviles (Tabla 4-6). La elevada movilidad de los SIAs junto con su elevada

velocidad de migración (órdenes de magnitud superior a las de las Vs) hacen que los SIAs se desplacen rápidamente hacia los GBs donde quedan atrapados, mientras que las Vs quedan ancladas en aquel lugar en el que se generaron, mayoritariamente en el interior del grano. Esto hace que en muestras con una gran densidad de GBs la probabilidad de recombinación entre los SIAs y las Vs se vea altamente reducida. Por el contrario, en muestras sin GBs (MW) la probabilidad de aniquilación de SIAs con Vs es mayor puesto que al no ser atrapados los SIAs por los GBs estos continúan migrando por el material aumentando así la probabilidad de que en un momento determinado se encuentren con una V.

Objeto	Energía de migración, E_m (eV)
V	1.66
SIA	0.013

Tabla 4-6: Energías de migración de V y SIA en W obtenidas por Becquart *et al.* (179)

Estos resultados son coherentes con la interacción de Vs y SIAs en GBs reportada en la literatura por Beyerlein *et al.* que suponen un proceso de tres regímenes dependientes de la temperatura (57,190). Salvando las diferencias asociadas a los distintos puntos de fusión entre el W y el Au y por tanto la diferencia a la que se activan los diversos procesos, los resultados de este estudio son coherentes con los reportados por Chimi *et al.* (191) que explica el proceso de autosanado en Au nanocristalino y policristalino. Estos autores concluyeron que la tasa de acumulación de defectos. en Au nanocristalino a $T \approx 15$ K es mayor que en Au policristalino (régimen 1). Por el contrario, a 300 K, la acumulación de defectos en el Au nanocristalino se vuelve mucho menor que en el Au policristalino (régimen 3), mostrando el comportamiento autosanante de metales nanocristalinos. En nuestro caso y teniendo en cuenta las diferencias en las temperaturas de activación de estos procesos, debidas a que las energías de formación ($E_f(V)_W \approx 3.23$ eV, $E_f(V)_{Au} \approx 0.94$ eV) y de migración ($E_m(V)_W \approx 1.66$ eV, $E_m(V)_{Au} \approx 0.71$ eV) de las Vs en el W son mucho más altas que en el Au (179,192–194), se espera que a 300 K el W se encuentre en el régimen de baja temperatura al contrario a lo sucedido en Au. Por lo tanto, las temperaturas de paso de un régimen a otro del proceso propuesto por Chimi *et al.* (191) son superiores en el W que en el Au. Por ello, nuestro modelo, que considera a los GBs como sumideros perfectos para SIAs, resulta lo suficientemente bueno para reproducir el primer régimen, que es el responsable de que la densidad de Vs sea mayor en materiales con una elevada densidad de GBs que en aquellos sin GBs.

Por otra parte, la ausencia de diferencias significativas entre la densidad de Vs generadas por la irradiación simultánea con C+H y la irradiación secuencial con C e H es debida a que la

práctica totalidad de las Vs son generadas por los iones de C (363 Vs/ion de C y 2.3 Vs/ion de H) por lo que, a nivel de concentración de Vs creadas, el momento en el que tiene lugar la irradiación con C no es significativo. Tampoco es significativo que durante la irradiación simultánea existan Vs en las que haya H atrapado y por tanto no puedan ser aniquiladas por SIAs, puesto que la concentración de Vs será muy elevada en comparación con el número de átomos de H implantados.

La densidad de GBs no solo afecta a la concentración de Vs, sino también a la concentración de H en profundidad y a la retención de H. A continuación, se procede a discutir cual es la influencia de los GBs y de las condiciones de irradiación en estos dos factores.

Comenzando por las muestras que presentan una elevada densidad de GBs (NW), el primer aspecto reseñable es el buen ajuste existente entre los perfiles de distribución de H en profundidad observados medidos y aquellos simulados. Es importante destacar, que en los perfiles de H en profundidad simulados que se muestran en la Figura 4.23, no se contabiliza el H que alcanzó los GBs, puesto que estos se consideran como sumideros para el H. Por lo tanto, el buen ajuste existente entre los resultados medidos y simulados implica que el H que alcanza los GBs escapa de la muestra, es decir, que los GBs se comportan como canales preferenciales para la difusión del H hacia el exterior de las muestras.

Además, para estas muestras en todos los casos el perfil de H en profundidad es ligeramente inferior al perfil de implantación de H calculado por BCA. Esto se debe a la pequeña sección de las nanocolumnas, que hace que la distancia que los átomos de H implantados son capaces de recorrer antes de alcanzar un GB sea muy reducida. Por esta razón los átomos de H solo son atrapados por las Vs presentes en la región en la que han sido implantados, puesto que antes de poder llegar a una zona alejada de su región de implantación alcanzan un GB y se desorben. De este modo la práctica totalidad del H implantado en la región comprendida entre 700 nm y 1000 nm, en la que la concentración de Vs es muy baja, alcanza los GBs. La presencia de una alta densidad de GBs tiene una notable influencia en la fracción de H retenido, siendo más importante incluso que la concentración de Vs existente. El NW irradiado con haz simple de H (NW-H), que tiene tras la irradiación una concentración de Vs $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, retiene del orden de un $\sim 30\%$ del H implantado. La irradiación de muestras de NW con doble haz ya sea simultánea o secuencial incrementa notablemente la concentración de Vs ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), y ligeramente la fracción de H retenido ($\sim 45\text{-}50\%$), siendo este aumento ligeramente superior para la muestra irradiada secuencialmente (NW-Seq-CH), $\sim 45\%$, que para aquella irradiada simultáneamente (NW-Co-CH), $\sim 50\%$. Se observa así, que la presencia de una gran densidad

de GBs hace también que las diferencias observadas entre irradiación simultánea y secuencial sean muy reducidas.

Con respecto a las muestras con una baja densidad de GBs (CGW) se observa que la retención de H de la muestra implantada con haz simple de H (CGW-H) en la región en la que se implanta una mayor cantidad de H (500 nm-800 nm) es inferior a la que se observa en la muestra con una elevada densidad de GBs irradiada bajo las mismas condiciones (NW-H). Esto es debido a que esta muestra debe presentar un menor número de Vs que aquella con una elevada densidad de GBs (NW-H), de manera que una vez que todas las Vs presentes en esa región atrapan la cantidad máxima de H que pueden retener de forma estable a 300 K (5 átomos de H), el resto del H implantado en esa zona no puede ser retenido de forma permanente. En esta situación el H excedente difunde hasta otras regiones con Vs disponibles para atrapar más H (150 nm-500 nm) o hasta los GBs desde donde, como ya se ha indicado, se desorbe. Como resultado, la fracción de H retenido en la muestra CGW-H es un 17%, menor que la de la muestra NW-H. Otra diferencia con respecto a las muestras con una densidad de GBs elevada, es que para muestras con una densidad de GBs baja sometidas a una irradiación con doble haz (C e H) simultánea (Figura 4.23g), el perfil de H en profundidad no tiene la misma forma que el perfil de implantación de H calculado por BCA (Figura 4.23e). En este caso, al implantarse el H al mismo tiempo que tiene lugar la irradiación con C (responsable de la creación de la mayoría de las Vs), es necesario que la irradiación esté en una etapa avanzada para que existan suficientes Vs capaces de atrapar el H en la misma región en la que es implantado. En las etapas previas, la situación es similar a la que se ha descrito para la muestra CGW-H, y la baja concentración de Vs existente en ese momento impide que parte del H implantado pueda ser atrapado por Vs en la región de máxima implantación (500 nm-800 nm). De manera que este exceso de H no retenido por Vs en su región de implantación difunde hacia otras regiones en las que las Vs aún tienen espacio disponible para albergar más H (150 nm-500 nm), lo que conduce a un perfil de H en profundidad aproximadamente constante en la región comprendida entre 150 nm y 500 nm. No obstante, parte del H no retenido en su región de implantación también tiene la opción de alcanzar los GBs, y desorber.

A pesar de las diferencias de densidad de GBs, y por tanto de concentración de Vs existentes tras la irradiación, entre el NW y el CGW, la fracción de H retenido es muy similar en ambas muestras (CGW-Co-CH y NW-Co-CH). Esta similitud pone de manifiesto que existe una competencia entre los dos papeles que juegan los GBs: En primer lugar, conducen a la

generación de una mayor densidad de Vs tras la irradiación, lo cual permite que la retención de H pueda ser mayor. En segundo lugar, facilitan la desorción de H actuando como vías de alta difusividad, lo cual conduce a una menor retención de H.

Por último, cuando se somete al CGW a irradiación secuencial con doble haz (C e H) se observa que, el perfil de H en profundidad (Figura 4.23h) tiene la misma forma que el perfil de implantación de H calculado por BCA (Figura 4.23e). Además, la concentración de H medida para esta muestra en la región comprendida entre 400 nm y 1000 nm es superior a la medida para la muestra simultáneamente implantada. Esto es debido a que en el caso de la implantación secuencial el H llega a una muestra previamente irradiada con C y que tiene por tanto una alta concentración de Vs. Por esta razón, el H implantado entre 150 nm y 600 nm de profundidad, que es la región con mayor cantidad de Vs, es rápidamente capturado por las Vs allí alojadas. Además, en esta región los átomos de H implantados lo suficientemente cerca de los GBs tendrán la posibilidad de migrar hacia ellos y desorber. El resto del H implantado en esta región permanecerá atrapado en las Vs de esa misma zona. En cambio, en la región de profundidades mayores de 600 nm la concentración de Vs es menor (Figura 4.22) y además la cantidad de H implantado es muy alta. Por tal razón, la mayor parte del H implantado en esta región no puede ser atrapado por Vs y tiene la posibilidad de migrar y alcanzar los GBs y desorber. Estos hechos justifican que la fracción de H retenido por la muestra CGW-Seq-CH no sea excesivamente alta (42%).

Finalmente, para aquellas muestras sin GBs (MW) se observa que tras la irradiación con haz simple de H (MW-H), el perfil de H en profundidad es constante y muy reducido en toda la región dañada. Esto es debido a que casi la totalidad del H implantado es capaz de migrar desde la región de implantación hasta la superficie, desde donde desorbe al no poder ser atrapado por la baja concentración de Vs existente (Figura 4.22). En esta situación solo un 7.6% del H implantado es retenido en el interior de la muestra, lo que es compatible con la cantidad de Vs existentes capaces de capturar H.

En las muestras sin GBs (MW) sometidas a irradiación simultánea con haz doble la retención de H se dispara alcanzando un 92% del H implantado. Esto es debido a que la concentración de Vs en esta muestra es lo suficientemente alta como para atrapar la práctica totalidad del H implantado, que en ausencia de GBs difunde hacia la superficie. Esto hace que el perfil de concentración de H en profundidad no se corresponda con el perfil de implantación de H calculado mediante BCA, sino que se observa que la máxima retención se alcanza cerca de la superficie de la muestra. Lo que ocurre es que en los primeros momentos de la irradiación con

C+H aún no hay suficientes Vs disponibles en la región de máxima implantación de H (600 nm-800 nm) para capturar todo el H implantado progresivamente, de manera que el exceso de H que no es capturado en la zona de implantación puede migrar indefinidamente hasta ser capturado en una región en la que haya Vs con espacio disponible para atrapar H (0 nm-200 nm). Una vez que la irradiación está más avanzada, la concentración de Vs en la región entre 300 nm y 600 nm aumenta, y el H implantado en zonas profundas en las que no existen apenas Vs (700 nm-1000 nm), ya no es capaz de atravesar esta región sin ser atrapado por las Vs allí existentes. Por último, cuando el MW es sometido a irradiación secuencial con haz simple la cantidad de H retenido es también muy elevada, alcanzando un 94.3% del H implantado. El factor determinante de tan alta retención es al igual que en el caso anterior la presencia de un elevado número de Vs y la ausencia de GBs. A pesar de que la cantidad de H retenido en muestras sin GBs irradiadas simultánea y secuencialmente sea muy parecido, sus perfiles de distribución de H en profundidad son muy diferentes. Estas diferencias son debidas a las escalas temporales de la generación de las Vs, pre-irradiación en el caso de la irradiación secuencial y durante la irradiación en el caso de la irradiación simultánea. El hecho de que la implantación de H se lleve a cabo una vez que haya tenido lugar la irradiación con C hace que la cantidad de Vs existentes en la región comprendida entre 200 nm y 700 nm sea capaz de atrapar todo el H implantado en la región en la que no existen Vs (700-100 nm) sin permitir que el H difunda hacia la región de profundidad menor que 200 nm.

Otro factor importante de cara a establecer ventanas operacionales es conocer el grado de ocupación de las Vs existentes, puesto que un alto grado de ocupación conduciría a la sobrepresurización de las burbujas y a la consiguiente pérdida de integridad del material. La presencia de GBs juega un papel muy importante en el grado de ocupación de las Vs, especialmente inmediatamente después de la irradiación. Las muestras con una elevada densidad GBs presentan un estado de ocupación menor que aquellas sin GBs, puesto que en las muestras con GBs tienen una densidad mayor de Vs y la fracción de H retenida es menor. A $T = 300$ K, a la que las Vs son inmóviles, la presencia de grupos H_nV_m con más de una V ($m > 1$) solo tiene lugar cuando durante la irradiación se crea una V en las cercanías de otra V preexistente. Esto implica que en todas las simulaciones independientemente de la densidad de GBs y de las condiciones de irradiación, la práctica totalidad del H se retiene en monovacantes (H_nV_1). Por lo tanto, la redistribución de H observada en todas las muestras 10 días tras la irradiación obedece a la estabilidad de los grupos H_nV_1 a 300 K. De hecho, en la Figura 4.24, se observa que la mayor parte del H retenido se encuentra formando grupos H_nV_1 ($n \leq 5$). Este resultado es coherente con datos de DFT puesto que la energía de enlace de

un átomo de H con una monovacante ocupada por 5 átomos de H ($H_5V_1 \rightarrow H + H_4V_1$) es de 0.87 eV, mientras que las correspondientes a los tres siguientes átomos de H (H_6V_1 , H_7V_1 y H_8V_1) son de 0.52, 0.5 y 0.46 eV respectivamente. Por tanto, a 300 K se liberan átomos de H desde monovacantes ocupadas por más de 5 átomos, mientras que el quinto átomo de H está atrapado de forma permanente por las monovacantes a esta temperatura. También está en concordancia con los datos reportados por Hodille *et al.* (195) calculados mediante el código MHIMS (del inglés: *Migration of hydrogen isotopes in materials*) basado en ecuaciones de tasa que evidencian que el H retenido en W a temperaturas entre 300 K y 700 K, se encuentra ubicado en tres tipos de trampas, con energías de enlace de 0.83, 1.0 y 1.5 eV.

4.3.5 Estudios en función de la temperatura

4.3.5.1 Resultados

Este segundo estudio pretende complementar al anterior, analizando el papel que juega la temperatura junto con la densidad de GBs en la distribución y densidad de Vs generadas por la irradiación y en el comportamiento del H en W.

Tal y como se describe en la sección 4.3.2 para este segundo estudio se seleccionaron tres parejas de muestras con distinta densidad de GBs. Estas se irradiaron secuencialmente con haz simple de C e H. Este tipo de irradiación es idéntica a la que se llevó a cabo en las muestras NW-Seq-CH y CGW-Seq-CH estudiadas en la sección 4.3.4. Es importante destacar que las muestras NW300 y CGW300 son totalmente equivalentes a las muestras NW-Seq-CH y CGW-Seq-CH estudiadas en la sección 4.3.4, pero en este estudio se les ha dado otra notación para enfatizar que tras la irradiación han permanecido a $T = 300$ K en contraposición con las otras dos parejas de muestras que fueron recocidas a $T=473$ K o $T=573$ K.

Código	Retención de H tras 10 días desde la irradiación	
	Experimental (%)	OKMC (%)
NW300	-48	53
CGW300	42	-
MW300	-	95
NW473	39	46
CGW473	38	-
MW473	-	95
NW573	25	17
CGW573	29	-
MW573	-	23

Tabla 4-7: Fracción de H retenida 10 días después de la irradiación para muestras con distinta densidad de GBs (NW, CGW y MW) irradiadas secuencialmente con haz simple de C e H: sin recocer y tras ser recocidas a 473 K y a 573 K

En la Tabla 4-7 se presentan de manera esquemática los códigos de las muestras analizadas, su morfología, así como las condiciones de irradiación y de recocido a las que han sido sometidas las muestras y los procedimientos de análisis tanto experimental como computacional.

Al igual que en el estudio realizado a temperatura ambiente, en este caso en primer lugar también se procedió a analizar la estabilidad morfológica y microestructural de las nanoestructuras.

La Figura 4.25 muestra una imagen SEM de la sección transversal de las nanoestructuras después de ser irradiadas sin recocer y tras ser recocidas a 473 K y 573 K. En ella puede observarse que las nanoestructuras permanecen estables.

Figura 4.25: Imágenes SEM de la sección transversal de muestras de W con una elevada densidad de GBs (NW) irradiadas secuencialmente con C más H: sin recocer (a) y después de ser recocidas a 473 K (b) y a 573 K (c).

Las imágenes SEM de vista superior (Figura 4.26) nos indican que la superficie de todas las muestras NW y CGW es poco rugosa y en ella no se aprecian signos de modificación superficial (aumento de la rugosidad o formación de ampollas) ni tras la irradiación ni tras el recocido.

Figura 4.26: Imágenes SEM de vista superior de muestras de NW con una elevada densidad de GBs (derecha) y de CGW con una baja densidad de GBs (izquierda) irradiadas secuencialmente con C e H: sin recocer (a) y después de ser calentadas a 473 K (b) y a 573 K (c).

En los difractogramas de XRD presentados en la Figura 4.27 se observa que el recocido de las muestras tras la irradiación no parece promover la presencia de fases secundarias, al menos no cristalinas.

Figura 4.27: Difractogramas de XRD medidos para muestras de W con una elevada densidad de GBs (NW) tras ser irradiadas secuencialmente con C e H sin ser recocida (a) y tras ser recocida a una temperatura de 600 K (b).

Los resultados presentados hasta ahora ponen de manifiesto que las muestras se mantienen estables bajo irradiación y tratamientos térmicos en las condiciones seleccionadas. Por lo tanto,

en lo siguiente se procede a estudiar la influencia de los GBs y de la temperatura en la distribución y densidad de Vs producidas por la irradiación.

En la Figura 4.28 se presenta la distribución en profundidad de las Vs calculada mediante OKMC 10 días tras la irradiación en muestras con alta densidad de GBs (NW) y sin GBs (MW) sin recocer y recocidas a 473 K y a 573 K. Aquí se observa que el recocido de 30 min de duración a una temperatura de 473 K no conduce a variación alguna en el perfil en profundidad de Vs respecto al observado en muestras sin calentar, ni en el W con gran densidad de GBs (NW473), ni el W sin GBs (MW473). En cambio, cuando la temperatura del recocido es 573 K, el perfil en profundidad de Vs experimenta una ligera reducción en el W con alta densidad de GBs (NW573) y una casi imperceptible reducción en el W sin GBs (MW573). A pesar de dicha reducción, la concentración de Vs en el W con alta densidad de GBs (NW) es siempre muy superior que la del W sin GBs (MW) a las temperaturas en las que se realiza este estudio.

Figura 4.28: Distribución en profundidad de las Vs en función de profundidad calculados mediante OKMC 10 días tras la irradiación en muestras con alta densidad de GBs (NW) y sin GBs (MW) sin recocer (negro) y recocidas a 473 K (verde) o a 573 K (azul).

A continuación, se procede a estudiar el perfil de H en profundidad para las distintas muestras. Al igual que en la sección 4.3.4, para la discusión de los resultados, no se considera la concentración de H en la región superficial de las muestras (<150 nm), ya que es una zona con mucha influencia de la contaminación. Por tanto, el análisis se centrará en la “región dañada” (150 nm-1000 nm). Así mismo, los valores de la fracción retenida de H se calculan

del mismo modo que se hizo en el estudio a temperatura ambiente, es decir tomando como referencia la cantidad total de H implantado.

En la Figura 4.29 se presentan los perfiles de concentración de H en profundidad medidos y simulados para todas las muestras estudiadas, así como la distribución de Vs en profundidad en cada muestra. En la Tabla 4-7 se muestran los valores calculados de la concentración de H retenida en cada una de las muestras estudiadas.

Figura 4.29: Perfil de implantación de H calculado mediante SRIM para una muestra de W sin recocer (a, e, i). Perfiles de concentración de H en profundidad medidos (símbolos cerrados) para muestras con una elevada densidad de GBs, NW (columna izquierda) y con una baja densidad de GBs, CGW (columna central) irradiadas secuencialmente con C más H: sin recocer (negro) y tras ser recocidas a 473 K (verde) y a 573 K (azul). Perfiles de concentración de H en profundidad simulados por OKMC (símbolos abiertos) para muestras con una elevada densidad de GBs, NW (columna izquierda) y sin GBs, MW (columna derecha) irradiadas secuencialmente con C e H: sin recocer (negro) y tras ser recocidas a 473K (verde) y a 573 K (azul).

Primeramente, se estudia la influencia de la temperatura en el perfil de concentración de H en profundidad en muestras con una alta densidad de GBs (NW). Los perfiles de H en

profundidad medidos y simulados para las muestras NW300, NW473 y NW573 se presentan en la Figura 4.29b, c y d, respectivamente. En ella, se observa que existe un ajuste razonable entre el perfil de concentración de H en profundidad medido y simulado en todo el rango de temperaturas estudiadas. Es importante mencionar que esto solo sucede cuando en las simulaciones se considera que el H retenido en los GBs escapa de las muestras.

En particular, la muestra NW473 presenta un perfil de concentración de H en profundidad muy similar al de la muestra NW300. Únicamente se aprecia un corrimiento de la posición del pico de máxima concentración de H hacia profundidades menores al aumentar la temperatura, desde ≈ 700 nm en NW300, y hasta ≈ 600 nm en NW473. Tal y como se observa en la Tabla 4-7, la fracción de H retenido en la muestra NW473 (39% experimental y 46% simulado) es ligeramente inferior que la correspondiente al NW300 (48% experimental y 53% simulado). En la muestra NW573, se observa que el pico de máxima retención existente a ≈ 700 nm de profundidad en el NW300 prácticamente desaparece en el perfil experimental de la muestra NW573 y se desplaza hasta ≈ 500 nm de profundidad en el perfil simulado. Además, en la Tabla 4-7 se observa un importante descenso en la fracción de H retenido (25% experimental y 17% simulado) respecto al de la muestra NW300.

Los perfiles de concentración de H en profundidad medidos para las muestras con baja densidad de GBs (CGW) antes (CGW300) y después de ser recocidas a 473 K y 573 K (CGW473 y CGW573, respectivamente) se muestran en la Figura 4.29f g y h respectivamente. Al igual que para las muestras con una elevada densidad de GBs, en estas muestras el perfil de concentración se asemeja en forma al perfil de H calculado por SRIM. Una vez más, el recocido hace que el pico de concentración de H máxima se vea desplazado hacia profundidades menores, en concreto ≈ 500 nm para la muestra CGW473 (Figura 4.29g) y ≈ 600 nm para la muestra CGW573 (Figura 4.29h) con respecto al de la muestra CGW300. Además, en la Tabla 4-7 se observa que la fracción de H retenido disminuye al aumentar la temperatura del recocido (42% en CGW300, 38% en CGW473 y 29% en CGW573).

Los perfiles de concentración de H en profundidad simulados para las muestras sin GBs (MW) antes de ser recocidas (MW300) y después de ser recocidas a 473 K y 573 K (MW473 y MW573, respectivamente) se muestran en la Figura 4.29j, k y l respectivamente. Solo la muestra sin recocer (MW300), presenta un perfil de concentración de H parecido en forma al calculado por SRIM, presentado (Figura 4.29j) exhibiendo un pico de concentración máxima de H a ≈ 350 nm, significativamente desplazado hacia profundidades menores que aquel calculado por SRIM. La muestra MW473 presenta dos picos de retención máxima de H

centrados en ≈ 400 nm y ≈ 300 nm (Figura 4.29k). El perfil de concentración de H en profundidad de la muestra MW573 decrece gradualmente a medida que aumenta la profundidad sin exhibir ningún pico. Al contrario de lo que sucede en muestras con GBs, en estas muestras, la fracción de H retenido no disminuye cuando el recocido tiene lugar a 473 K (95% en MW300 y 95% en MW473), mientras que al igual que en aquellas con GBs, disminuye drásticamente si la temperatura de recocido es de 573 K (23% en MW573) (Tabla 4-7).

Una vez conocido el perfil de concentración de H en profundidad y la fracción de H retenido, se procede a estudiar el grado de ocupación de las Vs de en función de la densidad de GBs y de la temperatura de recocido.

La Figura 4.30a evidencia que en las muestras con alta densidad de GBs no recocidas (NW300), o recocidas a $T = 473$ K (NW473), el H se acumula principalmente en monovacantes (H_nV_1 ; $n \leq 5$), mientras que en muestras recocidas a $T = 573$ K (NW573) el H se acumula únicamente en grupos de Vs (H_nV_m ; $m \geq 2$).

En la Figura 4.30b, se observa que en las muestras sin GBs el H se acumula principalmente en monovacantes (H_nV_1 ; $n \leq 5$) en todo el rango de temperaturas estudiadas (MW300, MW473 y MW573).

Figura 4.30: Fracción de H retenido acomodada en monovacantes (H_nV_1) y polivacantes (H_nV_m ; $m \geq 2$) calculada mediante OKMC con el código MMonCa para (a) muestras con una elevada densidad de GBs (NW) y (b) sin GBs (MW) irradiadas secuencialmente con C e H sin recocer (negro), recocidas a 473 K (verde) o recocidas a 573 K (azul).

La Figura 4.31 muestra el perfil en profundidad de los distintos grupos H_nV_m para muestras con una elevada densidad de GBs (NW) y sin GBs (MW). En ella se observa que en la muestra NW300, existen grupos de tipo H_1V_1 situados entre 300 nm y 700 nm de profundidad, siendo a 600 nm donde se alcanza su concentración máxima. La mayor parte de los grupos de tipo

H_2V_1 y H_3V_1 se sitúan entre 500 nm y 800 nm de profundidad siendo su concentración máxima a ~600 nm de profundidad. Los grupos de tipo H_5V_1 y H_4V_1 se sitúan entre 600 nm y 900 nm de profundidad mientras que sus concentraciones máximas se sitúan a unos 700 nm y 750 nm, respectivamente. Las monovacantes vacías (H_0V_1), se distribuyen desde la superficie de la muestra hasta una profundidad de unos 800 nm presentando un máximo a ~400 nm de profundidad. También existe una pequeña cantidad de grupos de Vs vacías (H_nV_m) que se distribuyen de forma uniforme entre la superficie de la muestra y una profundidad de unos 600 nm.

En la Figura 4.31b se ilustra que el recocido de 30 min a $T=473$ K de muestras con una elevada densidad de GBs (NW473) conduce a la desaparición de los grupos H_5V_1 y H_4V_1 , al aumento de la cantidad de H formando grupos H_3V_1 , H_2V_1 y H_1V_1 , y al desplazamiento hacia profundidades mayores de las regiones de máxima concentración de H_3V_1 , H_2V_1 y H_1V_1 . Este recocido no modifica significativamente el perfil en profundidad de H_0V_1 y H_0V_m .

Como se observa en la Figura 4.31c, el recocido de 30 min a $T=573$ K de muestras con una elevada densidad de GBs (NW573), desemboca en la desaparición total de H retenido en monovacantes (H_nV_1) y promueve la acumulación de H en grupos de Vs ($H_nV_m; m \geq 2$), que se sitúan entre 150 nm y 700 nm de profundidad alcanzando un máximo en torno a los 500 nm. Además, este recocido también conduce a un fuerte descenso en la concentración de monovacantes vacías (H_0V_1), que existen desde la superficie de la muestra hasta una profundidad de 800 nm, y a un aumento importante de la concentración de grupos de Vs vacías cuyo perfil en profundidad se extiende desde de la superficie de la muestra hasta unos 700 nm de profundidad y alcanza su concentración máxima a unos 300 nm de la superficie.

En el caso de las muestras sin GBs (MW) (Figura 4.31d), se observa que, a 300 K (MW300), los grupos más abundantes son H_5V_1 (rango: 200 nm-800 nm, máximo: 400 nm). También se observa cierta cantidad de grupos H_4V_1 , (rango: 300 nm-700 nm, máximo: 400 nm) y de monovacantes vacías que se extienden desde la superficie hasta unos 300 nm de profundidad. Por el contrario, en este caso no se observan grupos de Vs vacías ($H_0V_m; m \geq 2$) ni ocupadas por H ($H_nV_m; m \geq 2$).

La Figura 4.31e muestra que el recocido de 30 min a $T=473$ K en muestras sin GBs (MW473), reduce fuertemente la cantidad de H que forma parte de grupos H_5V_1 (rango: 150 nm-500 nm) y aumenta notablemente la cantidad de H que forma parte de grupos H_4V_1 (rango: 150 nm-700 nm) y H_3V_1 (rango: 150 nm-800 nm). Además, este

recocido también desplaza la posición de las regiones en las que los perfiles en profundidad de estos grupos alcanzan su máximo en zonas más cercanas a la superficie en todos los casos (200 nm para H_5V_1 , 300 nm para H_4V_1 y 450 nm para H_3V_1). También es desplazada hacia profundidades menores (200 nm) la zona hasta la que se extienden desde la superficie las monovacantes vacías (H_0V_1).

Figura 4.31: Concentración de H retenido en función de la profundidad formando parte de diversos grupos H_nV_m ($n > 0$), y distribución en profundidad de mono y polivacantes (H_0V_1 y H_0V_m) simulados mediante OKMC, para muestras con una elevada densidad de GBs (columna izquierda) y sin GBs (columna derecha) irradiadas secuencialmente con C e H: sin recocer (negro), recocidas a 473 K (verde) y recocidas a 573 K (azul).

En la Figura 4.31f, se observa que el recocido de 30 min a $T=573$ K de muestras sin GBs (MW573) conduce a que prácticamente todo el H retenido en el interior de la muestra esté formando parte de grupos H_1V_1 y H_2V_1 , existentes desde la superficie de la muestra hasta una profundidad de unos 650 nm, y con una distribución decreciente con la profundidad. Este recocido también promueve una cierta acumulación de H en grupos de Vs (H_nV_m ; $m \geq 2$) situados en los primeros 100 nm desde la superficie. La concentración de monovacantes vacías (H_0V_1) también se ve reducida y desplazada hacia los primeros 100 nm bajo la superficie de la muestra.

A continuación, se estudia cómo afecta el tiempo que dura el recocido a la distribución del H en los distintos grupos H_nV_m con ($n \geq 0$ y $m \geq 0$) en muestras con una elevada densidad de GBs (NW) y en aquellas sin GBs (NW).

En primer lugar, se presentan los resultados para aquellas muestras con una elevada densidad de GBs (NW).

Figura 4.32: Temperatura de recocido y fracción de H retenida en función del tiempo desde el inicio del recocido (a), perfiles de concentración de H en profundidad para distintos tiempos desde el inicio del recocido (b), distribución en profundidad de los diversos grupos H_nV_m para $T=300$ K (c) y para diversos tiempos desde el inicio del recocido a 473 K: $t=0$ min (d), $t=12$ min (e), $t=21$ min (f) y $t=30$ min (g) para muestras con una elevada densidad de GBs (NW).

En la Figura 4.32 se aprecia que la fracción de H retenida disminuye ligera y gradualmente a medida que progresa el recocido. En la Figura 4.32b se observa que la concentración de H se reduce fundamentalmente a profundidades de (700 nm-800 nm) mientras que a profundidades menores el contenido de H permanece prácticamente inalterado.

En las Figura 4.32c-g se presenta la distribución de los diversos grupos H_nV_m ($n \leq 0$ y $m \leq 0$) en función de la profundidad calculados a distintos tiempos tras el inicio del recocido a 473 K. En ellas se observa que el transcurso del tiempo promueve la desaparición de los grupos H_nV_m menos estables a estas temperaturas, favoreciendo que el H se distribuya en grupos H_nV_m más estables.

Figura 4.33: Temperatura de recocido y fracción de H retenida en función del tiempo desde el inicio del recocido (a), perfiles de concentración de H en profundidad para distintos tiempos desde el inicio del recocido (b), y distribución en profundidad de los diversos grupos H_nV_m para $T=300$ K (c) y para diversos tiempos desde el inicio del recocido a 573 K: $t=0$ min (d), $t=12$ min (e), $t=21$ min (f) y $t=30$ min (g) para muestras con una elevada densidad de GBs (NW).

Como se observa en la Figura 4.33 en muestras con una elevada densidad de GBs la disminución notable de la fracción de H retenida en muestras recocidas a 573 K (NW573), ocurre fundamentalmente durante los primeros 20 min del recocido ya que, para tiempos más largos, esta permanece prácticamente estable. La Figura 4.33b muestra que el H se desorbe fundamentalmente de zonas profundas de la muestra (500 nm-800 nm). Las Figura 4.33c-g muestran que inmediatamente tras el inicio del recocido una parte significativa del H retenido se encuentra ubicado en monovacantes, formando H_nV_1 ($n \leq 5$), pero debido a la inestabilidad de estos clusters, tras 18 min de mantenimiento a 573 K, el H retenido se encuentra ubicado fundamentalmente en polivacantes. Lo mismo ocurre al final del recocido ($t=30$ min).

En lo siguiente se procede a estudiar cómo influye el tiempo que dura el recocido a la distribución del H en los distintos grupos H_nV_m con ($n \leq 0$ y $m \leq 0$) en muestras sin GBs (MW).

Tal y como se muestra en la Figura 4.34a, la fracción de H retenida por estas muestras es constante durante todo el tiempo que dura el recocido. No obstante, en la Figura 4.34b, se

observa que a medida que avanza el recocido se produce una redistribución en profundidad del H retenido, desplazándose este progresivamente hacia zonas más cercanas a la superficie. En la Figura 4.34d se ve que inmediatamente después de comenzar el recocido el H retenido se encuentra formando fundamentalmente H_5V_1 y a medida que avanza el recocido (Figura 4.34e-g) el H se va redistribuyendo de manera progresiva en grupos H_nV_1 de menor ocupación.

Figura 4.34: Temperatura de recocido y fracción de H retenida en función del tiempo desde el inicio del recocido (a), perfiles de concentración de H en profundidad para distintos tiempos desde el inicio del recocido (b), y distribución en profundidad de los diversos grupos H_nV_m para $T=300$ K (c) y para diversos tiempos desde el inicio del recocido a 473 K: $t=0$ min (d), $t=12$ min (e), $t=21$ min (f) y $t= 30$ min (g) para muestras sin GBs (MW).

A 573 K (MW573) tal y como puede observarse en la Figura 4.35 la fracción de H retenido decae muy rápidamente durante todo el tiempo que dura el recocido y linealmente durante la etapa de enfriamiento. En la Figura 4.35b se observa que desde el inicio del recocido el H migra hacia la superficie de la muestra desde donde se desorbe. En la Figura 4.35d se muestra que inmediatamente después del inicio del recocido, hay una cierta cantidad de Vs vacías en zonas cercanas a la superficie de la muestra y el H retenido, se encuentra formado H_5V_1 a profundidades de (200 nm-800 nm). A medida que avanza el recocido (Figura 4.35e-g) el número de Vs vacías disminuye y el H se desplaza hacia la superficie de la muestra formando grupos H_nV_1 de menor ocupación ($n<5$) que se localizan desde la misma superficie de la muestra hasta una profundidad de ~ 600 nm. Una vez que ha finalizado el recocido tal y como se ha explicado anteriormente casi todo el H retenido se encuentra formando grupos H_1V_1 y H_2V_1 .

Una explicación más detallada de los resultados hasta aquí presentados se da en el siguiente apartado.

Figura 4.35: Temperatura de recocido y fracción de H retenida en función del tiempo desde el inicio del recocido (a), perfiles de concentración de H en profundidad para distintos tiempos desde el inicio del recocido (b), y distribución en profundidad de los diversos grupos H_nV_m para $T=300$ K (c) y para diversos tiempos desde el inicio del recocido a 573 K: $t=0$ min (d), $t=12$ min (e), $t=21$ min (f) y $t=30$ min (g) para muestras sin GBs (MW).

4.3.5.2 Discusión

En lo que respecta a la influencia de los GBs y de la temperatura del recocido en la concentración de Vs, se observa que en las muestras con alta densidad de GBs (NW) a $T \leq 473$ K, la concentración de Vs y su perfil en profundidad permanecen inalterados, debido a que en ese rango de temperaturas las Vs son inmóviles (Figura 4.28). En estas muestras a $T = 573$ K la concentración de Vs experimenta una ligera reducción (Figura 4.28), puesto que las Vs tienen cierta movilidad y algunas de ellas son capaces de alcanzar los GBs y recombinarse con los SIAs allí presentes.

En muestras sin GBs (MW), la situación es completamente diferente, en ellas la concentración de Vs permanece prácticamente constante en todo el rango de temperaturas estudiado (Figura 4.28). La razón de esta diferencia es que mientras que en muestras con GBs las Vs, una vez que son móviles, pueden alcanzar los GBs y recombinarse con SIAs en aquellas sin GBs, las Vs solo pueden recombinarse con los SIAs en la superficie de la muestra, la que es difícilmente alcanzable por las Vs que no se encuentren relativamente cerca de ella. Además, el hecho de que en muestras sin GBs la mayoría de las Vs se encuentren ocupadas con algún átomo de H, limita enormemente su capacidad de migración.

Con respecto a la influencia de la temperatura y los GBs en el comportamiento del H, el primer aspecto a destacar es que al igual que en el estudio llevado a cabo a temperatura ambiente, en este caso también existe un acuerdo razonablemente bueno entre los perfiles de concentración de H en profundidad medidos y simulados en las muestras con alta densidad de GBs (NW) en todo el rango de temperaturas estudiado. Teniendo en cuenta este hecho, y que en las simulaciones únicamente se considera el H retenido en el interior de los granos, estos datos ponen de manifiesto que, en el rango de temperaturas estudiado, el H no queda anclado en los GBs, si no que estos se comportan como canales preferenciales para la difusión del H favoreciendo su escape de la muestra.

Con respecto a la distribución de H en profundidad y a la concentración de H retenido cabe decir que, tal y como se observa en la Figura 4.29c tras el recocido a 473 K, el perfil de concentración de H en profundidad para la muestra con una elevada densidad de GBs (NW473) es muy similar al perfil de H calculado por SRIM, lo que indica que el H en ellas retenido queda atrapado en una zona cercana al lugar donde fue implantado debido al elevado número de Vs allí presentes. Sin embargo, en la Figura 4.29k se observa que en muestras sin GBs (MW473) el máximo del pico de la concentración de H está desplazado hacia zonas más superficiales con respecto al observado en los cálculos de SRIM. Este desplazamiento se debe al hecho de que la densidad de Vs en muestras sin GBs en la zona de implantación del H es muy pequeña, por lo que el H no puede ser atrapado allí mismo, si no que migra hacia la superficie siendo en su camino atrapado por las Vs presentes cerca de la superficie. La fracción del H retenido a esta temperatura solo disminuye ligeramente en muestras con GBs, pero permanece prácticamente constante en aquellas sin GBs (Tabla 4-7), lo que de nuevo indica que los GBs favorecen la desorción del H.

Tras el recocido a 573 K, los perfiles de distribución de la concentración de H en profundidad para las muestras con GBs (NW573 y CGW573) se han modificado ligeramente con respecto a los calculados por SRIM. En estos perfiles la posición del pico de mayor concentración de H se ha desplazado hacia zonas más superficiales de la muestra (Figura 4.29d, h). El perfil de concentración de H en profundidad de la muestra MW573 (Figura 4.29l) presenta la forma típica de la solución unidimensional de la segunda Ley de Fick de la difusión para un material homogéneo. Tras el recocido a 573 K, la práctica totalidad del H ha desorbido (Tabla 4-7) tanto en muestras con GBs (NW573, CGW573) como en aquellas sin GBs (MW573) lo que indica que a esta temperatura el H se difunde con cierta facilidad. Sin embargo, los mecanismos de difusión en ambas muestras son muy diferentes. Mientras que en las muestras con GBs, la

mayor parte del H escapa a través de los GBs, en las muestras sin GBs el H escapa por la superficie de la muestra después de llegar a ella desde la zona en la que ha sido implantado. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Roszell *et al.* (196) en muestras de W con diferentes densidades de GBs (NW, CGW y MW) en las que mediante medidas de TDS concluyen que parte del H retenido se desorbe a unos 550 K. Sin embargo, nuestros resultados contrastan con los publicados por Zhou *et al.* (152), en los que usando una combinación de métodos de Monte Carlo (IM3D), DFT, MD y modelos de dinámica de grupos (IRadMat) concluye que a $T = 873$ K la mayor parte del H implantado permanece en el interior de muestras de W con una elevada densidad de GBs, con tamaños de grano similares a los que se manejan en esta tesis. Como es bien sabido, ciertas discrepancias en las temperaturas de desorción pueden estar relacionadas con diferencias morfológicas, en particular con el tamaño de grano. Sin embargo, la razón más probable que puede explicar tal desacuerdo en los resultados obtenidos en esta tesis y los de Zhou *et al.*, es la localización del H atrapado en el interior de las muestras, ya que Zhou *et al.* asumen que el H se encuentra retenido en los GBs, mientras que nuestros resultados indican que el H está atrapado en Vs que se encuentran en el interior de los granos.

Como se observa en la Figura 4.30 y en la Figura 4.31, la temperatura y la presencia de GBs influye de manera notable en la forma en que el H se distribuye entre las Vs existentes en las muestras de W transcurridos 10 días desde que se realizó la implantación. Los resultados presentados en la Figura 4.30 ponen de manifiesto que tanto en las muestras con alta densidad de GBs (NW) como en las que no tienen GBs (MW), la práctica totalidad del H retenido se encuentra atrapado en el interior de monovacantes formando diferentes grupos (H_nV_1 ; $n \leq 5$). Únicamente en el W con alta densidad de GBs y a $T = 573$ K (NW573), temperatura a la cual las Vs son móviles, la práctica totalidad del H retenido se localiza en el interior de grupos de Vs (H_nV_m ; $m \geq 2$). Por tanto, la formación de polivacantes solo se observa en muestras con una elevada densidad de GBs, en las que la densidad de Vs en el interior del grano es lo bastante alta como para que estén lo suficientemente cerca unas de otras como para que se produzca su agrupamiento una vez que se ha activado su movimiento.

Una descripción más detallada de la influencia de la temperatura en la distribución de H y de los grupos H_nV_m transcurridos 10 días desde la irradiación puede hacerse en base a la Figura 4.31. En ella se observa que existe una correlación entre la densidad de Vs, la fracción de H retenida y el número de ocupación de las Vs.

En primer lugar, se discute la evolución con la temperatura de los diversos grupos H_nV_m para muestras con una elevada densidad de GBs (NW). Como se ilustra en la Figura 4.31a a 300 K (NW300) y a profundidades menores que 650 nm el H retenido se encuentra fundamentalmente formando grupos H_5V_1 y en menor medida H_4V_1 . Esto se debe a que en este rango de profundidades la densidad de Vs es baja y la fracción de H retenido es muy alta. A profundidades menores que 650 nm hay más Vs disponibles y además la fracción de H retenido es menor, por lo tanto, los grupos mayoritarios son los H_1V_1 seguidos de los H_2V_1 y H_3V_1 .

Tal y como se ilustra en la Figura 4.31b el recocido a 473K (NW473) hace que aumente el número de grupos H_1V_1 , H_2V_1 y H_3V_1 . A esta temperatura los grupos H_5V_1 y los H_4V_1 desaparecen porque sus energías de enlace son muy bajas, por lo tanto, tienen una alta tasa de emisión de H. Estos H emitidos pueden ser reatrapados por Vs vacías o por grupos H_1V_1 , ó H_2V_1 (en menor medida) o bien pueden alcanzar los GBs y desorber. A 473 K el grupo más abundante a profundidades mayores que 600 nm es el H_2V_1 seguido del H_3V_1 , lo que significa que los grupos H_3V_1 pueden emitir también H para dar lugar a los H_2V_1 . De no ser así el grupo dominante en esta región debería ser el H_3V_1 como resultado de la emisión de H de los H_5V_1 y H_4V_1 . Sin embargo, la presencia moderada de grupos H_3V_1 pone de manifiesto que la emisión de H por parte de estos grupos no es lo suficientemente efectiva como para hacer que desaparezcan en el tiempo que dura el recocido.

El recocido a 573 K en muestras con una elevada densidad de GBs (NW573) conlleva al vaciado de las monovacantes y al atrapamiento del H retenido únicamente en grupos de Vs (H_nV_m) (Figura 4.31c). Sin embargo, no todo el H que abandona las monovacantes es reatrapado por las polivacantes, ya que una parte importante escapa de la muestra por los GBs. Esta explicación es compatible con el perfil simulado de distribución de H que muestra un pequeño máximo de retención a 500 nm, coincidiendo con la zona en la que la concentración de grupos H_nV_m es máxima.

Para muestras sin GBs a 300 K (MW300) el H retenido se encuentra fundamentalmente formando H_5V_1 y en menor medida H_4V_1 (Figura 4.31d). Esto es debido a la alta fracción de H retenido y a la baja densidad de Vs.

Tal y como se muestra en la Figura 4.31e tras el recocido a 473 K de estas muestras (MW473) la cantidad de H retenido formando H_5V_1 se reduce y aumenta aquella que forma H_4V_1 y H_3V_1 . La presencia de H_5V_1 y H_4V_1 a estas temperaturas puede ser justificada a pesar de su facilidad

para emitir H, asumiendo que el reatrapamiento de H por H_4V_1 y H_3V_1 domina frente a la desorción de H por la superficie. De hecho, el corrimiento del máximo del pico H_5V_1 hacia zonas más cercanas a la superficie está relacionado con la emisión de átomos de H desde los grupos H_5V_1 situados a profundidades <300 nm (aproximadamente la frontera entre zonas con y sin Vs vacías). Por lo tanto, las Vs en esta región captan un elevado número de átomos de H hasta dar lugar a los grupos H_4V_1 y H_5V_1 . Por otra parte, los átomos de H emitidos por los grupos H_5V_1 y H_4V_1 situados a profundidades mayores que 300 nm se encuentran lejos de las regiones en las que hay Vs vacías o grupos H_1V_1 que sean capaces de atraparlos de manera efectiva, por lo que sufren un proceso cíclico de reemisión y reatrapamiento desde y por los grupos H_3V_1 . Este proceso hace que los átomos de H se puedan mover lentamente de una V a otra y después de cierto tiempo, pueden alcanzar la profundidad de 300 nm donde van a ser atrapados o bien por las Vs vacías o bien por los grupos H_1V_1 .

El recocido a 573 K de muestras sin GBs (MW573) favorece la retención de H en grupos H_1V_1 y H_2V_1 ($d < 700$ nm) que a esta temperatura son los más estables y elimina la formación de grupos de más alta ocupación H_5V_1 , H_4V_1 y H_3V_1 debido a su inestabilidad. La forma del perfil mostrado en la Figura 4.31f permite explicar la semejanza del perfil de concentración de H en profundidad y un perfil de difusión. Estos datos, son compatibles con el hecho de que durante los primeros momentos del recocido todas las Vs cercanas a la superficie se llenen con átomos de H procedentes de grupos inestables H_5V_1 y a partir de ese momento, el resto de los átomos de H emitidos por estos grupos inestables no puedan ser atrapados por las V de manera efectiva, de manera que alcanzan la superficie de la muestra y desorben.

A continuación, se procede a estudiar cómo influye el tiempo transcurrido tras la irradiación, la temperatura de recocido y la presencia de GBs en el comportamiento del H y en la dinámica de los grupos H_nV_m . Al igual que en los casos anteriores, comenzaremos el análisis centrándonos en muestras con una elevada densidad de GBs. En la Figura 4.32a se observa que la fracción de H retenida disminuye progresivamente durante todo el tiempo que dura el recocido. En la Figura 4.32b se observa que la disminución de la concentración de H se produce sobre todo en zonas profundas de la muestra (~ 800 nm). En la Figura 4.32c-g se observa que durante la etapa de calentamiento desde 300 K hasta 473 K las monovacantes no son capaces de retener de forma permanente más de 2 átomos de H, por lo que los grupos H_3V_1 , H_4V_1 y H_5V_1 formados inmediatamente tras la irradiación comienzan a liberar H. La frecuencia de liberación de H desde estos grupos es tanto mayor cuanto mayor sea su grado de ocupación. Por el contrario, la energía de enlace del H en los grupos H_2V_1 y H_1V_1 es lo

suficientemente alta como para que estos no liberen H de forma significativa en la escala de tiempo del recocido. En la Figura 4.32d se observa que en el mismo instante en el que se han alcanzado los 473 K ($t=0$ min) , debido a la alta frecuencia de liberación de H desde los H_5V_1 , durante el calentamiento desde 300 K hasta 473 K la fracción de H retenido H_5V_1 se reduce hasta valores prácticamente despreciables. La fracción de H retenido en H_4V_1 también disminuye, aunque sigue observándose una cantidad importante de ellos en la región comprendida entre 600 nm y 800 nm debido a la alta frecuencia con la que los H_5V_1 ahí presentes liberan H dando lugar a nuevos H_4V_1 . La fracción de H retenido en H_3V_1 ha aumentado, a pesar de que estos grupos también liberan H durante esta etapa. El aumento de la población de H_3V_1 se debe a que su frecuencia de liberación de H es inferior a la los H_4V_1 . Como consecuencia de la liberación de H desde los H_3V_1 , también se observa un aumento generalizado de la fracción de H retenido en H_2V_1 en toda la región comprendida entre 500 nm y 800 nm de profundidad. Durante esta etapa el flujo de desorción de H comienza siendo bajo, y va aumentando a medida que aumenta la temperatura, hasta alcanzar el máximo flujo de desorción en los instantes finales del calentamiento (Figura 4.32a). Esto se debe a que a 473 K la frecuencia de liberación de H desde los H_5V_1 y H_4V_1 es muy elevada, y tiene lugar en gran medida, en una región (>675 nm) en la que apenas hay otros grupos capaces de retener el H de forma permanente a esta temperatura (H_0V_1 , H_1V_1). Por ello, el H liberado a profundidades mayores que 675 nm tiene una gran facilidad para alcanzar el GB y desorber. Este efecto se ve claramente reflejado en la Figura 4.32b, donde durante esta etapa únicamente se observa una disminución en el perfil de H a profundidades mayores que 675 nm. En la Figura 4.32e se observa que tras los primeros 9 min a 473 K, la fracción de H retenido en H_4V_1 disminuye fuertemente hasta casi desaparecer por completo, como consecuencia de su alta frecuencia de liberación de H y de la nula frecuencia de creación de nuevos H_4V_1 a partir de H_5V_1 , extinguidos en la etapa de calentamiento. La fracción de H retenido en H_3V_1 se reduce ligeramente de forma generalizada, incluso en la región en la que, debido a la presencia de H_4V_1 (600-800 nm) que liberan H, se crean nuevos H_3V_1 . Este hecho se debe a que la cantidad de H_4V_1 es tan reducida que la formación de nuevos H_3V_1 es superada por la desaparición de un alto número de H_3V_1 al liberar H y transformarse en H_2V_1 . Por esta razón la fracción de H retenido en H_2V_1 aumenta justamente a profundidades mayores que 575 nm, región donde están situados los H_3V_1 . En esta zona también se observa un incremento en la fracción de H retenido en H_1V_1 , que en este caso es debido a la alta concentración de monovacantes vacías (H_0V_1) aquí presentes, que hacen que la probabilidad de recaptura del H liberado en esta región sea muy alta. Este efecto se ve reflejado en la Figura 4.32b, en la que

se observa que a profundidades menores que 625 nm no disminuye la concentración de H, puesto que el H liberado en esa región no es capaz de alcanzar los GBs antes de ser capturado por una de la gran cantidad de monovacantes vacías (H_0V_1). La velocidad de desorción de H en estos 9 primeros minutos de mantenimiento a 473 K es inferior a la que se observaba en el último tramo del calentamiento (Figura 4.32), lo que es debido a la total desaparición durante el calentamiento de los H_5V_1 desde los cuales tenía lugar la liberación de H con mayor frecuencia. A partir de este momento, y hasta el final del recocido la redistribución de H es mucho más lenta, debido a que en este instante se encuentra retenido principalmente en H_1V_1 y H_2V_1 que no liberan H a 473 K, y en H_3V_1 que lo hace con mucha menor frecuencia que los H_4V_1 y H_5V_1 en los que se encontraba retenido en etapas previas. Por ello, como se observa en la Figura 4.32f, desde el minuto 9 hasta el minuto 18 únicamente se observa un ligero descenso en la fracción de H retenido en H_3V_1 , junto a un ligero ascenso en la fracción de H retenido en H_2V_1 en la misma región en la que los H_3V_1 liberan H. La velocidad de desorción de H también se reduce a medida que avanza el recocido (Figura 4.32a) debido a que el H retenido en la muestra se ha ido redistribuyendo en grupos más estables (H_1V_1 y H_2V_1) cuya frecuencia de liberación de H es mucho más baja que la de los grupos en los que el H se encontraba en etapas previas (H_3V_1 , H_4V_1 y H_5V_1). Desde el minuto 18 hasta el minuto 30 se mantiene la misma tendencia (Figura 4.32g), y únicamente se observa una ligera disminución en la fracción de H retenido en H_3V_1 y un ligero aumento en la fracción de H retenido en H_2V_1 . En resumen, el recocido de 30 min a 473 K del NW irradiado secuencialmente con C e H induce la liberación de H desde las monovacantes que retienen en su interior más de 2 átomos de H (H_nV_1 ; $n>2$). La frecuencia con la que las monovacantes liberan H, es mayor cuanto mayor es el número de átomos de H retenidos en su interior (n). Parte del H liberado por las monovacantes es capaz de alcanzar los GBs y desorber, lo cual se refleja en la reducción de la fracción de H retenido en el interior de la muestra durante el recocido. Otra parte del H liberado durante el recocido es reatrapado por otras monovacantes capaces de retenerlo durante un tiempo superior a la duración del recocido (H_0V_1 , H_1V_1 , H_2V_1). Por esta razón al finalizar el recocido solo quedan en la muestra monovacantes ocupadas con 1, 2 ó 3 átomos de H (H_1V_1 , H_2V_1 y H_3V_1). Dada la gran cantidad de monovacantes vacías (H_0V_1) y ocupadas con 1 átomo de H (H_1V_1) a profundidades menores que 600 nm, todo el H liberado en esa región es automáticamente reatrapado, razón por la cual el perfil de H en profundidad no experimenta cambio alguno en dicha región (Figura 4.32b). A profundidades mayores que 600 nm la cantidad de H_0V_1 y H_1V_1 es mucho menor por lo que parte del H liberado puede

llegar a los GBs, razón por la cual es en esta región en la que se observa una disminución del perfil de concentración de H en profundidad.

Siguiendo la misma estructura que en la muestra recocida a 473 K, a continuación, con ayuda de la Figura 4.33, se analiza el efecto del recocido a 573 K en muestras con una elevada densidad de GBs (NW573).

Al ser idénticas las muestras NW473 y NW573 antes de ser sometidas a los recocidos, la evolución del H en su interior durante la etapa de calentamiento hasta alcanzar los 473 K es idéntica (Figura 4.32d). Al continuar el calentamiento hasta los 573 K, la frecuencia de liberación de H desde las monovacantes aumenta, siendo significativa incluso en monovacantes que retienen un único átomo de H en su interior. Como se observa en la Figura 4.33d, tras alcanzar los 573 K ya no se observa H retenido formando H_4V_1 y la fracción de H retenido formando H_3V_1 ha disminuido casi totalmente. La fracción de H retenido formando H_2V_1 ha aumentado ligeramente en la región en la que antes de esta etapa se localizaba el grueso de los grupos H_3V_1 y H_4V_1 (625 nm-775 nm). En el resto de las regiones, en las que el número de nuevos H_2V_1 formados por liberación de H desde H_3V_1 y H_4V_1 es menor, se observa una disminución de la fracción de H retenido formando H_2V_1 debido a la liberación de H desde dichos grupos. La fracción de H retenido formando H_1V_1 ha aumentado en la región de profundidad mayor que 525 nm debido a que en esa zona muchas de las monovacantes que retenían más de un átomo de H, han liberado H hasta convertirse en H_1V_1 . En cambio, en la región de profundidad menor que 525 nm la fracción de H retenido formando H_1V_1 apenas sufre variaciones puesto que, dada la gran concentración de monovacantes vacías (H_0V_1) existentes en esta región, el H liberado por los H_1V_1 es rápidamente capturado por los H_0V_1 volviendo a formar H_1V_1 . Este hecho queda reflejado en la Figura 4.33b, en la que se aprecia que la concentración de H no disminuye a profundidades menores que 525 nm. Sin embargo, si lo hace a profundidades mayores que 525 nm, donde la baja concentración de Vs hace que parte del H liberado sea capaz de alcanzar un GB y pueda desorber. En la Figura 4.32a se observa que la velocidad de desorción es cada vez más alta durante esta etapa, lo que es debido a que a medida que aumenta la temperatura mayor es la frecuencia a la que las monovacantes liberan H y menos efectiva es la recaptura de H por otras Vs.

Durante los 3 primeros minutos del recocido a 573 K (Figura 4.33e), la fracción de H retenido en las monovacantes disminuye (H_1V_1 , H_2V_1 y H_3V_1). Esto se debe a que la frecuencia de liberación de H desde cualquiera de estos grupos a 573 K es lo suficientemente alta para que

el número de grupos de un determinado tipo (p.ej H_1V_1) que desaparecen sea superior al número de nuevos grupos de ese mismo tipo que se forman tras la liberación de H de otros grupos (p.ej H_2V_1 y H_3V_1). Esto conduce a la completa desaparición de los grupos H_3V_1 , a un descenso muy pronunciado de la fracción de H retenido formando H_2V_1 , y a una ligera disminución de la fracción de H retenido formando H_1V_1 . Durante esta etapa empieza a ser significativa la reducción de la concentración de monovacantes vacías (H_0V_1) y el incremento de grupos de Vs vacías (H_0V_m ; $m \geq 2$). Esto pone de manifiesto que a esta temperatura las monovacantes vacías tienen cierta capacidad de migrar y por ello pueden encontrarse y recombinarse para formar grupos de Vs. Durante esta etapa, una fracción del H liberado es capturada por estos grupos de Vs, razón por la cual aumenta la fracción de H formando H_nV_m . Estos grupos de Vs son a esta temperatura los únicos con capacidad de retener H de forma permanente. Por ello, en las zonas en las que la concentración de grupos de Vs no es demasiado elevada en esta etapa (>525 nm), una gran parte del H liberado no puede ser recapturado y alcanza los GBs y desorbe (Figura 4.33b). Como consecuencia de esto en esta etapa se alcanza la máxima velocidad de desorción del recocido (Figura 4.33a).

Entre los minutos 3 y 18 del recocido se mantienen las mismas tendencias que en la etapa anterior (Figura 4.33f). La única diferencia es que la velocidad de desorción de H se reduce ligeramente (Figura 4.33a), puesto que en esta etapa hay menos cantidad de monovacantes liberando H que en los 3 primeros minutos, y además la frecuencia de liberación es baja al proceder la mayor parte del H liberado de grupos H_1V_1 .

A partir del minuto 18 prácticamente todo el H retenido en la muestra se encuentra formando H_nV_m , que no liberan H a 573 K. Por tanto, desde este momento apenas se observan cambios en el perfil de concentración de H en profundidad, más allá de la completa desaparición de los pocos H_1V_1 que existían todavía (Figura 4.33g). A partir de este momento la desorción de H se hace prácticamente nula hasta finalizar el recocido (Figura 4.33a).

A continuación, se estudia el efecto del tiempo transcurrido tras el inicio del recocido y de la temperatura de recocido en muestras sin GBs (MW).

Al igual que en el caso de muestras con una elevada densidad de GBs, durante el calentamiento desde 300 K hasta 473 K las monovacantes no son capaces de retener de forma permanente más de 2 átomos de H. Por ello, como se muestra en la Figura 4.34d, en esta etapa se observa un descenso de la fracción de H retenido formando H_3V_1 , lo cual es consecuencia de que dichos grupos liberan H transformándose en H_4V_1 . En consecuencia, se observa un claro

aumento en la fracción de H formando H_4V_1 a pesar de que estos grupos también liberan H en esta etapa y por tanto una cierta cantidad de H_4V_1 se transforma en H_3V_1 . La frecuencia de liberación de H desde los H_3V_1 es mayor que desde los H_4V_1 , y es la responsable de este aumento de la fracción de H retenido en H_4V_1 . El H liberado tanto por los H_3V_1 como por los H_4V_1 comienza a difundir por la red cristalina hasta volver a ser capturado por otras monovacantes. Si como consecuencia de la captura de H por una monovacante, ésta pasa a estar ocupada con 3 ó más átomos de H, entonces vuelve a liberar H al cabo de un cierto tiempo, que será menor cuanto mayor sea el número de átomos de H. Si por el contrario el H es recapturado por monovacantes que pasan a estar ocupadas con menos de 3 átomos de H, entonces el H recapturado queda atrapado en su interior a esta temperatura. La tendencia global, por tanto, es la redistribución del H desde monovacantes con una alta ocupación (H_3V_1 , H_4V_1 y H_5V_1) hasta monovacantes con baja ocupación (H_2V_1 y H_1V_1). En esta etapa se observa que en la región comprendida entre 275 nm y 325 nm de profundidad disminuye la cantidad de monovacantes vacías y aumenta la fracción de H retenido formando H_5V_1 y H_4V_1 . Esto es debido a la gran cantidad de H procedente de zonas profundas que es capturado por las monovacantes vacías (H_0V_1) de esta región, lo que conduce a una muy alta frecuencia de creación de nuevos H_5V_1 y H_4V_1 , mayor que la frecuencia a la que dichos H_5V_1 y H_4V_1 liberan H. Esto pone de manifiesto que la tendencia del H a redistribuirse desde monovacantes con alta ocupación (H_3V_1 , H_4V_1 y H_5V_1) hasta monovacantes con baja ocupación (H_2V_1 y H_1V_1), induce un movimiento global del H hacia regiones menos profundas en las que, al haber una mayor concentración de Vs y una baja concentración de H, hay una alta cantidad de monovacantes vacías (H_0V_1).

Durante la etapa de 30 min de mantenimiento a 473 K, la liberación de H desde los grupos H_5V_1 , H_4V_1 y H_3V_1 y la recaptura de H por las monovacantes vacías situadas a menos de 300 nm de profundidad continúa. En concreto, tras los 12 primeros minutos a 473 K (Figura 4.34e), la fracción de H retenido formando H_5V_1 ha disminuido considerablemente en la región de profundidad mayor que 225 nm, y ya es inferior a la fracción de H retenido en H_4V_1 en todas las regiones. Además, se observa que la fracción de H retenido formando H_4V_1 tan solo ha aumentado ligeramente, puesto que además de la gran cantidad de nuevos H_4V_1 que se han formado por liberación de H de los H_5V_1 , también ha desaparecido un alto número de H_4V_1 al liberar H. Esto se ve reflejado en el considerable aumento que la fracción de H retenido formando H_3V_1 ha experimentado como consecuencia de esta liberación de H desde los H_4V_1 . Durante esta etapa, el H liberado continúa siendo recapturado por las monovacantes vacías (H_0V_1) cercanas a la superficie, en concreto durante estos

primeros 12 min, el H ha conseguido ocupar monovacantes de la región comprendida entre 175 nm y 225 nm de profundidad, donde se observa un aumento de los H_5V_1 y H_4V_1 .

A medida que avanza la etapa de mantenimiento a 473 K, el H va situándose en grupos de menor ocupación que en las etapas anteriores, puesto que la energía de enlace del H con las monovacantes es decreciente con su ocupación, por lo que la frecuencia con la que se libera H desde las monovacantes es cada vez menor. Por esta razón, se observa que a partir del minuto 12, la redistribución del H en las Vs de las muestras sin GBs es más lenta, lo cual se ve reflejado en los ligeros cambios observados en la fracción de H retenido en los distintos grupos transcurridos 21 min a 473 K (Figura 4.34f).

Entre los minutos 12 y 21 del mantenimiento a 473 K, la fracción de H formando H_5V_1 a profundidades mayores que 225 nm ha disminuido, también lo ha hecho aquella formando H_4V_1 a profundidades mayores 325 nm. La fracción de H formando H_3V_1 ha aumentado en todas las regiones debido a la liberación de H desde los grupos H_5V_1 y H_4V_1 . En la región comprendida entre 125 nm y 175 nm de profundidad aparecen nuevos grupos H_5V_1 y H_4V_1 debido a la recaptura por parte de las monovacantes vacías (H_0V_1) del H liberado en zonas más profundas (Figura 4.34f).

Durante los 9 min finales de la etapa de mantenimiento a 473 K (Figura 4.34g) continua el ligero descenso de la fracción de H formando H_5V_1 y H_4V_1 y el ligero ascenso de la fracción de H formando H_3V_1 (Figura 4.34g). El H liberado a profundidades mayores que 175 nm alcanza la región comprendida entre 125 nm y 175 nm de profundidad donde es recapturado por monovacantes vacías (H_0V_1) dando lugar a un ligero aumento de la fracción de H formando H_5V_1 y H_4V_1 en dicha región.

La existencia de grupos H_5V_1 y H_4V_1 en muestras sin GBs tras el recocido a 473 K contrasta con lo sucedido para muestras con una elevada densidad de GBs, donde se produce su completa desaparición. Esto es debido a que la ausencia de GBs hace que el H liberado por las monovacantes, solo pueda desorber si alcanza la superficie de la muestra. Para ello, el H debe atravesar una región en la que existen monovacantes, que cuando lo recapturan emplean un cierto tiempo en volver a liberarlo (mayor cuanto menor sea el número de átomos de H en la monovacante), en el mejor de los casos ralentizando así la llegada del H a la superficie, e incluso truncándola completamente. La ralentización de la difusión del H por parte de las monovacantes es aún mayor en la región comprendida entre la superficie y los 300 nm de profundidad, donde la mayoría de las monovacantes están vacías por lo que tienen la capacidad

de capturar 2 átomos de H de forma permanente. Por esta razón a medida que avanza el recocido, la región cercana a la superficie en la que las monovacantes están mayoritariamente vacías va siendo menos profunda. Sin embargo, tras 30 min a 473 K, parte del H no ha sido capaz de alcanzar la superficie de manera que sigue existiendo una región cercana a la superficie de la muestra (~ 125 nm) en la que las monovacantes están mayoritariamente vacías. Debido a esto, se puede afirmar que el perfil de concentración de H en profundidad simulado para la muestra MW473 es el correspondiente a un estado transitorio, de manera que aumentar el tiempo de recocido llevaría a una redistribución del H.

El análisis de la influencia del tiempo transcurrido desde el inicio del recocido a 573 K para muestras sin GBs (MW573) se realiza con ayuda de la Figura 4.35.

Durante el calentamiento de la muestra MW573 hasta los 573 K se libera una gran cantidad de H desde las monovacantes situadas a profundidades mayores que 175 nm, que pasa a ser capturado por las monovacantes vacías situadas en la región comprendida entre 125 nm y 175 nm de profundidad, por lo que en esta etapa no se produce desorción de H (Figura 4.35a) y solo tiene lugar un desplazamiento neto de H hacia profundidades menores como se observa en la Figura 4.35b. La Figura 4.35d muestra que durante esta etapa la fracción de H formando H_5V_1 se reduce hasta casi desaparecer y la fracción de H formando H_4V_1 disminuye para profundidades mayores que 275 nm de profundidad y aumenta ligeramente entre profundidades comprendidas entre 125 nm y 225 nm, debido a la gran cantidad de H_5V_1 que liberan H en esta región. La fracción de H formando H_3V_1 aumenta enormemente en toda la región comprendida entre 125 nm y 700 nm, como consecuencia de la gran cantidad de H_4V_1 que liberan H en dicha región. Durante los 30 min de mantenimiento de la muestra a 573 K, el H tiende a abandonar las monovacantes que tienen una mayor ocupación de H ya que son las que lo retienen con una menor energía de enlace. Este H liberado por las monovacantes difunde hasta acabar siendo capturado por monovacantes vacías situadas en la región próxima a la superficie. En concreto, alcanzado el minuto 2 del mantenimiento a 573 K (Figura 4.35e), se observa que apenas existen monovacantes vacías en la muestra. La práctica totalidad de ellas han capturado H previamente liberado por monovacantes de regiones más profundas, evitando así que en esta etapa el H sea capaz de alcanzar la superficie y desorber (Figura 4.35a). Sin embargo, como se observa en el perfil de H en profundidad, en este instante (Figura 4.35c), la cantidad de H en la región subsuperficial es significativa. Esto indica que, a partir de este momento el H liberado por las monovacantes existentes en toda la muestra tendrá una alta probabilidad de alcanzar la superficie y desorber, puesto que las posibles recapturas tendrán

lugar por parte de monovacantes en las que ya hay H retenido, y que por tanto volverán a liberar H rápidamente, permitiendo así que continúe su difusión hacia la superficie. En este instante, se aprecia que entre 325 nm y 675 nm de profundidad comienza a observarse una cierta cantidad de H formando H_1V_1 lo que es debido a que a esta temperatura todas las monovacantes con más de 1 átomo de H en su interior liberan H con mayor frecuencia que los H_1V_1 .

Durante los minutos 2 y 3 comienza la desorción de H de la muestra (Figura 4.35a), aunque con una velocidad moderada, ya que la concentración de H en la superficie en el minuto 2 no es aún la máxima posible. Esta máxima velocidad de desorción tiene lugar exactamente en el minuto 3 del recocido (Figura 4.35b), ya que es en este instante en el que el gradiente de concentración en la superficie alcanza su valor máximo. En la Figura 4.35f, se observa que en esta etapa disminuye la fracción de H formando H_4V_1 y H_3V_1 en toda la muestra salvo en la superficie. Como consecuencia de la liberación de H por parte de los H_4V_1 y H_3V_1 , aumenta la fracción de H formando H_2V_1 y H_1V_1 en toda la muestra. A partir de este momento, como consecuencia de la desorción de H, a medida que avanza el recocido va disminuyendo la concentración de H en la superficie (Figura 4.35b) con lo que también disminuye el gradiente de concentración y por tanto el flujo de desorción (Figura 4.35a).

Durante los restantes 27 minutos de recocido (Figura 4.35g), se observa la disminución progresiva de H formando H_3V_1 y en H_2V_1 en toda la muestra, dando lugar a la aparición de nuevos H_1V_1 .

A la finalización del recocido, se observa que aún hay una cierta cantidad de H formando H_2V_1 y H_1V_1 por lo que podemos concluir que no se ha alcanzado el estado estacionario tras 30 min a 573 K (Figura 4.35g). Contrariamente a lo que sucede en el NW recocido a 573 K, en la muestra MW573 no se ha observado un incremento en la concentración de grupos de Vs, a pesar de la movilidad de las monovacantes vacías (Figura 4.35g), debido a que en esta muestra la densidad de vacantes es menor que en la NW473.

4.3.6 Conclusiones

Las simulaciones llevadas a cabo en esta sección muestran que los GBs tienen una gran influencia en la concentración de Vs generadas por la irradiación en todo el rango de temperaturas estudiado (300 K-573 K). En general, la presencia de GBs contribuye a un aumento en la densidad de vacantes en el interior del grano. En muestras con una gran

densidad de GBs (NW), se ha observado una ligera reducción de V_s a temperaturas en las que las V_s tienen una cierta movilidad ~ 573 K.

Comparando los resultados experimentales con las simulaciones para muestras con una gran densidad de GBs (NW) se concluye que los GBs se comportan como canales de difusión del H en todo el rango de temperaturas estudiado (300 K-573 K), siendo los responsables de una reducción de la fracción de H retenido de hasta un 50% aproximadamente. De hecho, a $T \leq 473$ K los GBs resultan ser la única vía de difusión efectiva del H hacia la superficie de las muestras, mientras que a $T \geq 573$ K la difusión a través de los granos es tan importante como aquella a través de los GBs.

Los resultados experimentales respaldan un escenario en el cual los átomos de H se acumulan en las V_s situadas en el interior de los granos, formando grupos H_nV_m ($n \leq 5, m \geq 1$). La presencia de GBs, y la temperatura influyen de forma notable la ubicación de los átomos de H en las V_s . La gran mayoría del H retenido se encuentra en monovacantes formando grupos H_nV_1 ($n \leq 5$). Únicamente a $T = 573$ K, y para muestras con una elevada densidad de GBs, se ha observado una cantidad importante de H ubicado en polivacantes formando grupos H_nV_m ($m \geq 2$).

A temperaturas a las cuales las V_s son inmóviles ($T \leq 473$ K), los GBs favorecen la formación de grupos con baja ocupación (H_1V_1 y H_2V_1). A $T = 573$ K, a las que las vacantes son móviles, en el caso de muestras con una elevada densidad de GBs (NW) la mayor parte de los átomos de H se encuentran en polivacantes ($H_nV_m; m \geq 2$) mientras que en muestras sin GBs se encuentra en monovacantes con baja ocupación (H_1V_1 y H_2V_1).

Finalmente, el ajuste razonable entre los resultados experimentales y las simulaciones en las muestras de NW, permite concluir que el código MMonCa puede ser empleado para predecir el comportamiento de las especies ligeras en W a temperaturas superiores a 300 K.

En conclusión, los resultados actuales respaldan la idea de que en el NW se favorece la retención de H en V_s de baja ocupación, lo cual en principio debería aumentar el umbral de fluencia de H para la aparición de ampollas.

4.4 Permeación de hidrógeno en wolframio

El objetivo de esta sección es la obtención experimental de la permeabilidad y difusividad del H a través del NW, pudiendo compararla así con las reportadas en la literatura a través del W comercial. Estos estudios son muy relevantes puesto que permiten obtener de forma directa

la difusividad de los recubrimientos del NW, pudiendo así corroborar si los GBs actúan como canales de difusión preferente como se dedujo a partir de los resultados presentados en la sección 4.3. Adicionalmente, en esta sección se estudia el efecto que tiene el daño generado por la irradiación en el NW en su permeabilidad, lo que permite concluir la influencia que tiene el efecto de la irradiación en los GBs en el comportamiento del H.

4.4.1 Descripción experimental

Los ensayos de permeación gaseosa de H se han llevado a cabo sobre capas delgadas de NW con un grosor de 2 μm depositadas sobre láminas comerciales de Ni fabricadas por Goodfellow con un grosor de 100 μm . El proceso de fabricación de los recubrimientos es el mismo que el descrito en la sección 4.1.

Con objeto de estudiar la influencia de la irradiación en la permeabilidad, dos recubrimientos de 2 μm de NW depositados sobre sustratos de 100 μm de Ni, NW (2 μm)/Ni (100 μm) fueron irradiados con W^{4+} a una energía de 13 MeV a dos fluencias: 5×10^{13} y 10^{14} iones $\text{W}^{4+} \cdot \text{cm}^{-2}$.

4.4.2 Obtención experimental de la permeabilidad de los sustratos

Tal y como se mencionó en la sección 2.7, para poder calcular la permeabilidad de un recubrimiento depositado sobre un cierto sustrato mediante ensayos de permeación gaseosa, es necesario caracterizar previamente el material del sustrato. Por ello esta sección comienza con la obtención experimental de la permeabilidad del Ni.

Las temperaturas que fueron seleccionadas para el cálculo de la permeabilidad de los sustratos de Ni fueron 693 K, 603 K, 526 K y 473 K. Para cada temperatura se realizaron entre 5 y 7 medidas a presiones de H_2 comprendidas entre 0.3 bar y 8.2 bar.

Del ajuste lineal entre el logaritmo de los flujos obtenidos para cada una de las presiones y el logaritmo de dichas presiones (Figura 4.36) se obtiene el valor de n y de la permeabilidad del Ni para cada una de las temperaturas estudiadas. Estos valores se muestran en la Tabla 4-8. Los valores calculado de n están comprendidos entre 0.53 y 0.57, lo que indica que el flujo de H a través de las láminas de Ni está principalmente limitado por fenómenos de difusión (DLR).

Figura 4.36: (Izq) Evolución temporal del flujo de H₂ medido en la superficie de desorción de una membrana de Ni de 100 μm de espesor en ensayos realizados a distintas temperaturas. Las variaciones bruscas en el flujo de H₂ son debidas a cambios en la presión de H₂ a la que se expone la membrana. (Dcha) Ajuste lineal del logaritmo de los flujos de H₂ medidos en función del logaritmo de la presión de H₂ a la que se encuentra expuesta la membrana

T (K)	$\log(J_{\text{Ni}}) = n \cdot \log(P_{\text{H}_2}) + b$		$\Phi (\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-n})$
	n	b	
693	0.56	-7.450	3.48×10^{-12}
603	0.57	-8.082	8.28×10^{-13}
526	0.53	-8.589	2.53×10^{-13}
473	0.53	-9.151	6.90×10^{-14}

Tabla 4-8: Valores de los exponentes (n) de la ecuación 2-8 obtenidos de los ajustes lineales mostrados en la Figura 4.36 para las cuatro temperaturas a las que se realizaron los ensayos. En la segunda columna se recoge el valor de la ordenada en el origen (b) de dichos ajustes a través de la cual se calcula la permeabilidad del Ni haciendo uso de la ecuación 2-16 para cada una de las temperaturas que se indica en la tercera columna.

Al realizar el ajuste exponencial de los valores de permeabilidad obtenidos a las diferentes temperaturas (Figura 4.37), se obtiene el prefactor de la ecuación de Arrhenius (ϕ_{0Ni}) y la energía de activación ($E_{\phi Ni}$) para la permeación del H en el Ni:

$$\phi_{0Ni} = 5.50 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^n}$$

$$E_{\phi Ni} = 55.90 \text{ kJ/mol}$$

Figura 4.37: Ajuste exponencial de los cuatro valores de permeabilidad del Ni obtenidos para las cuatro temperaturas a las que se realizaron los ensayos de permeación gaseosa.

Conocidos los valores de ϕ_{0Ni} y $E_{\phi Ni}$ es posible calcular la permeabilidad del Ni para cualquier temperatura haciendo uso de la ecuación 2-19

4.4.3 Obtención experimental de la permeabilidad de los recubrimientos de NW

Las temperaturas que fueron seleccionadas para el cálculo de la permeabilidad de los recubrimientos de NW fueron 705 K, 655 K, 615 K, 566 K y 520 K. Para cada temperatura se realizaron entre 5 y 7 medidas a presiones de H_2 comprendidas entre 1 bar y 8 bar aproximadamente. De los datos presentados en la Figura 4.38 se obtiene que el valor de n para todas las temperaturas es ~ 0.57 (Tabla 4-9), lo que indica que el flujo de H a través del conjunto recubrimiento sustrato, al igual que en el caso del sustrato, está principalmente limitado por fenómenos de difusión (DLR). A partir de los ajustes lineales de los valores logarítmicos de los datos representados en la Figura 4.38, se obtiene la permeabilidad efectiva

de la bicapa de NW/Ni ($\phi_{NW/Ni}$). A partir de este dato siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.7, se calcula la permeabilidad del recubrimiento (ϕ_{NW}) (Tabla 4-9).

Figura 4.38: (Izg) Evolución temporal del flujo de H₂ medido en la superficie de desorción de una membrana bicapa formada por un recubrimiento de 2 μm depositado sobre un sustrato de Ni de 100 μm de espesor en ensayos realizados a distintas temperaturas. Las variaciones bruscas en el flujo de H₂ son debidas a cambios en la presión de H₂ a la que se expone la superficie del recubrimiento de NW. (Dcha) Ajuste lineal del logaritmo de los flujos de H₂ medidos en función del logaritmo de la presión de H₂ a la que se encuentra expuesta el recubrimiento de NW.

T (K)	$\log(J_{NW/Ni})=n \cdot \log(P_{H_2})+b$		$\Phi(\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-n})$		
	n	b	Ni	NW/Ni	NW
705	0.5706	-7.427	4.14×10^{-11}	3.75×10^{-12}	8.04×10^{-14}
655	0.5715	-7.714	2.00×10^{-11}	1.94×10^{-12}	4.18×10^{-14}
615	0.5998	-8.159	1.03×10^{-11}	6.95×10^{-13}	1.45×10^{-14}
566	0.5798	-8.461	3.98×10^{-12}	3.47×10^{-13}	7.39×10^{-15}
520	0.5643	-8.835	1.39×10^{-12}	1.47×10^{-13}	3.21×10^{-15}

Tabla 4-9: Valores de los exponentes (n) de la ecuación 2-8 obtenidos de los ajustes lineales mostrados en la Figura 4.38 para las cinco temperaturas a las que se realizaron los ensayos. En la segunda columna se recoge el valor de la ordenada en el origen (b) de dichos ajustes a través de la cual se calcula, haciendo uso de la ecuación 2-16, la permeabilidad equivalente de la bicapa (columna 4) para cada una de las temperaturas que se indican en la primera columna. En la quinta columna se recogen los valores de permeabilidad del NW calculados haciendo uso de la ecuación 2-34.

Al realizar el ajuste exponencial de los valores de permeabilidad del NW (Φ_{NW}) obtenidos a las diferentes temperaturas (Figura 4.39), se obtienen la energía de activación ($E_{\Phi_{NW}}$) y el prefactor (Φ_{0NW}) de la ecuación de Arrhenius para la permeación de H en NW:

$$\Phi_{0NW} = 1.67 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^n}$$

$$E_{\Phi_{NW}} = 58.22 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Figura 4.39: Ajuste exponencial de los cinco valores de permeabilidad del NW obtenidos para las temperaturas a las que se realizaron los ensayos de permeación gaseosa.

Dado que las bicapas de NW/Ni empleadas en estos ensayos tienen como sustrato una membrana de $100 \mu\text{m}$ de Ni, y dicho metal tiene una difusividad (D_{Ni}) muy reducida ($\sim 3,5 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $T=673 \text{ K}$) (81), la difusividad del NW no puede ser calculada

de manera fiable a partir de los análisis del flujo transitorio o del tiempo de establecimiento del régimen permanente (197–200). Por tanto, experimentalmente es muy complicado obtener de forma separada los valores de difusividad (D) y solubilidad (K_S) que dan lugar a la permeabilidad ($\phi = D \cdot K_S$) medida en los ensayos. Por esta razón para estimar la difusividad de los recubrimientos de NW asumimos que la solubilidad de estos será similar a la del W comercial reportada en la literatura pudiendo calcular de esta forma la difusividad como el cociente entre la permeabilidad y la solubilidad.

$$D(T) = \frac{\phi(T)}{K_S(T)} = \frac{\phi_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\phi}{RT}\right)}{K_{S0} \cdot \exp\left(-\frac{E_S}{RT}\right)} = \frac{\phi_0}{K_{S0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_\phi - E_S}{RT}\right) \quad 4-2$$

y por tanto:

$$D_0 = \frac{\phi_0}{K_{S0}} \quad 4-3$$

$$E_D = E_\phi - E_S \quad 4-4$$

Dicha aproximación se justifica por el hecho de que la solubilidad del H en el W, magnitud que relaciona la presión de H_2 en contacto con una superficie de W y la concentración de H existente en dicha superficie, no debería verse afectada de forma notable por el hecho de que el material tenga una mayor densidad de defectos como los GBs, puesto que la superficie en sí misma es considerada como un defecto del material.

Al tomar los valores de solubilidad reportados por Zakharov *et al.* (201), $K_{S0} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ y $E_S = 2.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, y aplicar las ecuaciones 4-2 y 4-3 se obtiene:

$$D_{0NW} = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$E_{D_{NW}} = 55.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Estos valores muestran importantes diferencias comparados con los obtenidos por el mismo Zakharov *et al.* (201) para muestras de W convencional de grano grueso, en el rango de temperaturas comprendido entre 673 K y 1473 K (Figura 4.40). En concreto, se puede observar que la energía de activación para la difusión de H en muestras de W con una gran densidad de GBs (NW) obtenida a través de nuestros ensayos es la mitad que la obtenida por Zakharov *et al.* y que el prefactor de la ecuación de Arrhenius para la difusión obtenido en

nuestro trabajo, D_{0NW} es un orden de magnitud inferior al obtenido por Zakharov *et al.* (Tabla 4-10) para muestras de W convencional. Para justificar estas diferencias, es necesario profundizar en el significado físico de ambas magnitudes.

Figura 4.40: Comparativa entre la difusividad del H en NW estimada en esta tesis y la difusividad del H en W comercial recogida en los trabajos de Zakharov (201)

Material	E_D (kJ·mol ⁻¹)	D_0 (m ² ·s ⁻¹)
NW	50.8	1.39×10^{-5}
W literatura (201)	103.4	6.00×10^{-4}

Tabla 4-10: Comparativa entre los prefactores de difusión y entre las energías de activación para la difusión de H en NW estimada en esta tesis y en W comercial recogida en la literatura (201).

En base a la primera ley de Fick (ecuación 2-6), la difusividad, D , representa la constante de proporcionalidad entre el flujo de átomos de una determinada especie y el gradiente de concentración de dicha especie. Sin embargo, la difusión atómica en sólidos representa la suma de un muy elevado número de saltos atómicos. Tal y como se muestra en los trabajos de Wert y Zener (202–204), suponiendo que los átomos de un determinado soluto se mueven a través de un determinado sólido cristalino realizando saltos entre las posiciones de equilibrio en las que se encuentran disueltos, y basándose en la teoría del movimiento browniano (205) se puede considerar que la difusividad D de un cierto soluto a través de un cierto sólido obedece a la ecuación de Einstein (206,207):

$$D = \frac{1}{6} \cdot \lambda_{\text{salto}}^2 \cdot \Gamma_{\text{salto}} \quad 4-5$$

donde λ_{salto} es la distancia de los saltos que realizan los átomos de soluto, es decir la distancia entre dos posiciones vecinas, y Γ_{salto} es la frecuencia de salto de los átomos de soluto desde su posición hacia cualquiera de las posiciones vecinas más cercanas. Teniendo en cuenta que el proceso de saltos atómicos entre posiciones de equilibrio es un fenómeno activado térmicamente, se tiene que:

$$\Gamma_{salto} = \Gamma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{R \cdot T}\right) \quad 4-6$$

Por otra parte, en función de la estructura cristalina del sólido y del mecanismo de difusión del soluto (a través de Vs, intersticios tetraédricos, intersticios octaédricos, etc), las posiciones de equilibrio de los átomos de soluto tienen un determinado número de posiciones vecinas hacia las que puede migrar, que llamamos $n_{vecinos}$, por lo que se puede expresar Γ_0 como (202):

$$\Gamma_0 = n_{vecinos} \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{exc}}{R}\right) \quad 4-7$$

donde ν es la frecuencia de vibración de un átomo de soluto en torno a su posición de equilibrio en la que se encuentra disuelto y ΔS_{exc} es el incremento en la entropía de excitación debida al salto entre posiciones de equilibrio que está directamente relacionado con la energía de activación (ΔH) y con el coeficiente de variación del módulo elástico con la temperatura ($\frac{\beta}{T_m}$) (204,208):

$$\Delta S_{exc} = \Delta H \cdot \frac{\beta}{T_m} \quad 4-8$$

Combinando las ecuaciones 4-5, 4-6 y 4-7 se llega a la expresión:

$$D = \frac{n_{vecinos}}{6} \cdot \lambda_{salto}^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{exc}}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{R \cdot T}\right) \quad 4-9$$

que si se compara con la ecuación de Arrhenius para la difusión (ecuación 2-17):

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{R \cdot T}\right) \quad 4-10$$

da lugar a las siguientes identidades:

$$E_D = \Delta H \quad 4-11$$

$$D_0 = \frac{n_{vecinos}}{6} \cdot \lambda_{salto}^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{exc}}{R}\right) \quad 4-12$$

La identidad 4-11 deja claro que la energía de activación para la difusión E_D es igual a la barrera de potencial que han de superar los átomos de soluto para migrar de una posición de equilibrio hacia otra posición de equilibrio vecina. La identidad 4-12 indica que el prefactor de la ecuación de Arrhenius para la difusión depende de la geometría del mecanismo de difusión que tiene lugar ($n_{vecinos}, \lambda_{salto}$), del incremento de entropía asociado a la migración del soluto de una posición a otra (ΔS_{exc}) y de la frecuencia con la que los átomos de soluto vibran en torno a su posición de equilibrio (ν).

Para profundizar más en el significado del prefactor D_0 debemos particularizar en el mecanismo de difusión que tiene lugar en los experimentos llevados a cabo en esta tesis, que al tratarse de H en W se trata de difusión a través de los intersticios tetraédricos de una red cúbica centrada en el cuerpo (156,209–213). Suponiendo que durante el movimiento de un átomo de soluto desde una posición intersticial hacia una posición vecina su energía potencial varía de forma senoidal (202):

$$V(x) = \frac{1}{2} \cdot E_D \cdot \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_{salto}}\right)\right] \quad 4-13$$

se puede considerar que la frecuencia de vibración de los átomos de soluto en torno a la posición de mínima energía es la de un oscilador armónico:

$$\nu = \sqrt{\frac{E_D}{2 \cdot m \cdot \lambda_{salto}^2}} \quad 4-14$$

De esta expresión se deduce que la frecuencia de vibración de un átomo de soluto en torno a su posición de mínima energía es mayor cuanto más inclinada es la barrera de potencial que tiene que vencer para saltar a la posición vecina más próxima (E_D/λ_{salto}). Este comportamiento es equivalente al de cualquier oscilador armónico, como por ejemplo una cierta masa suspendida de un muelle, donde la frecuencia de oscilación de la masa en torno a la posición de equilibrio es mayor cuanto mayor es la constante de recuperación del muelle o cuanto más corto es el mismo.

En el caso de la difusión a través de los intersticios tetraédricos de la red cúbica centrada, se tiene que $n_{vecinos} = 4$ y $\lambda_{salto} = a_0/\sqrt{8}$ y por tanto se obtiene que:

$$D_{0W-bulk} = \frac{a_0}{12} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot E_D}{m_H}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{exc}}{R}\right) \quad 4-15$$

y teniendo en cuenta la ecuación 4-8, con $\beta_W = 0.35$ (204) y $(T_m)_W = 3695 \text{ K}$ (214) se tiene que:

$$D_{0W-bulk} = \frac{a_0}{12} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot E_D}{m_H}} \cdot \exp\left(\frac{0.35 \cdot E_D}{3695 \cdot R}\right) \quad 4-16$$

Si se quisiera obtener una expresión similar para D_0 a través de los GBs habría que tener en cuenta que éstos son regiones bidimensionales, por lo que la expresión 4-16 pasaría a ser:

$$D_{0W-GB} = \frac{n_{vecinos-2D}}{4} \cdot \lambda_{salto}^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{exc}}{R}\right) \quad 4-17$$

y el número de vecinos en este caso no será un valor definido como en el caso de los saltos entre intersticios de un cierto tipo en una cierta red cristalina. En cambio, sí es posible afirmar que $n_{vecinos-2D} < n_{vecinos}$ puesto que en el caso de los GBs los saltos están limitados a dos dimensiones mientras que, en el interior de un grano los átomos de soluto pueden realizar saltos en las tres direcciones. Otra contribución a las diferencias entre D_{0W-GB} y $D_{0W-bulk}$ es debida a la frecuencia de vibración de los átomos de soluto en torno a su posición de mínima energía (ν). De la ecuación 4-14 se deduce que la frecuencia de vibración de los átomos de soluto es más baja cuanto menor es la barrera de potencial asociada al salto entre posiciones vecinas lo cual influye significativamente en el valor de D_0 . Sin embargo, la contribución más importante a las diferencias existentes entre D_{0W-GB} y $D_{0W-bulk}$ es la debida a ΔS_{exc} , al encontrarse este término en el numerador de una exponencial. Tal y como se observa en la ecuación 4-8, la entropía de excitación es mayor cuanto mayor es la entalpía de excitación, barrera de potencial para el salto difusivo o energía de activación para la difusión. Por tanto, una vez más un aumento en la barrera de potencial asociada a los saltos difusivos, dará lugar a un aumento en el prefactor de la ecuación de Arrhenius para la difusión, D_0 .

Asumiendo que la difusión por el interior de los granos es idéntica en el NW y en el W comercial, ($D_{0W-bulk} = D_{0NW-bulk}$ y $E_{D_{W-bulk}} = E_{D_{NW-bulk}}$) al tratarse del mismo mecanismo de saltos de átomos de H entre posiciones tetraédricas.

El mismo razonamiento es válido para la difusión a través de GBs, por lo que se puede decir que $D_{0W-GB} = D_{0NW-GB}$ y $E_{DW-GB} = E_{DNW-GB}$. Por tanto, las diferencias existentes entre los resultados obtenidos en nuestro caso para recubrimientos con una alta densidad de GBs (NW) y los reportados para el W convencional se atribuyen a la distinta contribución de ambos mecanismos de difusión sobre la difusión total. De manera que la disminución se atribuye al hecho de que en los recubrimientos con una alta densidad de GBs, la contribución de la difusión del H por los GBs es mucho mayor que por el interior de los granos en el caso, debido al pequeño tamaño de los granos y por tanto a la alta densidad de GBs. Por el contrario, en el caso del W convencional el mecanismo de difusión del H por los GBs tiene una contribución mucho menor que en el NW, puesto que la densidad de GBs es mucho menor. De este modo, se puede concluir que al ser $E_{DW} \approx 2 \cdot E_{DNW}$, la barrera de potencial para los saltos difusivos en los GBs (E_{DW-GB}), y por tanto el prefactor de la ecuación de Arrhenius para la difusión (D_{0W-bdg}) han de ser mucho menores que los correspondientes al interior de los granos $E_{DW-bulk}$, y $D_{0W-bulk}$, lo que de acuerdo con los resultados obtenidos en la sección 0 pone de manifiesto que los GBs se comportan como canales preferenciales para la difusión del H hacia el exterior de las muestras.

4.4.4 Obtención experimental de la permeabilidad de H en NW previamente irradiado

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del recubrimiento de NW no irradiado presentado en la sección 4.4.3, se midió la permeabilidad de los recubrimientos irradiados a varias temperaturas comprendidas entre 573 K y 723 K.

Las gráficas en la que se representa el flujo de H en función del tiempo para las temperaturas a las que se realizaron los ensayos en el recubrimiento previamente irradiado con una fluencia de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ se recogen en la Figura 4.41 junto con los ajustes que permiten obtener el exponente n para cada temperatura. En la Tabla 4-11 se muestran los valores de dichos ajustes, así como la permeabilidad del Ni (Φ_{Ni}) la permeabilidad equivalente ($\Phi_{NW/Ni}$) de la muestra NW (2 μm)/Ni (100 μm), y la permeabilidad del recubrimiento de NW (Φ_{NW}) a las distintas temperaturas de los ensayos. Del mismo modo en la Figura 4.42 y en la Tabla 4-12 se encuentran los resultados equivalentes obtenidos para las muestras de NW irradiadas con una fluencia de 10^{14} cm^{-2} .

Figura 4.41: (Izq) Evolución temporal del flujo de H₂ medido en ensayos realizados a distintas temperaturas en la superficie de desorción de una membrana bicapa formada por un recubrimiento de 2 μm depositado sobre un sustrato de Ni de 100 μm de espesor. Anteriormente al ensayo, el recubrimiento fue irradiado con iones de W⁴⁺ de 13 MeV hasta una fluencia de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Las variaciones bruscas en el flujo de H₂ son debidas a cambios en la presión de H₂ a la que se expone la superficie del recubrimiento de NW. (Dcha) Ajuste lineal del logaritmo de los flujos de H₂ medidos en función del logaritmo de la presión de H₂ a la que se encuentra expuesta el recubrimiento de NW.

T (K)	$\log(J_{NW/Ni}) = n \cdot \log(P_{H_2}) + b$		$\Phi(\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-n})$		
	n	b	Ni	NW/Ni	NW
726	0.55	-7.29	5.45×10^{-11}	5.28×10^{-12}	1.14×10^{-13}
699	0.58	-7.60	3.81×10^{-11}	3.01×10^{-12}	6.39×10^{-14}
609	0.59	-8.28	9.21×10^{-12}	5.43×10^{-13}	1.13×10^{-14}
517	0.58	-9.09	1.29×10^{-12}	8.10×10^{-14}	1.69×10^{-15}

Tabla 4-11: Valores de los exponentes (n) de la ecuación 2-8 obtenidos de los ajustes lineales mostrados en la Figura 4.41 para las cinco temperaturas a las que se realizaron los ensayos. En la segunda columna se recoge el valor de la ordenada en el origen (b) de dichos ajustes a través de la cual se calcula, haciendo uso de la ecuación 2-16, la permeabilidad equivalente de la bicapa (columna 4) para cada una de las temperaturas que se indican en la primera columna. En la quinta columna se recogen los valores de permeabilidad del NW irradiado con $5 \times 10^{13} \text{ iones W}^{4+} \cdot \text{cm}^{-2}$ calculados haciendo uso de la ecuación 2-34

Figura 4.42: (Izq) Evolución temporal del flujo de H_2 medido en ensayos realizados a distintas temperaturas en la superficie de desorción de una membrana bicapa formada por un recubrimiento de $2 \mu m$ depositado sobre un sustrato de Ni de $100 \mu m$ de espesor. Anteriormente al ensayo, el recubrimiento fue irradiado con iones de W^{4+} de 13 MeV hasta una fluencia de $10^{14} cm^{-2}$. Las variaciones bruscas en el flujo de H_2 son debidas a cambios en la presión de H_2 a la que se expone la superficie del recubrimiento de NW. (Dcha) Ajuste lineal del logaritmo de los flujos de H_2 medidos en función del logaritmo de la presión de H_2 a la que se encuentra expuesta el recubrimiento de NW.

T (K)	$\log(J_{NW/Ni}) = n \cdot \log(P_{H_2}) + b$		$\Phi (mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-n})$		
	n	b	Ni	NW/Ni	NW
726	0.57	-7.35	5.45×10^{-11}	4.68×10^{-12}	1.00×10^{-13}
697	0.58	-7.59	3.71×10^{-11}	2.64×10^{-12}	5.58×10^{-14}
601	0.62	-8.57	7.95×10^{-12}	2.68×10^{-13}	5.44×10^{-15}
525	0.68	-9.74	1.58×10^{-12}	1.93×10^{-14}	3.82×10^{-16}
493	0.69	-10.03	6.87×10^{-13}	9.76×10^{-15}	1.94×10^{-16}

Tabla 4-12: Valores de los exponentes (n) de la ecuación 2-8 obtenidos de los ajustes lineales mostrados en la Figura 4.42 para las cinco temperaturas a las que se realizaron los ensayos. En la segunda columna se recoge el valor de la ordenada en el origen (b) de dichos ajustes a través de la cual se calcula, haciendo uso de la ecuación 2-16, la permeabilidad equivalente de la bicapa (columna 4) para cada una de las temperaturas que se indican en la primera columna. En la quinta columna se recogen los valores de permeabilidad del NW irradiado con 10^{14} iones $W^{4+} \cdot cm^{-2}$ calculados haciendo uso de la ecuación 2-34

Al igual que en la sección 4.4.3 a partir de estos datos se calcula el prefactor de la ecuación de Arrhenius (ϕ_{0NW}), y la energía de activación ($E_{\phi_{NW}}$) para la permeación del H en el NW.

Figura 4.43: Ajustes exponenciales de los valores de permeabilidad del NW obtenidos para las temperaturas a las que se realizaron los ensayos de permeación gaseosa en las dos muestras sometidas a irradiaciones de 5×10^{13} (a) y 10^{14} (b) iones $W^{4+} \cdot cm^{-2}$ respectivamente.

Magnitud	FLUENCIA DE IRRADIACIÓN ($W^{4+} \cdot cm^{-2}$)		
	NO IRRADIADA	5×10^{13}	10^{14}
ϕ_{0NW} ($mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-n}$)	1.67×10^{-9}	1.34×10^{-7}	1.33×10^{-7}
$E_{\phi_{NW}}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	58.22	84.40	85.08

Tabla 4-13: Comparativa entre los prefactores de permeación y entre las energías de activación para la permeación de H en NW sin irradiar e irradiado hasta 5×10^{13} y 10^{14} iones $W^{4+} \cdot cm^{-2}$ respectivamente.

Se observa que como consecuencia de la irradiación, la energía de activación para la permeación del NW ($E_{\phi_{NW}}$) aumente desde unos $58 kJ \cdot mol^{-1}$ hasta unos $85 kJ \cdot mol^{-1}$. Para poder conocer el efecto que tiene la irradiación en la energía de activación para la difusión ($E_{D_{NW}}$) sería necesario tomar la energía de activación para la solubilidad ($E_{S_{NW}}$) teórica y aplicar la ecuación 4-4 como se hizo en la sección 0. Sin embargo, debido a la irradiación, la superficie de las muestras puede llegar a estar notablemente modificada, puesto que como se aprecia en las simulaciones realizadas con SRIM (Figura 4.44), el número de Vs generadas en la superficie no es despreciable.

Figura 4.44: Perfil en profundidad calculado con SRIM del número de vacantes por unidad de volumen generadas en las muestras de NW al ser irradiadas con W^{4+} a 13 MeV con una fluencia de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

Este hecho nos impide asegurar que el aumento en $E_{\phi_{NW}}$ sea únicamente debido a que ha aumentado $E_{D_{NW}}$, ya que el hecho de que la irradiación haya producido un número no despreciable de Vs en la superficie de la muestra puede contribuir a que también se haya producido un posible incremento en $E_{S_{NW}}$. Sin embargo, los resultados obtenidos sí que permiten asegurar que la $E_{D_{NW}}$ en las muestras irradiadas ($\sim 82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ en el caso extremo en que la solubilidad de la superficie de los recubrimientos no se hubiera visto afectada por la irradiación) no es superior a la E_{D_W} del W comercial ($103,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), lo que nos permite afirmar que los GBs seguirían siendo canales preferenciales para la difusión del H en muestras irradiadas hasta fluencias de 10^{14} iones $W^{4+} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Para ser capaces de cuantificar la difusividad del NW irradiado, sería necesario poder obtener la difusividad de los recubrimientos mediante análisis del flujo transitorio o del tiempo de establecimiento del régimen permanente (197–200), para lo que se plantean trabajos futuros en los que se realizarán nuevas campañas de permeación en muestras de NW depositadas sobre sustratos con mayor difusividad que el Ni, como es el caso del Fe ($\sim 2.11 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $T=673 \text{ K}$) (215).

4.4.5 Conclusiones

Gracias a los ensayos de permeación de H llevados a cabo en muestras de NW, se ha obtenido que la energía de activación para la difusión ($E_{D_{NW}} = 50.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) del H en el NW es muy inferior a la reportada en la literatura para el CGW ($E_{D_W} = 103.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). También se ha obtenido el prefactor de la ecuación de Arrhenius para la difusión ($D_{0_{NW}} = 1.39 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), que resulta ser superior al reportado en la

literatura para el CGW ($D_{0NW} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Estos resultados confirman claramente que la difusión del H a través de los GBs del W es más rápida que por el interior de los propios granos, lo cual corrobora que los GBs se comportan como canales preferenciales para la difusión de H en muestras no irradiadas.

Debido a la configuración experimental no se puede determinar unívocamente que esto sea así para el caso de las muestras irradiadas, ya que a partir de los datos obtenidos no se puede calcular directamente E_{DNW} . Sin embargo, a falta de datos más confiables, los aquí obtenidos parecen indicar que en el caso de las muestras de NW irradiadas hasta fluencias de 10^{14} iones $\text{W}^{4+} \cdot \text{cm}^{-2}$ los GBs siguen siendo canales preferenciales para la difusión del H.

4.5 Irradiación de wolframio en modo pulsado: Plasma Foco

Tal y como se ha mencionado en la introducción de esta tesis, uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la comunidad de materiales en el caso de ICF es la falta de instalaciones que sean capaces de reproducir las condiciones de trabajo que tienen lugar en este tipo de reactores. En particular en el caso de tratarse de un reactor de ICF en la configuración de blanco directo, estas condiciones se traducen en miles de pulsos de cientos de nanosegundos de duración, de altos flujos (10^{22} - $10^{25} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) de iones ligeros de alta energía (desde los keV para los productos no quemados hasta los MeV para los productos de fusión), y simultáneamente altas cargas térmicas (de hasta $10^5 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2}$). Por ello, es muy importante buscar instalaciones experimentales que sean capaces de reproducir, al menos parcialmente, este tipo de condiciones. En esta tesis, hemos optado por el estudio de las capacidades de los focos de plasma (PFs del inglés: *Plasma Focus*) para analizar los efectos de la irradiación pulsada sobre el W tanto de grano grueso como nanoestructurado.

A continuación, se describen los resultados de diversas campañas de irradiación junto con los esfuerzos realizados para caracterizar las condiciones de irradiación en un PF-400J que es el utilizado en este trabajo y para definir un parámetro de flujo calorífico (F_{HF}) que permita comparar los resultados obtenidos en esta tesis haciendo uso de esta instalación con aquellos obtenidos por otros autores en diversas instalaciones experimentales.

4.5.1 Introducción

A pesar de toda la investigación llevada a cabo sobre las características de la radiación producida en los PFs, varias preguntas quedan sin respuesta. En particular, destacan aquellas relacionadas con la formación del frente de plasma, el acondicionamiento del aislante, la influencia de las impurezas del gas y los mecanismos de emisión de radiación involucrados en

los procesos transitorios del plasma que ocurren durante el *pinch*. La respuesta a estas preguntas posibilitaría, en cierta medida, el conocimiento de las condiciones precisas de la radiación generada en los PF y facilitaría, de cara al estudio de materiales, el hecho de poder establecer una relación entre las condiciones de irradiación y los efectos observados.

Hasta el momento, numerosos estudios han sido realizados con el fin de comprender los mecanismos de aceleración de los iones, y de estudiar procesos no lineales en plasmas densos magnetizados. Szydlowski *et al.* han realizado medidas detalladas de espectros de masas y de energía iónica obteniendo una distribución angular iónica (94). Jakubowski *et al.* (64) estudiaron la correlación entre la aparición, dentro de la columna de plasma, de pequeñas regiones con densidad y temperatura muy elevadas, llamadas puntos calientes, y la emisión de rayos X intensos, haces de electrones relativistas, REBs (del inglés *Relativistic Electron Beams*) y haces colimados de iones. En dicho trabajo se afirma que en una única descarga de plasma pueden aparecer hasta una docena de puntos calientes, en el interior de los cuales se genera un altísimo campo electromagnético, que sería el responsable de acelerar fuertemente los REBs hacia el ánodo y de generar haces de rayos X e iones que son acelerados en dirección opuesta a los REBs. En dichos experimentos, que se realizaron en un PF de 44 kJ, 35 kV y 500 kA de corriente máxima, usando D como gas de trabajo, se determinó, haciendo uso de detectores de trazas nucleares en estado sólido, que el espectro de energía de los deuterones acelerados se extiende hasta 1 MeV, teniendo un máximo en energías en el rango de 400-450 keV. En otros trabajos de investigación llevados a cabo en PF más pequeños, 3 kJ (216), se determinó que la energía de los deuterones oscila entre 80 y 250 keV, con una energía más frecuente en el rango entre 90 y 140 keV. Estos estudios ponen de manifiesto que la energía de los haces de iones es escalable al tamaño del PF utilizado y a la potencia de la fuente pulsada de alimentación.

En los últimos años, el estudio y la caracterización de los haces de iones emitidos por los PFs ha estado motivados por la aplicación de este tipo de dispositivos en la ciencia de los materiales (217–220). Una parte importante de los estudios experimentales más recientes sobre las características de los *pinchs* de plasma está orientada a nuevas aplicaciones en torno a la fusión nuclear, entre las que destacan el uso de PFs como generadores de pulsos de haces de iones y de radiación inherente a la fusión nuclear, para estudiar sus efectos en los materiales. En este sentido, diferentes trabajos se han centrado en el estudio del daño inducido en W y acero usando PFs. En ellos se han empleado desde PFs de baja energía (2,2 kJ) que se centran en el daño producido por los protones (221), a otros de mayor energía (~ 300 kJ y ~ 5 MJ) que

se centran en el daño producido por los iones y las corrientes de plasma (220,222). Los resultados de estos estudios pueden dividirse en dos categorías: los centrado en el análisis de modificación superficial de las muestras y (ii) aquellos focalizados en el estudio de los cambios en volumen. Los primeros muestran que tras la exposición al plasma en la superficie de las muestras aparecen microgrietas, burbujas, ampollas y agujeros, mientras que los segundos sugieren el desarrollo de estados tensionales de compresión debidos a efectos térmicos. Puesto que, tal y como se ha mencionado en la introducción, la vida media de los PFM está fundamentalmente limitada por la irradiación iónica, el conocimiento de las condiciones de irradiación iónica en los PFs es muy útil para poder utilizar estos en el estudio o validación de los PFM.

4.5.2 Influencia de la distancia muestra-ánodo en el daño producido

Con el fin de estudiar los efectos de la irradiación en pulsado en el W se llevó a cabo una primera campaña de experimentos en la que varias muestras de W comercial de grano grueso de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de área y 2 mm de espesor sin recubrimiento (CGW) y con un recubrimiento de 2 μm de espesor de W nanoestructurado fabricado por pulverización catódica (NW) se irradiaron en el PF-400J descrito en la sección 2.8.

La primera campaña de irradiación estaba orientada a estudiar el efecto sinérgico de las altas cargas térmicas y los efectos atomísticos en el NW. En particular, estábamos interesados en conocer cual era la influencia de los GBs en los efectos sinérgicos en dos regímenes distintos: (i) régimen, en el que suponemos que van a dominar los efectos atomísticos (flujo calorífico prácticamente despreciable) y (ii) aquel en el que se produce una sinergia entre los efectos atomísticos y la llegada de un gran flujo calorífico. Puesto que tal y como se ha mostrado en la sección 0 el factor de flujo calorífico (F_{HF}) depende de la distancia entre la muestra y el ánodo, para cumplir este segundo objetivo se decidió irradiar muestras a varias distancias del ánodo comprendidas entre 15 mm y 23 mm. Con este fin se han expuesto una serie de muestras de CGW y de NW a única descarga de plasma a distintas distancias del ánodo del PF-400J, que se muestran en la Tabla 4-14 junto con los valores del F_{HF} reportados por Inestrosa-Izurieta *et al.* (63) para medidas realizadas en el mismo PF.

Tras las irradiaciones la superficie de las muestras ha sido analizada mediante microscopía óptica (MO) y/o microscopía electrónica de barrido (SEM). En primer lugar, se presentan los resultados de las muestras de CGW. Para ello, se tomaron imágenes de vista superior de una muestra CGW virgen (Figura 4.45), que servirán como comparativa respecto a las muestras expuestas a las distintas descargas de plasma.

z (mm)	F_{HF} ($MW \cdot m^{-2} \cdot s^{0.5}$) estimado en Inestrosa-Izurieta <i>et al.</i>	Material	Observaciones
15	25	CGW	Fundida
		NW	Fundida
18	4	CGW	Fundida
20	1.6	CGW	Fundida
		NW	Fundida
23	0.5	CGW	Fundida
		NW	Agrietada y ¿fundida?

Tabla 4-14: Recopilación de las muestras de CGW y NW expuestas a una descarga de plasma en el PF-400J. En la primera columna se indica la distancia entre la muestra y el ánodo y en la segunda columna el factor de flujo calorífico estimado en Inestrosa-Izurieta *et al.* para las diferentes distancias respecto del ánodo.

Figura 4.45: Imágenes de vista superior de una muestra de CGW virgen tomadas por MO (a) y por SEM (b)

En la Figura 4.46 se muestran imágenes de MO de vista superior de las muestras de CGW expuestas a una descarga de plasma en el PF-400J (Tabla 4-14). La superficie de la muestra situada a 15 mm del ánodo (Figura 4.46a) presenta un aspecto claramente diferente al de la muestra virgen (Figura 4.45a). Al observar detenidamente la imagen se aprecia claramente que tras la exposición al plasma la superficie ha adquirido un relieve ondulado, en el que se observan cráteres. El origen de esta modificación superficial es compatible con la fusión y posterior resolidificación de un cierto espesor de la muestra al ser expuesta a la descarga. La presencia de los pequeños cráteres podría estar relacionada con la presencia de D en forma de gas en capas superficiales de la muestra. Dicho D procedente del plasma se incorpora a la masa de W fundida en los primeros instantes de la descarga. Posteriormente, algunas burbujas de D tratando de escapar de la muestra, serían capaces de producir la rotura de pequeñas capas de W recién solidificado, dando lugar a los cráteres observados. En imágenes SEM de la misma

muestra, se observa una superficie que presenta una gran cantidad de gotas de W, lo cual confirma que el relieve ondulado observado por MO corresponde a material fundido y resolidificado.

Figura 4.46: Imágenes de vista superior tomadas por MO (principales) y por SEM (secundarias) de muestras de CGW expuestas a una descarga de plasma en el PF-400J situándose a 15 mm (a), 18 mm (b), 20 mm (c) y 23 mm (d) del ánodo.

La muestra situada a 18 mm del ánodo (Figura 4.46b) presenta una superficie muy similar a la de la muestra expuesta a una descarga a 15 mm, en ella se observan relieves ondulados que indican que, al igual que en la muestra anterior, se ha producido la fusión de un cierto espesor de material. Sin embargo, en esta ocasión no se han encontrado cráteres en la superficie de la muestra.

Las imágenes de MO tomadas en muestras situadas a 20 mm y 23 mm del ánodo (Figura 4.46c y Figura 4.46d) evidencian una menor modificación superficial. Sin embargo, las imágenes de SEM sí que se observan pequeñas grietas e indicios que indican que la muestra se ha fundido, al menos parcialmente.

A continuación, se presentan los resultados de las muestras de NW. Para ello, se tomaron imágenes de vista superior de una muestra NW virgen (Figura 4.47), que servirán como comparativa respecto a las muestras expuestas a las distintas descargas de plasma. Al tratarse

de recubrimientos muy finos depositados sobre un sustrato, estas muestras son muy útiles para observar el daño producido por irradiación ya que tanto la fusión del recubrimiento como su agrietamiento o su hinchamiento son muy evidentes debido al contraste entre las zonas en las que el recubrimiento sobrevive y las zonas en que el sustrato queda al descubierto.

Figura 4.47: Imágenes de vista superior de una muestra de NW virgen tomadas por MO (a) y por SEM (b)

En la Figura 4.48 se presentan imágenes de la superficie de muestras situadas a 15 mm, 20 mm y 23 mm. En ellas se observa que en las muestras situadas a 15 mm y 20 mm el recubrimiento se ha fundido hasta tal punto que el sustrato queda al descubierto en distintas zonas. En la muestra situada a 23 mm el recubrimiento no ha llegado a fundirse, pero en él aparecen grietas.

Figura 4.48: Imágenes de vista superior de muestras de NW expuestas a una descarga de plasma en el PF-400J situándose a 15 mm (a), 20 mm (b) y 23 mm (c) del ánodo.

Analizando con más detalle la muestra de NW situada a 15 mm del ánodo (Figura 4.48a), se aprecia una superficie en la que aparecen pequeños puntos que tras ser observados con suficientes aumentos (Figura 4.49a) se confirma que se trata de gotas de W. Estas pequeñas gotas son los únicos restos del recubrimiento de NW que han sobrevivido a la descarga de plasma, puesto que alrededor de ellas se observa claramente el sustrato descubierto. En esta zona, el W en fase líquida tiende a despegarse del sustrato como consecuencia de la fuerza de la gravedad dando lugar a la formación de las gotas observadas. En la Figura 4.49b se observa que las gotas tienen tamaños de hasta 20 µm, muy superior al espesor del recubrimiento original (2 µm). Este hecho indica que el W líquido gotea desde ciertos lugares específicos

hacia donde fluye más material fundido de otras zonas. Tras la finalización del pulso, la temperatura de las gotas presentes comienza a disminuir y quedan solidificadas con la forma observada en las imágenes.

Figura 4.49: Imágenes de vista superior (a) y bajo ángulo (b) de la muestra de NW expuesta a una descarga de plasma en el PF-400J situándose a 15 mm del ánodo.

Respecto a la muestra situada a 20 mm del ánodo, en la Figura 4.48b se presenta una imagen construida como composición de distintas imágenes tomadas por MO para así poder captar una zona relativamente amplia sin perder resolución. La imagen capta a la perfección la variación de la intensidad del daño producido en distintas zonas. En la zona superior de la imagen se observan restos aislados del recubrimiento sobre el sustrato desnudo, lo que indica que el recubrimiento se ha fundido en esa zona. Posteriormente en la parte central de la imagen se observa una zona en la que es mayoritaria la superficie de recubrimiento que ha sobrevivido a la descarga de plasma, aunque presenta una gran cantidad de agujeros con contornos redondeados que indican que el recubrimiento también se ha fundido localmente. Por último, en la zona inferior de la imagen se aprecia la región en la que el recubrimiento presenta una gran cantidad de burbujas agrietadas.

En la Figura 4.50 se observan más imágenes tomadas de distintas zonas de la muestra observada en la Figura 4.48b. Las Figura 4.50a y b muestran la región en la que el recubrimiento no ha desaparecido, aunque presenta una gran cantidad de ampollas, de las cuales una gran cantidad están agrietadas, y una cierta cantidad de agujeros. Todo indica que la formación de estos agujeros es el paso posterior a la aparición de las ampollas. El recubrimiento comienza a fundirse en torno a las grietas presentes en dichas burbujas dando lugar a los agujeros mencionados. En las Figura 4.50c y d se observa la región en la que aparecen grandes superficies de sustrato que queda al descubierto. Esas grandes zonas sin recubrimiento se forman como consecuencia de la coalescencia de muchos agujeros como los observados en las zonas menos dañadas. Por último, en las Figura 4.50e y f se observa una

superficie en la que en su mayor parte el sustrato está al descubierto, pero aún existen islas de unas ciertas dimensiones en las que sobrevive el recubrimiento.

Figura 4.50: Imágenes de vista superior tomadas por MO de la muestra de NW mostrada en la Figura 4.48b. Las imágenes (a) y (b) corresponden a la zona inferior de la Figura 4.48b, las imágenes (c) y (d) a la zona central y las imágenes (e) y (f) a la zona superior.

Las islas de W presentes en las Figura 4.50e y f aparecen cubiertas de una serie de pequeños puntos, cuya naturaleza no se alcanza a distinguir mediante MO. Por ello en la Figura 4.51, se han incluido imágenes SEM de esa región. En ellas se ve claramente que dichos puntos se corresponden con agujeros submicrométricos originados por la fusión del recubrimiento. Al contrario que en las zonas en las que en primer lugar aparecen ampollas de varias decenas de micras de diámetro que se funden en torno a sus grietas dando lugar a grandes agujeros, en las zonas más dañadas la fusión no comienza de forma heterogénea en torno a ampollas, sino que

lo hace de forma homogénea a lo largo de toda la superficie del recubrimiento, dando lugar a esos pequeños orificios submicrométricos.

Figura 4.51: Imágenes de vista superior tomadas por SEM de la zona superior de la Figura 4.48b.

En la Figura 4.52 se han incluido imágenes SEM de la zona más dañada de la muestra, correspondiente a la zona inmediatamente superior a la mostrada en la Figura 4.48b. En ella se observa una situación muy similar a la que presenta la muestra situada a 15 mm del ánodo (Figura 4.48a). El sustrato ha quedado totalmente al descubierto, y se observan pequeñas estructuras de W con forma de gota cuyo origen es el mismo que el mencionado en el caso de la muestra situada a 15 mm del ánodo.

Figura 4.52: Imágenes de vista superior tomadas por SEM de una zona inmediatamente superior a la mostrada en la Figura 4.48b.

Finalmente, en la Figura 4.48c, se aprecia que la superficie de la muestra situada a 23 mm del ánodo se encuentra agrietada. Además, en la Figura 4.53, se incluyen más imágenes de la superficie de la misma muestra, donde se encuentran de forma aislada algunas ampollas agrietadas (Figura 4.53a), y ciertas zonas en las que la topografía típica de los recubrimientos de NW (Figura 4.47) parece haberse borrado (Figura 4.53b), pudiendo indicar un inicio de fusión del W en espesores muy pequeños de esas zonas.

Figura 4.53: Imágenes de vista superior tomadas por SEM de la muestra mostrada en la Figura 4.48c.

Más allá de las modificaciones sufridas por las muestras aquí mencionadas, la principal conclusión de esta campaña de irradiación es que existe un desajuste entre los resultados obtenidos en esta campaña y los reportados en la literatura para muestras de CGW. En particular, se aprecia que tanto las muestras de CGW como las de NW irradiadas en el PF-400J se funden para valores del factor de flujo calorífico que en principio son bastante inferiores a los reportados en la literatura ($\sim 70 \text{ MWm}^{-2}\text{s}^{0.5}$) (39,61). Este hecho ya se observó previamente por Inestrosa-Izurieta *et al.* (63) donde como se observa en la Figura 4.54, la superficie de las muestras de CGW situadas a 15 mm del ánodo del PF-400J ($F_{HF}=25 \text{ MWm}^{-2}\text{s}^{0.5}$) presenta evidencias de haber llegado a fundirse.

Figura 4.54: Imágenes tomadas por SEM de una muestra de W de grano grueso situada a 15 mm del ánodo del PF-400J y expuesta a 50 descargas de plasma (63)

En base a estos resultados, se llega a la conclusión de que el F_{HF} considerado puede estar de alguna manera subestimado. Por lo tanto, antes de realizar más campañas experimentales se decidió hacer una estimación más precisa de este parámetro. El método seguido para hacer esta estimación se describe en la siguiente sección.

4.5.3 Nuevas estimaciones del flujo calorífico asociado a las descargas de plasma del PF-400J:

El uso de los PFs como dispositivos para estudiar los efectos de la irradiación pulsada en materiales es muy prometedor, pero para que esto suceda es necesario tener un control exquisito de las condiciones de irradiación en los mismos, ya que lo contrario imposibilitaría establecer una relación entre las condiciones de irradiación y los efectos observados.

En esta tesis, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la sección 4.5.2 se hace necesario buscar aspectos que permitan una definición más precisa del F_{HF} asociado a las descargas de plasma generadas por los PFs. Para ello se propone un nuevo modelo (Figura 4.55), que establece ciertas consideraciones adicionales con respecto al modelo ya reportado en Inestrosa-Izurieta *et al.* (63). Estas son:

- La densidad de la columna de plasma tiene una dependencia radial y temporal, por lo tanto, a diferencia del modelo usado por Inestrosa-Izurieta *et al.* (63) en el modelo aquí propuesto la densidad de la columna de plasma no es ni homogénea ni constante en el tiempo.
- La velocidad a la que la columna de plasma impacta contra una muestra, decrece con el tiempo durante la interacción con la muestra, a diferencia del modelo usado en Inestrosa-Izurieta *et al.* (63) en el que no se consideraba esta dependencia temporal.

A continuación, se detallan de manera más precisa las características del modelo aquí propuesto y las premisas en las que este se basa. Al igual que en el modelo empleado por Inestrosa-Izurieta *et al.* (63), en el modelo aquí propuesto se asume que la densidad del plasma en la dirección axial es homogénea, de manera que se puede definir una densidad lineal de plasma λ_p como:

$$\lambda_p = \frac{m_{tot}}{L_p} \quad 4-18$$

donde m_{tot} es la masa total del plasma, L_p es la longitud de la columna de plasma.

A diferencia del modelo propuesto en Inestrosa-Izurieta *et al.* (63), en el modelo aquí propuesto, se considera que la densidad de la columna de plasma tiene una dependencia radial. Esta consideración se basa en los resultados reportados por Pávez *et al.* (105) , en los que,

como se muestra en la Figura 4.56, la densidad del plasma tiene una dependencia radial que en esta tesis hemos aproximado a una distribución normal, definida por:

$$\rho(r, t) = \frac{\lambda_p}{2\pi \cdot \sigma_p^2(t)} \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{2 \cdot \sigma_p^2(t)}\right) = \frac{m_{tot}}{2\pi \cdot L_p \cdot \sigma_p^2(t)} \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{2 \cdot \sigma_p^2(t)}\right) \quad 4-19$$

donde σ_p es la desviación típica de una distribución normal bidimensional. Además, basándonos en el trabajo de Pávez *et al.* (105), en el modelo propuesto en esta tesis se ha considerado que σ_p tiene una dependencia temporal, lo que tiene en cuenta la disminución de la densidad máxima del plasma a medida que avanza el tiempo tras la formación *pinch* en (Figura 4.56).

Figura 4.55: Explicación esquemática de los modelos empleados para el cálculo del flujo calorífico aportado a una muestra por descargas de plasma generadas en un PF. En el modelo empleado anteriormente, se consideraba que la columna de plasma tenía una densidad homogénea y que ésta no variaba durante el tiempo de interacción con la muestra. Además, también consideraba que la velocidad de impacto de la columna de plasma con la muestra es constante durante todo el tiempo de interacción. En el modelo propuesto en esta tesis se considera que la densidad de plasma es homogénea axialmente pero no radialmente, mientras que la velocidad de la columna de plasma disminuye durante el tiempo de interacción con la muestra.

El modelo aquí propuesto también tiene en cuenta que tal y como se mostró en la expresión 2-43, la velocidad de la columna de plasma decrece con el tiempo, por lo que la velocidad a la que la columna de plasma impacta con la muestra disminuye a medida que

avanza el tiempo de interacción. De este modo, la velocidad de la columna de plasma viene dada por la siguiente expresión:

$$v(z, t) = \frac{dz}{dt} = \frac{2}{5}k(t - t_0)^{-\frac{3}{5}}; \left(t_{inicio}(z) \leq t \leq t_{final}(z) \right) \quad 4-20$$

que se trata de la expresión 2-43 evaluada únicamente entre los instantes comprendidos entre el inicio de la interacción de la columna con la muestra (t_{inicio}) y el final de la interacción (t_{final}).

Figura 4.56: Perfil de densidad de la columna de plasma a dos alturas diferentes tomados 4 ns después de la formación del pinch en el PF-400J (105).

Por tanto, haciendo uso de la expresión general del flujo calorífico (ecuación 2-47) e introduciendo en ella las expresiones 4-19 y 4-20, se obtiene una expresión para el flujo calorífico que depende tanto de la distancia respecto del eje del PF como del tiempo transcurrido tras la formación del pinch:

$$q(z, r, t) = \frac{2 \cdot m_{tot} \cdot k^3}{125 \cdot \pi \cdot L_P \cdot \sigma_\rho^2(t) \cdot (t - t_0)^{\frac{9}{5}}} \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{2 \cdot \sigma_\rho^2(t)}\right); \quad 4-21$$

$$\left(t_{inicio}(z) \leq t \leq t_{final}(z) \right)$$

donde $k = 1.7 \pm 0.1 mm/ns^{2/5}$, $L_P = 5.6 mm$ y $t_0 = 24 ns$ fueron definidos en el trabajo realizado por Soto *et al.* (95).

Nótese que la dependencia del flujo calorífico con z , aparece únicamente en los límites temporales (t_{inicio} y t_{final}) en los cuales dicha expresión tiene validez. Si se considera que el

tiempo $t = 0$, es el correspondiente al momento en el que se produce la descarga del plasma, podemos definir como $t_{inicio}(z)$ al instante en el que la columna de plasma comienza su interacción con una muestra situada a una distancia z del ánodo cuya expresión se deduce a partir de la ecuación 2-42:

$$t_{inicio}(z) = t_0 + \left(\frac{z - z(t_0)}{k} \right)^{\frac{5}{2}} \quad 4-22$$

De forma similar se puede definir el instante en el que la columna de plasma finaliza su interacción con una muestra situada a una distancia z del ánodo como:

$$t_{final}(z) = t_0 + \left(\frac{z + L_p - z(t_0)}{k} \right)^{\frac{5}{2}} \quad 4-23$$

donde $k = 1.7 \pm 0.1 \text{ mm/ns}^{2/5}$, $L_p = 5.6 \text{ mm}$, $t_0 = 24 \text{ ns}$ y $z(t_0) = 7.6 \text{ mm}$ fueron definidos en el trabajo realizado por Soto *et al.* (95).

Por lo tanto el tiempo de interacción (τ_{int}) de la columna de plasma con una muestra situada a una distancia z del ánodo se calcula a partir de las ecuaciones 4-22 y 4-23 como:

$$\tau_{int}(z) = t_{final}(z) - t_{inicio}(z) = \left(\frac{z - 2.0}{k} \right)^{\frac{5}{2}} - \left(\frac{z - 7.6}{k} \right)^{\frac{5}{2}} \quad 4-24$$

Una vez conocido el tiempo de interacción, para calcular el flujo calorífico a partir de la expresión 4-21 es necesario conocer la masa total del plasma contenido en la columna y la desviación típica de la distribución radial de densidad, σ_p .

Para el cálculo de la masa total contenida en la columna de plasma se ha hecho uso de resultados recogidos en los trabajos de Pávez *et al.* (105) y de Soto *et al.* (95) en el mismo PF-400J empleado para los estudios realizados en esta tesis. En Pávez *et al.* (105), se recogen los principales requisitos para la formación de *pinch* en PFs operados con H_2 y D_2 y con distintos radios de ánodo (r_a). Siguiendo estos requisitos, se obtiene la densidad iónica lineal (λ_i) de la columna de plasma en el instante de máxima compresión en un PF operado con D_2 , que varía desde $6.5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-1}$ cuando $r_a = 8.3 \text{ mm}$ hasta $1.6 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-1}$ cuando $r_a = 4.3 \text{ mm}$. Si el PF opera con H_2 , la densidad iónica lineal varía desde $3.3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-1}$ cuando $r_a = 5.8 \text{ mm}$ hasta $8.2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-1}$ cuando $r_a = 3.0 \text{ mm}$. Dichos valores están verificados experimentalmente para el PF-400J ($r_a = 6 \text{ mm}$) operado con H_2 en el mismo trabajo, mediante

la obtención de interferogramas, que permiten estimar la densidad iónica lineal de la columna de plasma 4 ns después del instante en el que se forma el *pinch*, por lo que se han utilizado en esta tesis para estimar cual es la densidad lineal de la columna de plasma generada por el PF-400J.

Las descargas de plasma realizadas con el PF-400J en esta tesis fueron llevadas a cabo con D₂ como gas de trabajo, por lo que la densidad lineal del plasma en el momento del *pinch* se puede obtener interpolando entre los valores recogidos por Pávez *et al.* para PFs con $r_a = 4.3$ mm y $r_a = 8.3$ mm que operan con D₂. La densidad iónica lineal obtenida para estas condiciones es $\lambda_i = 3.09 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-1}$, que al tratarse de un plasma formado por deuterones de masa $m_D = 3.34 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ se traduce en una columna de plasma con una densidad másica lineal $\lambda_m = 1.03 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1}$. Basta multiplicar dicha magnitud por la longitud de la columna de plasma ($L_p = 5.6$ mm) para obtener la masa total contenida que se considera en el modelo actual ($m_{tot} = 5.79 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$).

Respecto a la desviación típica de la distribución radial de densidad, σ_ρ se ha supuesto que existe una variación lineal de la misma con la distancia entre la parte superior de la columna de plasma y el ánodo del PF, z :

$$\sigma_\rho(z) = \sigma_{\rho 0} + m_{\sigma\rho} z \quad 4-25$$

Para su cálculo se ha hecho uso de los datos recogidos en el trabajo de Pávez *et al.* (Figura 4.56), en el que se muestra que la desviación típica, σ_ρ cuando la columna está situada justamente encima del ánodo; $z = L_p = 5.6$ mm, es $\sigma_\rho(5.6 \text{ mm}) = 0.38 \text{ mm}$, por lo que se puede expresar el valor de $\sigma_{\rho 0}$ en función del valor de $m_{\sigma\rho}$:

$$\sigma_{\rho 0} = \sigma_\rho(z) - m_{\sigma\rho} z = 0.38 - 5.6 m_{\sigma\rho} \quad 4-26$$

reduciendo así a una única incógnita la dependencia de σ_ρ con z :

$$\sigma_\rho(z) = 0.38 + m_{\sigma\rho}(z - 5.6) \quad 4-27$$

Esta ecuación puede expresarse en función del tiempo haciendo uso de la ecuación 2-42 como:

$$\sigma_\rho(t) = 0.38 + m_{\sigma\rho} \left[2.0 + k(t - t_0)^{\frac{2}{5}} \right] \quad 4-28$$

Por tanto, se ha de estimar únicamente el valor de $m_{\sigma\rho}$ de la expresión 4-28 para conocer la dependencia temporal de la desviación típica, y así tener totalmente definido el flujo calorífico que deposita una descarga de plasma sobre una superficie situada a una cierta distancia z del ánodo del PF-400J.

$$q\left(\frac{MW}{m^2}\right) = \frac{2.82 \cdot 10^9}{\sigma_\rho^2(m_{\sigma\rho}, t) \cdot (t - 24)^{\frac{9}{5}}} \exp\left(\frac{-r^2}{2 \cdot \sigma_\rho^2(m_{\sigma\rho}, t)}\right); t_{inicio}(z) \leq t \leq t_{final}(z) \quad 4-29$$

4.5.3.1 Determinación de $m_{\sigma\rho}$:

La determinación de la constante de proporcionalidad entre la desviación típica de la distribución de densidad de la columna de plasma, y la distancia respecto del ánodo ($m_{\sigma\rho}$) se ha realizado conjuntamente mediante análisis experimental y simulaciones computacionales utilizando el método de elementos finitos (FEM). Los resultados experimentales, basados en observaciones directas del tamaño del spot de irradiación, permiten determinar cuál es el área de la superficie de las muestras que llega a fundirse, mientras que las simulaciones computacionales permiten determinar la evolución temporal de la temperatura en la superficie de cada una de dichas muestras suponiendo distintos valores de $m_{\sigma\rho}$. De este modo, las simulaciones permiten conocer que superficie de las muestras llega a fundirse en función de la distancia al ánodo para cada uno de los valores de $m_{\sigma\rho}$, de forma que, comparando ambos resultados se puede seleccionar el valor de $m_{\sigma\rho}$ que mejor ajuste los resultados experimentales y aquellos calculados computacionalmente.

En la Figura 4.57 se muestra esquemáticamente el procedimiento seguido para la obtención de $m_{\sigma\rho}$.

Para la determinación experimental del área fundida se diseñó una campaña de irradiación en la que cinco muestras de acero inoxidable AISI-304 de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de área y 0.5 mm de espesor fueron colocadas a diferentes distancias del ánodo (14, 15, 16, 17 y 18 mm) y sometidas a una única descarga de plasma. En la Tabla 4-15 se muestra de manera esquemática las condiciones de irradiación de estas muestras.

Tras las descargas de plasma, se observan y fotografían las muestras (Figura 4.58), y se estima la superficie total de muestra fundida. Posteriormente, siguiendo el procedimiento descrito en el Anexo se calcula el área de las muestras que alcanza una temperatura suficiente como para fundirse para cada una de las muestras irradiadas.

Figura 4.57: Esquema del procedimiento para la obtención de la constante de proporcionalidad entre la desviación típica de la distribución de densidad de la columna de plasma, y la distancia respecto del ánodo ($m_{\sigma\rho}$). Primeramente, se exponen a una descarga de plasma 5 muestras a distintas distancias del ánodo, y se mide el área fundida tras la irradiación. Posteriormente mediante FEM se simulan todas las irradiaciones llevadas a cabo experimentalmente, con distintos valores de $m_{\sigma\rho}$. Por último se comparan las áreas fundidas en las simulaciones por FEM con las obtenidas experimentalmente y se elige el valor de $m_{\sigma\rho}$ para el que las diferencias sean menores.

z (mm)	Nº de muestras	Material	Nº de descargas de plasma
14	1	Acero AISI 304	1
15	1	Acero AISI 304	1
16	1	Acero AISI 304	1
17	1	Acero AISI 304	1
18	1	Acero AISI 304	1

Tabla 4-15: Resumen de las muestras irradiadas en el PF-400J, en el que se incluye la distancia respecto del ánodo a la que fueron situadas y el número de descargas de plasma al que fueron expuestas.

Figura 4.58: Imágenes de las 5 muestras de acero AISI-304 irradiadas en el PF-400J a la distancia del ánodo indicada. Se ha añadido en línea roja el perímetro exterior de la zona fundida (zonas oscuras)

En la Figura 4.59 se muestra el área fundida calculada para valores de $m_{\sigma\rho}$ de 0.08, 0.09, 0.10, 0.11 y 0.12 en función de la distancia al ánodo del PF junto con aquellos medidos experimentalmente. De estos datos se determina que para $z \leq 16$ mm el valor de $m_{\sigma\rho}$ que mejor reproduce los resultados experimentales es 0.10, mientras que para $z \geq 17$ mm es 0.09. Debido a que para $z \geq 17$ mm las diferencias entre las distintas curvas son menores que para $z \leq 16$ mm, el error cometido al adoptar $m_{\sigma\rho} = 0.10$ es inferior que al adoptar $m_{\sigma\rho} = 0.09$, por lo que se selecciona un valor de $m_{\sigma\rho} = 0.10$.

Figura 4.59: Área fundida en las muestras irradiadas a distintas distancias del ánodo. En trazo continuo se representan los resultados experimentales obtenidos a partir de la Figura 4.58. En trazos discontinuos se representan los resultados obtenidos en las simulaciones FEM para 5 valores distintos de $m_{\sigma\rho}$.

Una vez determinado el valor de $m_{\sigma\rho}$ queda totalmente determinada la variación de la densidad de la columna de plasma con el tiempo a partir de las ecuaciones 4-19 y 4-28:

$$\rho(r, t) = \frac{0.10339}{2\pi \left[0.58 + 0.175(t - 24)^{\frac{2}{5}}\right]^2} \exp\left(\frac{-r^2}{2 \left[0.58 + 0.175(t - 24)^{\frac{2}{5}}\right]^2}\right) \quad 4-30$$

donde ρ , t y r están expresados en kg/m^3 , ns y mm respectivamente. En la Figura 4.60 se representa la distribución radial de la densidad del plasma a distintos tiempos para muestras irradiadas a diversas distancias del ánodo.

Figura 4.60: Representación gráfica de la distribución radial de la densidad de la columna de plasma en distintos instantes de su interacción con muestras situadas a distancias del ánodo de 14 a 18 mm.

Nótese que se puede obtener la densidad lineal de plasma (λ) impactando contra una muestra en un cierto instante (t) mediante:

$$\lambda(t) = 2\pi \cdot \int_{r=0}^{r=\infty} \rho(r, t) r dr \quad 4-31$$

Una vez obtenido el valor de $m_{\sigma\rho}$ es posible, a partir de las ecuaciones 4-28 y 4-29 determinar el flujo calorífico que incide en una muestra situada a una determinada distancia z del ánodo según la siguiente expresión:

$$q(z, r, t) = \frac{2.82 \cdot 10^9}{\left[0.58 + 0.175(t - 24)^{\frac{2}{5}}\right]^2 (t - 24)^{\frac{9}{5}}} \cdot \exp\left\{\frac{-r^2}{2 \left[0.58 + 0.175(t - 24)^{\frac{2}{5}}\right]^2}\right\} \quad 4-32$$

$$(t_{inicio}(z) \leq t \leq t_{final}(z))$$

donde q , t y r están expresados en MW/m^2 , ns y mm respectivamente.

En la Figura 4.61 se muestra el rápido decaimiento del flujo calorífico incidente en una muestra expuesta a una descarga de plasma generada en el PF-400J a medida que aumenta el tiempo tras las formación del *pinch*. Este decaimiento está relacionado con la fuerte dependencia temporal que tiene la velocidad de la columna de plasma (ecuación 4-20), y por tanto la energía cinética de las partículas que la forman.

Figura 4.61: Representación gráfica de la distribución radial del flujo calorífico recibido por muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm en distintos instantes del pulso.

Este efecto se aprecia más claramente en la Figura 4.62 en la que se representa la variación temporal del flujo calorífico a distintas distancias del eje central del PF-400J para muestras situadas a diferentes distancias del ánodo. En esta figura, se observa que la dependencia temporal del flujo calorífico es menos pronunciada a distancias mayores del ánodo del PF, es decir el pulso es más similar a un pulso rectangular cuanto más lejos del ánodo se encuentre la muestra. Este comportamiento tiene consecuencias muy importantes, como que la temperatura de las muestras no aumenta durante todo el tiempo que dura la irradiación puesto que, a partir de cierto momento, debido al decaimiento del flujo calorífico, la transmisión del

calor hacia el interior de la muestra es mayor que el propio calor depositado por la columna de plasma en la superficie de estas. Este efecto se puede observar claramente en la Figura 4.63 en la que se representa la evolución temporal de la temperatura en diversos puntos de la superficie situados a distintas distancias respecto al eje de la columna de plasma de las muestras estudiadas.

Figura 4.62: Variación temporal del flujo calorífico en puntos situados a distintas distancias del centro de muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm.

En la Figura 4.64 se muestra mediante un mapa de calor, la distribución radial de la temperatura sobre la zona de la muestra en la que impacta el frente de plasma. Es importante mencionar que para hacer este mapa se ha seleccionado el instante de tiempo en el que se alcanza la temperatura de fusión del acero en las zonas más alejadas del centro del impacto de la columna de plasma. Esto se ha hecho para evidenciar la tremenda diferencia de temperatura entre la zona impactada por el centro del frente de plasma o por su halo. Como ejemplo, en el caso de una muestra situada a 14 mm del ánodo, el centro de la muestra llega a alcanzar temperaturas superiores a los 5×10^4 °C por lo que se producirá la vaporización del material, mientras que a 4 mm del centro la temperatura máxima es de 820 °C, insuficiente para que el material se funda.

Estos datos indican una fuerte variación radial del factor de flujo calorífico o lo que es lo mismo que en una única descarga, debido a las características de esta, dependiendo de la posición radial con respecto al eje del ánodo, la muestra va a estar expuesta a irradiaciones con

diversos factores de flujo calorífico, y por tanto a distintas modificaciones superficiales. Este efecto se ha comprobado experimentalmente, como se observa en la Figura 4.65. En esta imagen, correspondiente a una muestra de NW situada a 20 mm del ánodo y expuesta a una única descarga de plasma, se aprecia claramente la forma circular de la zona afectada por la columna de plasma, además de observarse que el daño presente en dicha zona es mayor en las zonas más próximas al centro de la zona afectada.

Figura 4.63: Evolución temporal de la temperatura superficial en puntos situados a distintas distancias del centro de muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm. Los marcadores en cada una de las curvas indican el instante en el que se alcanza la temperatura máxima.

Figura 4.64: Mapas de calor de muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm que representan las temperaturas superficial (fila superior) y en profundidad (fila inferior) en los instantes en que se funde el punto más alejado del centro de la muestra.

Figura 4.65: Imagen tomada por SEM de la superficie de una muestra de NW situada a 20 mm del ánodo del PF-400J y expuesta a una única descarga de plasma.

Esta dependencia del F_{HF} con la distancia radial al eje del pinch ha sido previamente reportado por otros autores, que afirman que con un único disparo se pueden estudiar los efectos de diversos factores de flujo calorífico, dependiendo de la posición radial con respecto al eje de la muestra seleccionada para el estudio (44), lo que, a priori, es muy útil de cara a economizar el número de experimentos a plantear para realizar una caracterización adecuada del material.

4.5.3.2 Cálculo de un F_{HF} equivalente (F_{HF}^*)

Una vez conocido el flujo calorífico que la columna de plasma generada por el PF-400J deposita en muestras situadas a diferentes distancias del ánodo, es posible estimar el incremento de temperatura que se produce en cualquier punto de muestras situadas a cualquier distancia del ánodo mediante FEM. No obstante, la realización de dichas simulaciones es costosa en términos de tiempo de cálculo, por lo que es interesante poder caracterizar las descargas de plasma de los PFs mediante su F_{HF} , lo cual permite comparar los resultados obtenidos en este dispositivo con aquellos obtenidos en otras instalaciones dedicadas a la irradiación de materiales en modo pulsado.

La definición general del F_{HF} , se encuentra en la ecuación 2-51. Dicha expresión tiene su origen en la resolución de la ecuación del calor unidimensional en los casos en los que domina la difusión del calor y en los que el flujo calorífico (q) es independiente del tiempo:

$$\Delta T = 2q\tau^{\frac{1}{2}}(\pi k\rho c)^{-\frac{1}{2}} \quad 4-33$$

donde se observa claramente que el producto de los dos términos que corresponden con características del pulso ($q\tau^{1/2}$), es precisamente la definición de F_{HF} dada en la ecuación 2-51.

Por tanto, en primer lugar, es necesario comprobar si la transmisión del calor depositado por las descargas del PF-400J en los materiales empleados en esta tesis (W y acero), está limitada por la difusión del calor o si por el contrario se trata de un calentamiento adiabático. En numerosas publicaciones como (223–225) se concluye que, el calentamiento está limitado por la difusión del calor cuando el espesor en el que se deposita la energía (L) es muy inferior a la longitud característica de difusión de calor del material (L_{dif}):

$$L \ll L_{dif} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi k \tau}{\rho c}} \quad 4-34$$

donde k , ρ y c son la conductividad térmica, la densidad y el calor específico del material respectivamente y τ es la duración del pulso de flujo calorífico incidiendo en el material.

La condición indicada en la expresión 4-34 establece que se puede considerar que el calentamiento producido por un pulso de energía en un cierto material está limitado por la difusión del calor si la duración del pulso cumple:

$$\tau \gg \frac{4\rho c L^2}{\pi k} \quad 4-35$$

En el caso de un PF, la duración del pulso (τ) se corresponde con el tiempo de interacción entre la columna de plasma y la muestra (τ_{int}), cuya expresión bajo las suposiciones realizadas en el modelo empleado en esta tesis se encuentra en la ecuación 4-24. Dicha expresión muestra que el tiempo de interacción de la columna de plasma generada en un PF con una muestra situada a una distancia z de su ánodo es inferior cuanto menor sea z . Además, el espesor de la capa en la que la columna de plasma deposita su energía (L), es mayor cuanto menor es z , al perder energía los iones del plasma a medida que se alejan del ánodo, y por tanto capacidad de penetración en los materiales. Por ambas razones, para un cierto material basta verificar la condición 4-35 a la menor distancia posible, para poder asegurar que también se verifica a distancias superiores.

En el caso del PF-400J, tomamos dicha distancia mínima como 11 mm puesto que, a distancias menores la distancia entre el ánodo y la muestra sería menor que la distancia entre el ánodo y el cátodo, lo cual afectaría a la dinámica del plasma durante las distintas etapas. Por lo tanto, en lo siguiente se calculan las condiciones necesarias para verificar la condición 4-35 para muestras de W y de acero inoxidable austenítico AISI-304, que son los materiales que han sido irradiados en el PF-400J en esta tesis.

Conociendo que la energía de los deuterones de la columna de plasma generada por el PF-400J cuando se encuentra a 11 mm del ánodo es de unos 600 eV, se estima, mediante cálculos con SRIM (226) que el espesor de material en el cual estos deuterones depositan su energía es inferior a 20 nm tanto en el caso del W como en el del acero. Por lo tanto, la verificación de la condición recogida en la ecuación 4-35 implica que el tiempo de interacción mínimo de la columna de plasma con muestras de W y de acero inoxidable para considerar que producen un calentamiento limitado por la difusión del calor es $\tau = 0.12 \text{ ns}$. Este valor es muy inferior al tiempo de interacción que tiene la columna de plasma con la muestra cuando esta se sitúa a 11 mm, que según la expresión 4-24 es $\tau_{int} = 54 \text{ ns}$, lo que confirma que el calentamiento producido por las descargas del PF-400J en muestras de W o de acero inoxidable está limitado por la difusión del calor, por lo que se puede hacer uso del factor de flujo calorífico (F_{HF}).

Sin embargo, como se observa en la expresión 4-32, el flujo calorífico asociado a las descargas de plasma del PF-400J según el modelo adoptado en esta tesis, presenta una dependencia temporal, lo cual impide que se pueda definir un F_{HF} propiamente dicho para las descargas de plasma de los PFs, puesto que para la obtención de la expresión 4-33 es necesario suponer que q es independiente del tiempo.

En la literatura existen trabajos en los que se obtiene el error que se comete a la hora de estimar incrementos de temperatura producidos por ciertos pulsos en los que el flujo calorífico varía de forma lineal con el tiempo (pulsos triangulares) cuando son caracterizados mediante un F_{HF} asociado al flujo calorífico máximo (225,227). En estos estudios se recoge la expresión analítica, obtenida por resolución de la ecuación del calor unidimensional, del incremento de temperatura producido por pulsos triangulares:

$$\frac{\Delta T_t}{\Delta T_s} = \frac{4}{3 \cdot \sqrt{4 - \frac{\tau_r}{\tau_s}}} \quad 4-36$$

donde ΔT_t es el incremento de temperatura producido por el pulso triangular, ΔT_s es el incremento de temperatura producido por un pulso rectangular de intensidad igual al flujo calorífico máximo del pulso triangular (q_{max}), τ_r es el tiempo transcurrido hasta que el pulso triangular alcanza su valor máximo (q_{max}), y τ_s es la duración del pulso rectangular (Figura 4.66).

Figura 4.66: Representación esquemática de un pulso cuadrado (negro) de duración τ_s y de distintos pulsos triangulares con tiempos de subida $\tau_r=0$ (rojo), $\tau_r=\tau_s/2$ (gris) y $\tau_r=\tau_s$ (azul), todos ellos con el mismo valor máximo de flujo calorífico (q_{max}).

El análisis de la expresión 4-36 indica que el incremento de temperatura que generan los pulsos triangulares siempre es menor que el producido por los pulsos rectangulares, y que cuanto menor es el tiempo de subida (τ_r) del pulso triangular, mayor es el incremento de temperatura producido. No obstante, el hecho de que las variaciones del flujo calorífico sean lineales con el tiempo, sí permite definir un F_{HF} referido al flujo calorífico máximo aplicando ciertos factores de corrección:

$$(F_{HF})_t = f \cdot (F_{HF})_s \quad 4-37$$

donde f es un coeficiente positivo menor que 1 y los subíndices t y s se refieren a pulsos triangulares y rectangulares respectivamente.

Como se ha mostrado en la expresión 4-32 y en la Figura 4.62, en el caso de las descargas de plasma producidas por los PFs, la variación temporal del flujo calorífico no es lineal como en el caso de los pulsos triangulares por lo que en nuestro caso, no se pueden usar los factores de corrección del F_{HF} aplicados a los distintos tipos de pulsos triangulares. Sin embargo, a partir de la expresión 4-33 se puede definir para cada distancia con el ánodo, un flujo calorífico equivalente (q_{FHF}) independiente del tiempo y de la misma duración que el flujo calorífico real (τ), que produce el mismo incremento de temperatura que la descarga de plasma real. Para ello, se ha hecho uso de los valores de incremento máximo de temperatura, $\Delta T_{m\acute{a}x}(z, r)$, en cada punto de la superficie de las muestras que son obtenidos mediante las simulaciones por FEM. Bajo estas condiciones la expresión para el flujo calorífico equivalente podría definirse como:

$$q_{FHF}(z, r) = \frac{\Delta T_{m\acute{a}x}(z, r)}{2} \cdot \left(\frac{\pi k \rho c}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 4-38$$

En la Figura 4.67 se representa el valor calculado de flujo calorífico equivalente (q_{FHF}) en el centro de muestras situadas a distintas distancias respecto del ánodo. En ella también se muestran las dependencias temporales del flujo calorífico real (q) en el centro de las muestras ($r = 0$) y la evolución temporal de la temperatura de dichos puntos de la muestra al ser expuestos al pulso equivalente ($T_{q_{FHF}}$) y al pulso real (T_q). Se observa que a diferencia de los pulsos reales del PF, en los que la temperatura máxima se alcanza en los primeros instantes, en los pulsos de intensidad q_{FHF} se alcanza la misma temperatura máxima a la finalización del pulso.

Figura 4.67: Representación gráfica del flujo calorífico (azul-traço continuo) y del flujo calorífico equivalente (rojo-traço discontinuo) en el centro de muestras situadas a distancias del ánodo entre 14 y 18 mm. En traço discontinuo se representa la evolución de la temperatura de dichos puntos sometidos al pulso real (rojo) y al pulso de flujo calorífico equivalente (azul).

La Tabla 4-16 muestra los valores de $q_{FHF}(z, 0)$ y de $q_{FHF}(z, 0)/q(z, 0)$ para distancias del ánodo comprendidas entre 10 y 40 mm, que fueron calculados siguiendo el mismo procedimiento que el empleado para las distancias comprendidas entre 14 y 18 mm (Figura 4.67):

$z(\text{mm})$	$q_{FHF}(z, 0) \left(\frac{\text{MW}}{\text{m}^2}\right)$	$\frac{q_{FHF}(z, 0)}{q(z, 0)}$	$\sigma_{q_{FHF}}(z) (\text{mm})$
11	$2.45 \cdot 10^7$	0.146	1.37
12	$7.03 \cdot 10^6$	0.164	1.52
13	$2.57 \cdot 10^6$	0.182	1.68
14	$1.11 \cdot 10^6$	0.201	1.83
15	$5.44 \cdot 10^5$	0.221	1.98
16	$2.88 \cdot 10^5$	0.239	2.13
17	$1.64 \cdot 10^5$	0.259	2.29
18	$9.69 \cdot 10^4$	0.274	2.44
25	$6.36 \cdot 10^3$	0.374	3.52
30	$1.61 \cdot 10^3$	0.430	4.30
40	$2.06 \cdot 10^2$	0.536	5.86

Tabla 4-16: Recopilación de los valores de flujo calorífico equivalente (q_{FHF}) calculados en el centro de la muestra (segunda columna), de su cociente entre el flujo calorífico inicial en dicho punto, $q(z, 0)$ (tercera columna) y de la desviación típica ($\sigma_{q_{FHF}}$) de la distribución del flujo calorífico equivalente en función de la distancia al centro de la muestra ($q_{FHF}(z, r)$) (cuarta columna). Las muestras se encuentran situadas a la distancia respecto del ánodo que se indica en la primera columna.

Con el objetivo de obtener una expresión analítica que relacione el valor del cociente $q_{FHF}(z, 0)/q(z, 0)$ con la distancia al ánodo, en la Figura 4.68 se representan gráficamente los valores de $q_{FHF}(z, 0)/q(z, 0)$ recogidos en la Tabla 4-16 para cada una de las distancias respecto del ánodo.

Figura 4.68: Representación gráfica del cociente entre el flujo calorífico equivalente en el centro de las muestras y el flujo calorífico máximo en el mismo punto en función la distancia entre la muestra y el ánodo. En línea roja se observa el ajuste realizado por mínimos cuadrados cuya expresión se encuentra en la parte superior de la figura.

En ella se observa que dicho cociente es muy pequeño para distancias cercanas al ánodo (inferior a 0.15 para una distancia de 10 mm) y aumenta a medida que lo hace la

distancia al ánodo, acercándose asintóticamente a la unidad para distancias mayores que 40 mm. Estos datos evidencian que la dependencia temporal del flujo calorífico de las descargas de plasma es muy fuerte para distancias cercanas al ánodo, y se suaviza a medida que aumenta dicha distancia, siendo cada vez más similar a un pulso rectangular. El ajuste no lineal de los datos representados en la Figura 4.68 arroja la siguiente expresión, que permite correlacionar el flujo calorífico real en el eje del ánodo, $q(z, 0)$ con el flujo calorífico equivalente, $q_{FHF}(z, 0)$:

$$\frac{q_{FHF}(z, 0)}{q(z, 0, t_{inicial})} = 1 - 2.5^{-0.024(z-3.7)} \quad 4-39$$

De esta forma, combinando las expresiones 4-22, 4-32 y 4-39, se puede obtener una expresión para el flujo calorífico equivalente en el eje del ánodo en muestras situadas a una distancia z del mismo:

$$q_{FHF}(z, 0) = \frac{3.499 \cdot 10^{10} \cdot [1 - 2.5^{-0.024(z-3.7)}]}{[-0.180 + 0.10z]^2(z - 7.6)^{\frac{9}{2}}} \left(\frac{MW}{m^2} \right) \quad 4-40$$

Además, a partir de la expresión 4-38 se puede obtener el flujo calorífico equivalente en cualquier punto tanto en el eje del ánodo como a cualquier distancia de él, haciendo uso del incremento de temperatura obtenido en dicho punto en las simulaciones por FEM. Siguiendo este proceso, en la Figura 4.69 se representan las distribuciones radiales de los flujos de calor equivalente en muestras situadas a varias distancias del ánodo. En ella se observa que éstos siguen una distribución normal, de manera que su desviación típica (σ_{qFHF}) puede ser calculada mediante un ajuste de mínimos cuadrados. Los valores calculados de este modo para σ_{qFHF} se muestran también en la Tabla 4-16.

Figura 4.69: Representación gráfica de la distribución radial del flujo calorífico equivalente en muestras situadas a distancias del ánodo entre 11 y 18 mm. Se observa que a medida que aumenta la distancia entre la muestra y el ánodo, el flujo calorífico equivalente disminuye y la distribución normal se ensancha.

En la Figura 4.70 se muestra la variación de la desviación típica de la distribución normal ($\sigma_{q_{FHF}}$) con la distancia al ánodo (z) observándose que se trata de una dependencia claramente lineal cuya expresión viene dada por:

$$\sigma_{q_{FHF}}(z) = 0.154z - 0.325 \quad 4-41$$

Figura 4.70: Representación gráfica de la desviación típica ($\sigma_{q_{FHF}}$) de la distribución radial del flujo calorífico equivalente en función la distancia entre la muestra y el ánodo. En línea roja se observa el ajuste realizado por mínimos cuadrados cuya expresión se encuentra en la parte inferior de la figura.

Una vez obtenida la dependencia espacial de $\sigma_{q_{FHF}}$ y sabiendo que la dependencia radial del flujo calorífico equivalente (q_{FHF}) sigue una distribución normal, se puede obtener su expresión en cualquier punto con respecto al eje del ánodo para muestras situadas a cualquier distancia de este:

$$q_{FHF}(z, r) = q_{FHF}(z, 0) \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{2[\sigma_{q_{FHF}}(z)]^2}\right) \quad 4-42$$

donde $q_{FHF}(z, 0)$ está definido en la expresión 4-40.

Una vez que se ha obtenido una expresión del flujo calorífico equivalente q_{FHF} , en cualquier punto del espacio, es posible definir un factor de flujo calorífico de dicha descarga de plasma haciendo uso de la ecuación 2-51, al cual se ha denominado factor de flujo calorífico equivalente (F_{HF}^*):

$$F_{HF}^*(z, r) = q_{FHF}(z, r) \cdot [\tau_{int}(z)]^{\frac{1}{2}} \quad 4-43$$

donde $\tau_{int}(z)$ es el tiempo de interacción entre la columna de plasma y la muestra situada a una distancia z del ánodo definido en la expresión 4-24. En la Figura 4.71 se representa la distribución radial de F_{HF}^* , calculada a partir de la expresión 4-43 para distintas distancias respecto del ánodo del PF:

Figura 4.71: Representación gráfica de la distribución radial del factor de flujo calorífico equivalente en muestras situadas a distancias del ánodo entre 11 y 18 mm.

Para cada distancia z , la distribución radial del factor de flujo calorífico equivalente (F_{HF}^*) ha sido obtenida multiplicando el flujo calorífico (q_{FHF}) por $\tau_{int}^{1/2}$ que es un valor independiente del radio. Por esta razón la distribución radial de F_{HF}^* es, al igual que q_{FHF} , una función normal cuya desviación típica ($\sigma_{q_{FHF}}$) es la misma que la de $q_{FHF}(z, r)$ y cuyo valor máximo $F_{HF}^*(z, 0)$ se obtiene combinando las ecuaciones 4-43, 4-40 y 4-24:

$$F_{HF}^*(z, 0) = q_{FHF}(z, 0) \cdot [\tau_{int}(z)]^{1/2} = \frac{3.499 \cdot 10^{10} \cdot (1 - 2.5^{-0.024(z-3.7)})}{[0.1z - 0.180]^2 (z - 7.6)^{9/2}} \left[\left(\frac{z-2}{1.75} \right)^{5/2} - \left(\frac{z-7.6}{1.75} \right)^{5/2} \right]^{1/2} \quad 4-44$$

y su expresión completa teniendo en cuenta la dependencia radial:

$$F_{HF}^*(z, r) = F_{HF}^*(z, 0) \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{2[\sigma_{q_{FHF}}(z)]^2}\right) = F_{HF}^*(z, 0) \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{2[0.154z - 0.325]^2}\right) \quad 4-45$$

En la Figura 4.72 se representan gráficamente las variaciones de $F_{HF}^*(z, 0)$ y de la desviación típica $\sigma_{q_{FHF}}$ con la distancia z al ánodo del PF. Conocidos ambos valores es posible estimar el factor de flujo calorífico equivalente, F_{HF}^* en cualquier punto de una muestra situada a una distancia z del ánodo a partir de la expresión 4-45.

Figura 4.72: Factor de flujo calorífico equivalente de las descargas de plasma del PF-400J en el centro de muestras ($F_{HF}^*(z,0)$) situadas a diferentes distancias del ánodo (izquierda). Desviación típica de la distribución radial del factor de flujo calorífico equivalente (σ_{qFHF}) en función de la distancia respecto del ánodo (derecha). A partir de ambas magnitudes se puede conocer el factor de flujo calorífico equivalente en cualquier punto de muestras situadas a cualquier distancia respecto del ánodo: $F_{HF}^*(z,r) = F_{HF}^*(z,0) \cdot \exp\left(-r^2/2[\sigma_{qFHF}(z)]^2\right)$

En la Figura 4.73 se comparan las descargas de plasma generadas por el PF-400J con las producidas en otras instalaciones experimentales (39). Hay que destacar que los resultados correspondientes a los PFs, no se representan mediante un punto como en el resto de las instalaciones, sino con líneas continuas. Cada línea corresponde al F_{HF}^* que reciben los puntos de una muestra situados a una cierta distancia radial, respecto del centro de esta, cuando la muestra se encuentra a una cierta distancia del ánodo del PF, poniendo de manifiesto que la irradiación de las muestras a una única distancia permite barrer un rango de F_{HF} , cuyo valor concreto va a depender de la distancia radial al eje del ánodo. A medida que las muestras se sitúan a distancias mayores respecto del ánodo, la duración de las descargas es mayor, como se indica en la ecuación 4-24. Como ejemplo, haciendo uso de la Figura 4.73 se puede concluir, que en muestras de W situadas a 14 mm del ánodo del PF-400J, la zona central (línea morada), y los puntos situados a 2 mm del centro (línea roja) se ven expuestos a un F_{HF}^* superior al F_{HF} umbral para la aparición de daño en el W (línea discontinua). Sin embargo, los puntos situados a 3 mm (línea naranja) o más del centro de la muestra estarán expuestos a un F_{HF}^* inferior al F_{HF} umbral para la aparición de daño en el W. Por tanto, es importante seleccionar de forma adecuada la distancia respecto al ánodo a la que se sitúan las muestras en función del tipo de estudio que se desee realizar.

Figura 4.73: Estimación del efecto en W de diferentes pulsos energéticos de corta duración generados por distintas instalaciones de haces de electrones o iones, o de descargas de plasma(39).

4.5.4 Influencia de otros factores característicos de la descarga en el daño producido en el material

Tras el cálculo avanzado del factor de flujo calorífico equivalente (F_{HF}^*) presentado en la sección anterior, se procede a reanalizar el daño observado en las muestras de W presentadas en la sección 4.5.2. El resultado de este nuevo análisis se muestra de manera esquemática en la Tabla 4-17. En ella se observa que, para descargas con F_{HF}^* inferior al valor umbral reportado para la fusión del W ($\sim 70 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5}$) (39,61) la superficie de las muestras aparece fundida. Por tanto, a pesar de las nuevas estimaciones realizadas en la sección anterior, se observa un daño superior al esperado para los valores de F_{HF}^* estimados, por lo que existen indicios de que además de la distancia respecto del ánodo, la intensidad de las descargas de plasma de los PFs podría depender de otros factores, entre los que puede estar la calidad del *pinch* producido.

z (mm)	F_{HF} (MW·m ⁻² ·s ^{0.5}) Inestrosa-Izurrieta <i>et al.</i>	F_{HF}^* (MW·m ⁻² ·s ^{0.5}) Tesis Panizo-Laiz	Material	Observaciones
15	25	180	CGW	Fundida
			NW	Fundida
18	4	38	CGW	Fundida
20	1.6	17	CGW	Fundida
			NW	Fundida
23	0.5	6	CGW	Fundida
			NW	Agrietada

Tabla 4-17: Recopilación de las muestras de CGW y NW expuestas a una descarga de plasma en el PF-400J. En la primera columna se indica la distancia entre la muestra y el ánodo, y en la segunda y tercera columna el factor de flujo calorífico estimado al para las diferentes distancias respecto del ánodo en Inestrosa-Izurrieta *et al.* (63) y en esta tesis respectivamente.

4.5.4.1 Influencia de la calidad del *pinch* en la intensidad de las descargas de plasma del PF-400J:

El objetivo de esta sección es analizar cuál es la dependencia de las propiedades de la descarga, calidad del pinch, en los efectos observados en el material, para descargas que a priori, se realizan bajo condiciones idénticas.

Para poder establecer una relación entre las condiciones de la descarga y los efectos sobre el material es necesario monitorizar las condiciones de las descargas. De este modo, se han realizado una serie de descargas de plasma en varias muestras situadas a la misma distancia del ánodo, monitorizando las señales eléctricas a cada una de las distancias. Posteriormente se han analizado las modificaciones superficiales de las muestras que han sufrido descargas que, aunque realizadas bajo las mismas condiciones, han presentado señales eléctricas muy distintas, destacando las diferentes intensidades del *dip* registradas en la señal de la derivada de corriente.

La distancia al ánodo seleccionada para realizar este estudio es 20 mm, lo que corresponde a un $F_{HF}^* = 17 \text{ MW m}^{-2} \text{ s}^{0.5}$. Es conveniente un F_{HF}^* bajo para que los posibles efectos de *pinchs* de distintas calidades se hagan más evidentes y no queden en un segundo plano respecto a los efectos de una descarga de gran intensidad.

En la Figura 4.74 se presentan imágenes de muestras de CGW situadas a 20 mm del ánodo del PF-400J y expuestas a una única descarga de plasma junto con las señales de la derivada

de corriente asociadas a cada descarga de plasma, y la medida de la magnitud del *dip* (Figura 4.74a). La superficie de la muestra expuesta a una descarga de plasma con un tamaño de *dip* de 159 GA/s (Figura 4.74b) es muy similar a la correspondiente al CGW virgen (Figura 4.45a). Sin embargo, en las dos muestras expuestas a descargas de plasma en las que el tamaño del *dip* es 348 y 362 GA/s respectivamente, la superficie se encuentra claramente afectada, mostrando evidencias de haber llegado a fundirse (Figura 4.74d, f).

Figura 4.74: Señales de la derivada de corriente registradas en tres descargas de plasma con distinta longitud de *dip* (a, c y e) y superficie de las muestras de CGW situadas a 20 mm del ánodo ($F_{HF}^* = 17 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5}$) y expuestas a dichas descargas respectivamente (b, d y f).

De forma equivalente, se realizó el mismo estudio en muestras de NW (Figura 4.75), en las que como ya se ha mencionado es más sencillo detectar patrones de daño debido al contraste existente entre el recubrimiento y el sustrato cuando aparecen zonas sin recubrir. En primer lugar, se aprecia que la muestra expuesta a una descarga de plasma con un tamaño de *dip* de 179 GA/s no presenta daño alguno (Figura 4.75b). Frente a una descarga con tamaño de *dip* de 263 GA/s, el recubrimiento presenta ampollas agrietadas y algún agujero de forma aislada (Figura 4.75d). Por último, al ser expuesta a una descarga de plasma con tamaño de *dip* de 362 GA/s la muestra de NW muestra con un daño muy severo, llegando a presentar zonas como la que se puede observar en la Figura 4.75f en las que el sustrato queda totalmente al descubierto y solo sobreviven gotas de W como las mostradas en la Figura 4.48a y en la Figura 4.52a.

En base a estos resultados se concluye que el daño superficial en muestras idénticas situadas a la misma distancia del ánodo está correlacionado con la longitud del *dip* de la señal de derivada de corriente, por lo que este valor debe ser tenido en cuenta en la evaluación del daño producido en las descargas. Este hecho podría explicar que en muestras expuestas a descargas de plasma para las que se estiman F_{HF}^* muy inferiores a los correspondientes a la fusión del W, se observen zonas claramente fundidas como se resume en la Tabla 4-17.

Sin embargo, actualmente no es posible controlar totalmente la calidad de los *pinchs*. Por esta razón, de cara a trabajos futuros sería muy importante poder cuantificar de cierto modo la influencia que tiene la calidad del *pinch* en magnitudes empleadas para el cálculo de F_{HF}^* como son la densidad de la columna de plasma, o la velocidad axial de la misma. De este modo, el F_{HF}^* asociado a una descarga de plasma no estaría expresado únicamente en función de la distancia entre el ánodo y la muestra, sino también de la longitud del *dip* observado en la señal de la derivada de corriente asociada a la descarga de plasma.

Por último, es importante resaltar que esta variación en las condiciones de las descargas va a ser muy importante cuando el número de descargas al que sean expuestas las muestras sea pequeño. Sin embargo, en el caso de que las muestras sean sometidas a un elevado número de descargas, las variaciones se van a ver, en cierto modo enmascaradas por un proceso estadístico.

Figura 4.75: Señales de la derivada de corriente registradas en tres descarga de plasma con distinta longitud de dip (a,c y e) y superficie de las muestras de NW situadas a 20 mm del ánodo ($F_{HF}^* = 17 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5}$) y expuestas a dichas descargas respectivamente (b, d y f).

4.5.4.2 Influencia del número de descargas en los efectos sobre el material

Otro de los factores que se sospecha puede tener una influencia en la modificación superficial del material es la posición de la descarga con respecto al eje del ánodo. En esta sección se han realizado estudios preliminares de la influencia del número de descargas sobre los efectos generados en muestras de CGW y de NW. Para ello, las muestras se han situado a 23 mm de distancia del ánodo ($F_{HF}^* = 6 \text{ MW m}^{-2} \text{ s}^{0.5}$) y han sido sometidas a 1, 5, 10, 15 o 20 descargas. El objetivo es doble, por un lado, ver como afecta a la modificación del material la sucesión de descargas, por otro estudiar la reproducibilidad de la posición de la descarga con respecto al eje del ánodo.

En la Figura 4.76 se muestra la superficie de 5 muestras de CGW que fueron situadas a 23 mm del ánodo y expuestas a 1, 5, 10, 15 y 20 descargas de plasma respectivamente. Todas las imágenes presentan una superficie que indica que un cierto espesor de las muestras en dichas zonas se ha fundido. En cualquier caso, las diferencias entre las distintas muestras no son muy significativas, y no se observan nuevas características superficiales al aumentar el número de descargas. Esto puede ser debido a que con cada descarga únicamente aumenta el espesor de material fundido lo que tratándose de muestras de CGW de un espesor muy superior al que se funde en cada descarga hace que sea complicado de apreciar.

Figura 4.76: Imágenes de vista superior tomadas por MO de muestras de CGW situadas a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^* = 6 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5}$) y expuestas a 1, 5, 10, 15 y 20 descargas de plasma

Las imágenes correspondientes a las muestras de NW situadas a 23 mm del ánodo y expuestas a 1, 5, 10, 15 y 20 disparos se recogen en la Figura 4.77. En ellas se aprecia claramente que el número de descargas de plasma influye notablemente en el daño superficial de las muestras.

En la superficie de la muestra expuesta a 1 descarga de plasma (Figura 4.77a) no se observan modificaciones superficiales por MO, mientras que en la superficie de la muestra expuesta a 5 descargas (Figura 4.77b) se aprecian de forma aislada ampollas agrietadas. Además como se observa en la Figura 4.78, en las imágenes tomadas por MO de la muestra expuesta a 5 descargas se aprecian también zonas oscurecidas (Figura 4.78a) que como se concluyó en la sección 0 corresponden a agujeros submicroscópicos como los mostrados en la Figura 4.51. En las imágenes tomadas por SEM de esta misma muestra también se observa que la superficie está completamente cubierta de ampollas nanométricas (Figura 4.78b).

Figura 4.77: Imágenes de vista superior tomadas por MO de muestras de NW situadas a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^=6 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$) y expuestas a 1, 5, 10, 15 y 20 descargas de plasma*

En la Figura 4.77c, correspondiente a la superficie de la muestra expuesta a 10 descargas de plasma, se aprecia un mayor daño que en la muestra expuesta a 5 descargas puesto que, en este caso, además de aparecer cúmulos de agujeros submicroscópicos, se observan agujeros de decenas de micras de diámetro, que como se comentó anteriormente son el resultado de la fusión del recubrimiento a partir de las zonas agrietadas de las ampollas. Este tipo de daño se observó en las muestras expuestas a 1 única descarga de plasma situadas a 20 mm del ánodo ($F_{HF}^* = 17 \text{ MW m}^{-2} \text{ s}^{0.5}$), por lo que su aparición en muestras situadas a 23 mm puede ser consecuencia de que, tras la aparición de ampollas, una siguiente descarga de plasma que impacta en la misma región es capaz de aumentar el daño en dichas estructuras debido a su peor conductividad por la ausencia de contacto físico con el sustrato.

Otro de los aspectos destacables al realizar numerosas descargas es que se observa que no todas impactan en la misma región, sino que en ocasiones sufren cierta desviación respecto al eje del ánodo y por ello se pueden llegar a observar distintas zonas dañadas separadas entre sí. Este hecho se muestra en la Figura 4.79 en la que se muestran imágenes tomadas por MO de dos zonas de la misma muestra de NW expuesta a 10 descargas de plasma. Ambas imágenes han sido construidas por superposición de varias imágenes con el objetivo de mostrar toda la región.

Figura 4.78: Imágenes de vista superior tomadas por MO (a y b) y SEM (c y d) de una muestra de NW situada a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^* = 6 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5}$) y expuesta a 5 descargas de plasma.

Figura 4.79: Imágenes de vista superior tomadas por MO de dos zonas distintas de la muestra de NW situada a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^ = 6 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5}$) y expuesta a 10 descargas de plasma. Ambas imágenes están formadas por composición de múltiples imágenes mientras que las imágenes.*

Es importante mencionar, que los efectos de la desviación de la posición de la descarga con respecto al eje del ánodo no se habían reportado con anterioridad y actualmente se desconoce su origen. También es importante mencionar que el efecto de esta desviación en la modificación superficial del material solo va a ser significativo en el caso de muestras sometidas a un número bajo de descargas, ya que si el número de descargas es elevado, las variaciones se van a ver, en cierto modo enmascaradas por un proceso estadístico

En la muestra expuesta a 15 descargas de plasma (Figura 4.77d) se observa una mayor densidad de agujeros en el recubrimiento que en la muestra expuesta a 10 descargas. Además, en la Figura 4.80 en la que se muestran más imágenes de la superficie de esta muestra se aprecian cúmulos de agujeros submicroscópicos (Figura 4.80a). También se observa que el recubrimiento presenta una rugosidad claramente ondulada (Figura 4.80b), indicando que al menos un pequeño espesor de recubrimiento en esa zona ha llegado a fundirse instantáneamente.

Figura 4.80: Imágenes de vista superior tomadas por MO de una muestra de NW situada a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^* = 6 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5}$) y expuesta a 15 descargas de plasma.

Figura 4.81: Imágenes de vista superior tomadas por MO de una muestra de NW situada a 23 mm del ánodo ($F_{HF}^* = 6 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5}$) y expuesta a 20 descargas de plasma.

Finalmente, en la muestra expuesta a 20 descargas de plasma (Figura 4.77e) se observa claramente que existe una región en la que quedan al descubierto zonas de sustrato de mayor tamaño que las presentes en muestras expuestas a un menor número de descargas de plasma. Esta región es previsiblemente en la que han impactado la mayor parte de las descargas de plasma, por lo que la progresiva formación y coalescencia de agujeros como los observados en las muestras expuestas a menos descargas de plasma, dan lugar a las amplias lagunas de sustrato desnudo observadas. Además, también existen regiones en las que el daño observado no es tan intenso, como se puede observar en la Figura 4.81, en la que se aprecian agujeros y

ampollas agrietadas. En estas regiones previsiblemente habrán impactado un menor número de descargas de plasma y/o las descargas de plasma que han impactado lo han hecho con su zona de menor densidad y por tanto menor F_{HF}^* asociado.

4.5.5 Conclusiones

En este capítulo se ha hecho uso del PF-400J para el estudio del daño producido en el W al ser expuesto a pulsos energéticos de duraciones similares a las que se dan en reactores ICF. En concreto, con el objetivo de estudiar el efecto del factor de flujo calorífico de las descargas de plasma, se han irradiado muestras de CGW y de NW situándolas a distintas distancias del ánodo del PF-400J, comprendidas entre 15 mm y 23 mm, correspondientes a factores de flujo calorífico (F_{HF}) comprendidos entre $25 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$ y $0.5 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$. El análisis de la superficie de las muestras irradiadas por MO y SEM indica que en todas las muestras se ha alcanzado la fusión del W en alguna región de la superficie. Este resultado pone de manifiesto que el F_{HF} estimado en Inestrosa-Izurieta *et al.* (27) para las descargas de plasma del PF-400J, está de alguna manera subestimado, puesto que el umbral de fusión del W se sitúa en $70 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$.

Por ello, se ha propuesto un nuevo modelo para el cálculo del flujo calorífico (q) asociado a las descargas de plasma del PF-400J, en el que se tiene en cuenta la dependencia espacial gaussiana de la densidad de la columna de plasma (105), así como la disminución de su velocidad durante el tiempo en que interacciona con la muestra. Además, se ha considerado que la desviación típica de la distribución gaussiana de densidad del plasma disminuye de forma lineal con la distancia respecto del ánodo. Para el cálculo de la constante de proporcionalidad entre la distancia respecto del ánodo y la desviación típica ($m_{\sigma\rho}$), se han expuesto a 1 descarga de plasma 5 muestras de acero AISI304 situadas a 14, 15, 16, 17 y 18 mm del ánodo, y mediante inspección visual, se ha medido el área fundida en cada una de ellas. Posteriormente, se ha hecho uso de un programa de resolución de ecuaciones diferenciales por elementos finitos (FEM) desarrollado en esta tesis, que permite obtener la evolución temporal de la temperatura de cualquier punto de las muestras expuestas a descargas de plasma del PF-400J. Con dicho programa se han simulado las temperaturas alcanzadas por la superficie de las 5 muestras de acero AISI304 irradiadas, suponiendo distintos valores de $m_{\sigma\rho}$, y por comparativa con los resultados obtenidos experimentalmente, se ha escogido el valor de $m_{\sigma\rho}$ que proporciona mejor ajuste entre datos experimentales y simulados.

A partir del modelo propuesto, se ha procedido a definir un factor de flujo calorífico equivalente (F_{HF}^*) asociado a las descargas de plasma, dado que no se puede hablar de un factor de flujo calorífico propiamente dicho, al considerar el modelo propuesto que el flujo calorífico es dependiente del tiempo. La comparativa entre el F_{HF}^* calculado y el F_{HF} estimado por Inestrosa-Izurieta *et al.* indica que las descargas de plasma consideradas en el modelo propuesto tienen F_{HF}^* superiores a los estimados por Inestrosa-Izurieta *et al.* (63) en las zonas más próximas al eje del ánodo.

A pesar de las nuevas estimaciones del F_{HF}^* de las descargas de plasma que se han realizado, el análisis de la superficie de las muestras de W irradiadas sigue indicando que se alcanza la fusión del W para F_{HF}^* inferiores a los $70 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{0.5}$ considerados como umbral para la fusión. Por esta razón se procedió a analizar nuevos factores que puedan conducir a variaciones en la intensidad de las descargas de plasma.

En concreto se estudió la influencia de la calidad del *pinch* y la desviación de la descarga con respecto al eje del ánodo en el daño producido en muestras de W situadas a una distancia determinada respecto del ánodo del PF-400J. El análisis de la superficie de muestras de CGW y de NW expuestas a una única descarga de plasma a una distancia de 20 mm del ánodo indica que el daño es mayor en las muestras cuanto mayor es la longitud del *dip* en la señal de derivada de corriente. La desviación de la posición de la descarga con respecto al eje del ánodo contribuye a la irreproducibilidad de los patrones de daño observados en muestras sometidas a un pequeño número de descargas. Este efecto no ha sido reportado hasta la fecha y su origen es desconocido.

Una posible solución para poder solventar la dispersión de intensidades de las descargas de plasma y de la posición de las mismas con respecto al eje del ánodo es la realización de irradiaciones en las que las muestras sean expuestas a un alto número de descargas de plasma, de modo que dicha dispersión quede enmascarada en un proceso estadístico.

5. Anexo

En este anexo se procede a plantear el problema térmico que es necesario resolver mediante FEM para poder obtener la evolución temporal de la temperatura de las muestras expuestas a descargas de plasma en el PF-400J. La ecuación del calor en su forma generalizada es:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot k \nabla T = Q \quad 5-1$$

donde ρ , c_p y k son la densidad, calor específico y conductividad térmica de la muestra y Q es la generación de calor en el interior de la muestra. Como se comprobó anteriormente, se puede suponer que el depósito de energía de la columna de plasma en muestras de acero inoxidable es superficial, por lo que no existiría ninguna fuente de generación de calor volumétrica y $Q = 0$, y la ecuación de calor de nuestro problema es:

$$c_p \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} - \nabla \cdot k \nabla T(x, y, z, t) = 0 \quad 5-2$$

Cuya condición inicial es:

$$T(x, y, z, 0) = T_0 \quad 5-3$$

Las muestras empleadas tienen un área suficientemente grande como para que únicamente experimenten variaciones significativas de temperatura en zonas próximas al centro de la misma durante el tiempo de interacción de la columna de plasma con la muestra, por lo que se puede considerar que la condición de contorno en las 4 superficies laterales de la muestra esquematizada en la Figura 5.1a es:

$$T(x, y, z) = T_0 \quad 5-4$$

Por último, en la superficie inferior es en la cual incide el flujo calorífico, por lo que la condición de contorno en dicha superficie es:

$$k \nabla T(x, y, z) = q(x, y, z) \quad 5-5$$

Figura 5.1: (a) Representación esquemática del flujo calorífico que incide en una muestra en un instante determinado de la irradiación. Se observa que el flujo es máximo en el centro de la muestra, y que tiene una dependencia radial simétrica respecto del eje z . (b) Representación esquemática de la geometría del problema a resolver, tras adoptar coordenadas cilíndricas. Al presentar el problema una simetría radial, solo es necesario simular el problema en los intervalos $[0, r]$ y $[0, z]$.

Estaríamos por tanto ante un problema parabólico tridimensional, que requeriría para su resolución por FEM una potencia de cálculo muy elevada. Sin embargo, a partir de la expresión 4-29 y de la Figura 5.1 se deduce que el flujo calorífico presenta simetría axial, por lo que el problema se puede reducir a uno bidimensional expresándolo en coordenadas cilíndricas.

El problema al ser expresado en coordenadas cilíndricas es:

$$r\rho c_p \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial r} \left(kr \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(kr \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} \right) = 0$$

$$T(r, z, t = 0) = T_0$$

$$kr \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} = 0 \text{ en } S_1$$

5-6

$$T(r, z, t) = T_0 \text{ en } S_2 \text{ y } S_3$$

Considerando a los productos kr y $r\rho c_p$ como funciones dependientes del radio $k^*(r)$ y $a^*(r)$, el nuevo problema se transforma en un problema bidimensional en coordenadas cartesianas de ejes r y z con coeficientes dependientes de r :

$$a^*(r) \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - \nabla \cdot k^*(r) \nabla T(r, z, t) = 0;$$

$$T(r, z, t = 0) = T_0$$

$$k^*(r) \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} = 0 \text{ en } S_1 \quad 5-7$$

$$T(r, z, t) = T_0 \text{ en } S_2 \text{ y } S_3$$

$$k^*(r) \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} = q(r, t) \text{ en } S_4$$

La superficie S_1 del problema expresado en coordenadas cilíndricas corresponde al eje central del problema original expresado en coordenadas cartesianas (x, y, z) . Dicho eje no es una frontera de la muestra en el problema original, pero en el problema bidimensional expresado en coordenadas cilíndricas pasa a ser una frontera a la cual se le asigna la condición artificial de contorno recogida en el sistema de ecuaciones 5-7, ya que en dicho eje no puede existir gradiente de temperatura puesto que de ser así se perdería la simetría del problema.

La función `parabolic` de MATLAB (228) permite obtener la evolución temporal de una función T , que verifica el siguiente problema general en derivadas parciales:

$$d \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (c \nabla T) + aT = f; \quad 5-8$$

donde las variables d, c, a y f son funciones que pueden depender de la posición, del tiempo, de la solución T y del gradiente de la solución ∇T . Los argumentos de esta función son:

- T_0 : Valor inicial de la solución en todos los puntos de la geometría, $T(r, z, 0) = T_0$. En el problema que nos concierne, se considera que toda la muestra se encuentra a 20°C, por lo que $T_0=20$.
- Time: Instantes de tiempo para los que se calculará la solución del problema. En el problema que nos concierne, se elegirán instantes de tiempo espaciados 1 ns comenzando en $t_{inicial}$ y finalizando en t_{final} Como se puede comprobar en las ecuaciones 4-22 y 4-23, los valores $t_{inicial}$ y t_{final} dependen de la distancia entre la muestra y el ánodo.

- Bounds: Condiciones de contorno en las fronteras de la geometría en la que se pretende resolver el problema. Las condiciones de contorno pueden ser de dos tipos dependiendo si en ellas interviene únicamente la solución o también lo hace el gradiente de la solución:

- Dirichlet: $h \cdot T = s$
- Neumann: $\vec{n} \cdot (c\nabla T) + wT = g$

Las variables h, s, w y g son funciones que pueden depender del tiempo y de la solución T , y $\vec{n}$ es un vector ortonormal a la frontera. De las condiciones de contorno del problema expresado en el sistema de ecuaciones 5-7 se deduce que las condiciones de contorno en cada frontera se definen como:

Frontera	Tipo de condición	Variables
S_1	<i>Neumann</i>	$w = 0; g = 0$
S_2	<i>Dirichlet</i>	$h = 1; s = 20$
S_3	<i>Dirichlet</i>	$h = 1; s = 20$
S_4	<i>Neumann</i>	$w = 0; g = r \cdot q(z, r, time)$

Tabla 5-1: Recopilación del tipo de condiciones de contorno aplicadas en cada una de las fronteras de la geometría mostrada en la Figura 5.1 así como de los valores que toman las variables de dichas condiciones en cada una de las fronteras.

- Mallado: El mallado de la geometría que se ha de realizar para ser empleado por la función `parabolic` debe ser triangular, y estar definido por tres matrices p, e, t que permiten numerar todos los nodos y elementos triangulares de la geometría, además de conocer a que elementos y fronteras de la geometría pertenece cada nodo. En nuestro problema se ha considerado una geometría rectangular de 5 mm de longitud en el eje r y 3 μm de profundidad en el eje z . Se ha optado por construir elementos triangulares de menor tamaño en las zonas en las que se esperan unos gradientes de temperatura muy pronunciados, para asegurar la convergencia de los cálculos. En concreto se fabricaron triángulos de aproximadamente 1200 nm² de área en la región 1, de aproximadamente 9400 nm² de área en la región 2 y de 150000 nm² en el resto de la geometría. El número total de elementos triangulares es aproximadamente 84000.

Figura 5.2: Representación esquemática de las tres zonas de la geometría simulada en las que se han realizado mallados triangulares de diferente tamaño. El mallado más fino se realiza en la zona 1 puesto que es donde se esperan mayores gradientes de T . Por el contrario, el mallado más grueso se realiza en la zona 3 puesto que no se esperan grandes variaciones de T en dicha región.

- Variables d , c , a y f : Son los coeficientes de la ecuación en derivadas parciales y por comparativa entre la ecuación general de la función parabólica 5-8 y la ecuación de nuestro problema 5-7 se tiene que:

$$d = r\rho c_p$$

$$c = rk$$

$$a = f = 0$$

donde al tratarse de acero inoxidable AISI-304 se considera que $\rho = 7800 \text{ kg/m}^3$, $c_p = 500 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ y $k = 16 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.

6. Conclusiones y trabajo futuro

6.1 Conclusiones

En esta tesis se presenta una metodología para la fabricación de recubrimientos de wolframio (W) nanoestructurado (NW) mediante pulverización catódica asistida por magnetrón en corriente continua (*DC magnetron sputtering*). En ella se analizan las condiciones de depósito, que siendo las más interesantes de cara a una posible transferencia de tecnología al sector industrial, dan lugar a recubrimientos bien adheridos a sustratos de silicio y acero, altamente compactos, monofásicos (W- α) con una estructura nanocolumnar que poseen un estrés interno compresivo de entre 2 y 6 GPa que en el rango estudiado (250 nm-4 μ m) no depende de su grosor.

Mediante ensayos de adhesión Daimler-Benz Rockwell C y de nanorayado, se muestra que la adhesión del recubrimiento al sustrato de acero inoxidable (SS) depende fuertemente de la rugosidad superficial del sustrato siendo mayor cuanto menor es la rugosidad del mismo. Además, se observa que en muestras con una elevada rugosidad del sustrato de SS, la delaminación del recubrimiento se debe al desarrollo de nanogrietas que aparecen en las zonas del recubrimiento situadas en las inmediaciones de las rayas de lijado que se propagan hasta la superficie. El origen de estas nanogrietas puede ser debido a las tensiones locales generadas en las fronteras entre regiones con diferentes tamaños de grano que aparecen encima de las líneas de lijado y lejos de ellas.

Como primera opción para mejorar la adhesión de los recubrimientos se incluyeron intercapas de cromo (Cr) entre los sustratos de SS y los recubrimientos de NW. Se observó que la presencia de intercapas de cromo (Cr) mejora la adhesión y elimina la dependencia de esta con la rugosidad de los sustratos.

El estudio de la influencia de los GBs y de la temperatura en la densidad de vacantes (V_s) generadas tras irradiación y en el comportamiento del H se ha abordado de manera experimental y mediante simulaciones computacionales utilizando el método de cinética de objetos de Monte Carlo (OKMC). Experimentalmente, se han realizado dos grandes campañas de irradiación. En la primera de ellas muestras W nanoestructuradas (NW) con una elevada densidad de GBs y muestras de W comercial (CGW) con una menor densidad de GBs se han irradiado en modo continuo con haz simple de H a 170 keV o con haces dobles de C a 665 keV y de H a 170 keV, estas últimas secuenciales y simultáneas. Computacionalmente se reprodujeron las condiciones de irradiación para muestras de NW y monocristalinas (MW). En la segunda campaña experimental se han

irradiado muestras de NWy CGW secuencialmente con C (665 keV) y con H (170 keV), siendo parte de las muestras sometidas a tratamientos térmicos durante 30 min a temperaturas en las que las vacantes son inmóviles ($T=473$ K) y a aquellas en las que la movilidad de las vacantes se ha activado ($T=573$ K). Al igual que en el caso anterior, Computacionalmente se reprodujeron las condiciones de irradiación para muestras de NW y MW. Tras ello experimentalmente se ha analizado la morfología y la microestructura de las muestras así como la distribución en profundidad de H y computacionalmente se ha calculado la densidad de Vs, la distribución del H en Vs y la distribución del H en profundidad. Las conclusiones de los resultados de estos estudios son:

- La concentración de vacantes (Vs) que permanecen en el W tras la irradiación aumenta fuertemente con la densidad de GBs y se mantiene constante en el rango de temperaturas en el que las vacantes son inmóviles ($T < 573$ K), disminuyendo ligeramente a temperaturas a las que se activa el movimiento de las vacantes ($T = 573$ K),
- Los GBs se comportan como canales de difusión del H en todo el rango de temperaturas estudiado (300 K-573 K), siendo los responsables de una reducción de la fracción de H retenido de hasta aproximadamente un 50%. De hecho, a $T \leq 473$ K los GBs resultan ser la única vía de difusión efectiva del H hacia la superficie de las muestras, mientras que a $T \geq 573$ K la difusión a través de los granos es tan importante como aquella a través de los GBs.
- Independientemente de la densidad de GBs, el H retenido en el W se encuentra principalmente en Vs situadas en el interior de los granos formando diversos grupos H_nV_m con $m \geq 2$.
- La presencia de GBs y la temperatura del recocido influyen notablemente la distribución del H en las Vs. A temperaturas a las que las Vs son inmóviles ($T \leq 473$ K) la mayor parte del H retenido se encuentra situado en monovacantes formando grupos H_nV_1 ($n \leq 5$), a estas temperaturas los GBs favorecen la formación de grupos H_nV_m , poco poblados (H_1V_1 y H_1V_2). A temperaturas en las que las Vs son móviles ($T = 573$ K) en muestras con una gran densidad de GBs, la mayor parte del H se encuentra retenido en grupos de vacantes (H_nV_m ; con $m \geq 2$) mientras que en aquellas sin GBs se encuentra fundamentalmente formando grupos H_1V_1 y H_1V_2 .
- El proceso de irradiación, secuencial C + H o simultánea C e H, no influye en la densidad total de Vs generadas por la irradiación, pero si en su distribución a lo largo de la

profundidad y por ende en la distribución del H atrapado en las muestras. Además, los efectos sinérgicos, asociados a la irradiación simultánea, tienen una gran influencia en la concentración de H retenido en las muestras de W convencional de gran grueso (CGW) aumentando su valor con respecto al retenido por estas muestras cuando son irradiadas secuencialmente, pero no influyen en la concentración de H retenido en el caso de las muestras con una alta densidad de GBs (NW).

Se ha diseñado, montado y puesto en marcha un equipo experimental para medir la permeabilidad del H a través del NW.

Se ha medido la permeabilidad en función de la temperatura ($490\text{ K} \leq T \leq 730\text{ K}$) de muestras de NW sin irradiar e irradiadas con W a 13 MeV, a temperatura ambiente y a fluencias de 5×10^{13} y 10^{14} cm^{-2} . Se ha calculado la difusividad de estas muestras, concluyéndose que tanto en muestras sin irradiar como en las irradiadas la difusividad del H a través de los GBs del W es mayor que a través de los granos.

Por último, se ha hecho uso de un PF de 400 J (PF-400J) para estudiar los efectos termomecánicos de irradiaciones pulsadas de D a una energía de 600 eV con una duración ($\sim 100\text{ ns}$), similar a la que tendría lugar en los futuros reactores ICF. El análisis de la superficie de muestras expuestas a descargas de plasma en el PF-400J al ser situadas a distintas distancias ha contribuido a identificar que existía una subestimación en el factor de flujo calorífico de este dispositivo (F_{HF}). Por ello se ha propuesto un nuevo modelo para la estimación de un factor de flujo calorífico equivalente (F_{HF}^*) que tiene en cuenta las variaciones espaciales y temporales de la densidad y velocidad del plasma y se ha desarrollado un código FEM para la obtención de la evolución de la temperatura de muestras expuestas a descargas de plasma en el PF-400J. Tras una reevaluación de las medidas en base al flujo calorífico equivalente calculado, se concluye que incluso con las mejoras introducidas, el valor del F_{HF}^* obtenido sigue estando de alguna manera subestimado. Por ello se han analizado factores inherentes a la descarga que pudiesen contribuir a esta subestimación, analizándose la influencia de la calidad del *pinch* y de la desviación de la posición del plasma con respecto al eje del ánodo. De este análisis se concluye que ambos tienen una influencia en el daño generado por la descarga de plasma, por lo que se infiere que de alguna manera deben influir el factor de flujo calorífico (F_{HF}). Esta dependencia solo va a ser relevante en el caso de muestras sometidas a un número bajo de descargas, ya que si el número de descargas es elevado, las variaciones se van a ver, en cierto modo, enmascaradas por un proceso estadístico.

En resumen, los datos recogidos en esta tesis indican que el W nanoestructurado posee una resistencia mayor a irradiación con H en el rango de altas energías que el W convencional de grano grueso, lo que en principio hace más favorable su uso en futuros reactores ICF, aunque para probar su capacidad real como PFM en este tipo de reactores habría que hacer estudios bajo condiciones de irradiación más parecidas a las que acontecen en este tipo de reactores, prestando especial atención al comportamiento del He en los BGs y los efectos sinérgicos de H y He. En cuanto al estudio de las capacidades de los PFs para probar el comportamiento de los PFM en condiciones similares a las que acontecen en reactores de ICF en configuración de blanco directo, la conclusión final es que todavía son necesarias investigaciones de cara a tener un control exhaustivo de las condiciones de la irradiación que permitan relacionar de manera precisa las características de la irradiación con el daño producido en el material.

6.2 Trabajo futuro

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral, han surgido nuevas cuestiones de manera que se plantean nuevos trabajos que permiten completar la caracterización del W nanoestructurado como PFM y profundizar en las características de la irradiación generada en los PF:

Con respecto a la caracterización de W nanoestructurado como PFM

- Estudiar el comportamiento de las especies ligeras en el NW en un régimen de temperaturas superiores a las estudiadas en esta tesis. De este modo se podrá tener en cuenta el efecto de la aparición de vacantes de origen térmico, así como de la recombinación de vacantes con átomos autointersticiales en los bordes de grano.
- Estudiar los efectos sinérgicos de irradiaciones simultáneas del NW con iones de alta energía de H y He, tratando de similar en la medida de lo posible condiciones reales de operación esperadas en los PFM de los reactores de ICF en configuración de blanco directo, y en cualquier modo teniendo un control preciso de las condiciones de irradiación.
- Realizar ensayos de permeación gaseosa en recubrimientos de NW depositados sobre sustratos de Fe, que al tener una mayor difusividad que el Ni empleado en esta tesis, permitirán cuantificar la difusividad de los recubrimientos de NW mediante análisis del flujo transitorio o del tiempo de establecimiento del régimen permanente sin necesidad de hacer uso de valores de solubilidad procedentes de la literatura.
- Realizar nuevas campañas de irradiación de NW en modo pulsado haciendo uso de PFs operados con valores de F_{HF}^* en los que no se produzca la fusión de los recubrimientos y

sometiendo a las muestras a un número suficiente de descargas para enmascarar estadísticamente las variaciones existentes entre descargas.

- Refinar el modelo propuesto para la obtención del F_{HF}^* en el PF-400J, empleando distintos materiales para el ajuste de las áreas fundidas en función de la distancia ánodo-muestra.

.

7. Publicaciones, asistencias a congresos y otros trabajos

7.1 Estancias de investigación:

- Departamento de Plasmas Termonucleares (DPTN) de la Comisión Chilena de la Energía Nuclear (CCHEN), Santiago de Chile (Chile):
 - Estancia de investigación del 15 de septiembre de 2015 al 20 de diciembre de 2015.
 - Estancia de investigación 4 de julio de 2016 al 3 de agosto de 2016

Ambas estancias fueron financiadas por la “Cátedra Goded”.

Los experimentos llevados a cabo durante ambas estancias fueron financiados por:

- El Proyecto ACT-172101 del Programa de Investigación Asociativa de CONICYT, Chile
- El Contrato 20370 del Programa de Proyectos Coordinados del OIEA.

7.2 Contribuciones originales de la tesis

Las contribuciones originales de esta tesis que han sido publicadas y referenciadas se dividen en cuatro categorías:

7.2.1 Revistas ISI

1. N. Gordillo, M. Panizo-Laiz, E. Tejado, I. Fernández-Martínez, A. Rivera, J.Y. Pastor, C. Gómez de Castro, J. del Río, J.M. Perlado, R. Gonzalez-Arrabal: *Morphological and microstructural characterization of nanostructured pure α -phase W coatings on a wide thickness range*. Applied Surface Science 316 (2014) 1-8.
2. R. Gonzalez-Arrabal, M. Panizo-Laiz, N. Gordillo, E. Tejado, F. Munnik, A. Rivera, J.M. Perlado. *Hydrogen accumulation in nanostructured as compared to the coarse-grained tungsten*. Journal of Nuclear Materials 453 (2014) 287–295.
3. C. González, M. Panizo-Laiz, N. Gordillo, C.L. Guerrero, E. Tejado, F. Munnik, P. Piaggi, E. Bringa, R. Iglesias, J.M. Perlado, R. González-Arrabal. *H trapping and mobility in nanostructured tungsten grain boundaries: a combined experimental and theoretical approach*. Nuclear Fusion 55 (2015) 113009 (9pp).

4. P.M. Piaggi, E.M. Bringa, R.C. Pasianot, N. Gordillo, M. Panizo-Laiz, J. del Río, C. Gómez de Castro, R. Gonzalez-Arrabal. *Hydrogen diffusion and trapping in nanocrystalline tungsten*. Journal of Nuclear Materials 458 (2015) 233–239.
5. N. Gordillo, C. Gómez de Castro, E. Tejado, J.Y. Pastor, G. Balabanian, M. Panizo-Laiz, R. Gonzalez-Arrabal, J.M. Perlado, J. del Río. *On the thermal stability of the nanostructured tungsten coatings*. Surface & Coatings Technology 325 (2017) 588–593.
6. G. Valles, M. Panizo-Laiz, C. González, I. Martín-Bragado, R. González-Arrabal, N. Gordillo, R. Iglesias, C.L. Guerrero, J.M. Perlado, A. Rivera. *Influence of grain boundaries on the radiation-induced defects and hydrogen in nanostructured and coarse-grained tungsten*. Acta Materialia 122 (2017) 277–286.
7. M. Panizo-Laiz, P. Díaz-Rodríguez, A. Rivera, G. Valles, I. Martín-Bragado, J.M. Perlado, F. Munnik, R. González-Arrabal. *Experimental and computational studies of the influence of grain boundaries and temperature on the radiation-induced damage and hydrogen behavior in tungsten*. Nuclear Fusion 59 (2019) 086055 (12pp).

7.2.2 Capítulos de libro

1. Raquel González Arrabal; Miguel Panizo Laiz; Antonio Rivera; Pablo Díaz Rodríguez; Cesar Gonzalez; Gonzalo Valles; Roberto Iglesias; Eduardo M. Bringa; Frans Munnik; Jose Manuel Perlado. *Experimental and multiscale computer simulation studies of the influence of grain boundaries on radiation-induced damage and on hydrogen behaviour in tungsten*. Libro de resúmenes extendidos del 18º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2018. pp. 482 - 484. Comisión Nacional de Energía Atómica - CNEA, 2018. ISBN 978-987-1323-62-3

7.2.3 Informes científico-técnicos

1. R. Gonzalez-Arrabal; A. Rivera; O. Peña-Rodríguez; M. Panizo-Laiz; P. Diaz-Rodriguez; A. Fierro; J. M. Perlado. *Irradiation, characterization, and modelling of new advanced materials for inertial fusion energy. Pathways to Energy from Inertial Fusion: Structural Materials for Inertial Fusion Facilities*. IAEA-TECDOC-1911, pp. 105 - 120. International Atomic Energy Agency., 2020. ISBN 978-92-0-107720-2.

7.2.4 Revistas del sector empresarial

1. J. Manuel Perlado, M. Cotelo, E. del Río, R. González-Arrabal, F. Ogando, E. Oliva, O. Peña-Rodríguez, A. Rivera, J. Sanz, P. Sauvan, F. Sordo, P. Velarde, E. V. Fernández-Tello, J. Moreno, P. Martínez, P. Díaz-Núñez, P. Díaz-Rodríguez, A. Fierro, J. A. Santiago, M. Panizo-Laiz, E. Mínguez. *La fusión nuclear por confinamiento inercial y la investigación en el Instituto de Fusión Nuclear*. Nuclear España, Mayo 2019, 28-31.

7.3 Otras publicaciones derivadas de temas relacionados y publicadas en revistas ISI:

1. Gonzalez-Arrabal, R.; Panizo-Laiz, M.; Fujita, K.; Mima, K.; Yamazaki, A.; Kamiya, T.; Orikasa, Y.; Uchimoto, Y.; Sawada, H.; Okuda, C.; Kato, Y.; Perlado, J. M. *Meso-scale characterization of lithium distribution in lithium-ion batteries using ion beam analysis techniques*. Journal of Power Sources 299 (2015) 587-595.
2. Hernandez, T.; Sanchez, F. J.; Di Fonzo, F.; Vanazzi, M.; Panizo, M.; Gonzalez-Arrabal, R. *Corrosion protective action of different coatings for the helium cooled pebble bed breeder concept*. Journal of Nuclear Materials 516 (2019) 160-168.
3. Milagrosa González Fernández de Castro; Yolanda Martín Álvarez; Juan José Moreno-Labela; Miguel Panizo-Laiz; Benito del Río. *Color-Metallographic Characterization of Alloyed White Cast Irons Ni-Hard Type*. Metals 2020, 10(6), 728.

7.4 Congresos

7.4.1 Asistencia con contribución

1. *Trends in Nanotechnology International Conference 2012*: Madrid, Septiembre de 2012. PRESENTACIÓN EN PÓSTER.
2. *11th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT 11)*: Barcelona, Septiembre de 2013. PRESENTACIÓN EN PÓSTER
3. *16th International Conference on Emerging Nuclear Energy Systems (ICENES)* Madrid, Mayo de 2013. PRESENTACION ORAL
4. *11th Nanospain Conference (Nanospain2014)*: Madrid, Marzo de 2014. PRESENTACIÓN EN PÓSTER
5. *European Materials Research Society Spring Meeting 2014 (E-MRS 2014)*: Lille, Mayo de 2014. PRESENTACIÓN ORAL.
6. *SPIE Optics+Optoelectronics 2015*: Praga, Abril de 2015. PRESENTACIÓN ORAL
7. *15th International Conference on Plasma Facing Materials & Components for Fusion Applications (PFMC15)*. Aix en Provence, Mayo de 2015. PRESENTACIÓN EN PÓSTER
8. *XV Congreso Nacional de Materiales. I Iberian Meeting on Materials Science (CNMAT 2018)*. Salamanca, Julio de 2018. PRESENTACIÓN ORAL

7.4.2 Menciones especiales

1. La presentación oral realizada en el *16th International Conference on Emerging Nuclear Energy Systems*, fue galardonada con el premio a la **mejor presentación oral** en la categoría de estudiantes de doctorado.
2. La presentación en póster realizada en el *European Materials Research Society Spring Meeting 2014*, fue galardonada con el premio al **mejor póster** en la categoría de estudiantes de doctorado.

7.5 Seminarios impartidos

1. *Development of nanostructured tungsten for plasma facing materials applications in nuclear fusion reactors*. Ciclo de Seminarios del Departamento de Plasmas Termonucleares (DPTN) de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN). 19 de julio de 2016. Santiago de Chile
2. *Desarrollo de tungsteno nanoestructurado para aplicaciones en reactores de fusión nuclear*. Seminario impartido a los estudiantes de 4º y 5º curso de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile. 29 de julio de 2016. Santiago de Chile

7.6 Asistencia a cursos

1. *Application of Electronics in Plasma Physics*, Erasmus Intensive Programme APPEPLA 2012, Rethymno, Creta (Grecia), 16 de julio-27 de julio de 2012.
2. *Curso de programación aplicada sobre C/C++*, ETSII-UPM, Madrid, 25 de septiembre-9 de octubre de 2012.

8. Bibliografía

1. Dobran F. Fusion energy conversion in magnetically confined plasma reactors. *Prog Nucl Energy*. septiembre de 2012;60:89-116.
2. The ITER project - IEEE Journals & Magazine [Internet]. [citado 4 de agosto de 2020]. Disponible en: <https://ieeexplore.ieee.org/document/650895>
3. Rebut P-H. ITER: the first experimental fusion reactor. *Fusion Eng Des*. 1 de mayo de 1995;30(1):85-118.
4. Lister JB, Duval BP, Llobet X. The ITER Project and its Data Handling Requirements. :5.
5. Edwards MJ, Patel PK, Lindl JD, Atherton LJ, Glenzer SH, Haan SW, et al. Progress towards ignition on the National Ignition Facility. *Phys Plasmas*. julio de 2013;20(7):070501.
6. Di Nicola JM, Bond T, Bowers M, Chang L, Hermann M, House R, et al. The national ignition facility: laser performance status and performance quad results at elevated energy. *Nucl Fusion*. 1 de marzo de 2019;59(3):032004.
7. Miquel J-L, Lion C, Vivini P. The Laser Mega-Joule : LMJ & PETAL status and Program Overview. *J Phys*. 2013;7.
8. 8th International Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications (IFSA 2013). *J Phys Conf Ser*. marzo de 2016;688:011001.
9. Federici G, Biel W, Gilbert MR, Kemp R, Taylor N, Wenninger R. European DEMO design strategy and consequences for materials. *Nucl Fusion*. 1 de septiembre de 2017;57(9):092002.
10. Tobita K, Nishio S, Enoda M, Kawashima H, Kurita G, Tanigawa H, et al. Compact DEMO, SlimCS: design progress and issues. *Nucl Fusion*. julio de 2009;49(7):075029.
11. Kolbasov BN, Belyakov VA, Bondarchuk EN, Borisov AA, Kirillov IR, Leonov VM, et al. Russian concept for a DEMO-S demonstration fusion power reactor. *Fusion Eng Des*. diciembre de 2008;83(7-9):870-6.
12. Kim K, Kim HC, Oh S, Lee YS, Yeom JH, Im K, et al. A preliminary conceptual design study for Korean fusion DEMO reactor. *Fusion Eng Des*. octubre de 2013;88(6-8):488-91.
13. Wan Y, Li J, Liu Y, Wang X, Chan V, Chen C, et al. Overview of the present progress and activities on the CFETR. *Nucl Fusion*. 1 de octubre de 2017;57(10):102009.
14. Anklam TM, Dunne M, Meier WR, Powers S, Simon AJ. LIFE: The Case for Early Commercialization of Fusion Energy. *Fusion Sci Technol*. julio de 2011;60(1):66-71.
15. Dunne M, Moses EI, Amendt P, Anklam T, Bayramian A, Bliss E, et al. Timely Delivery of Laser Inertial Fusion Energy (LIFE). *Fusion Sci Technol*. julio de 2011;60(1):19-27.
16. Bayramian A, Aceves S, Anklam T, Baker K, Bliss E, Boley C, et al. Compact, Efficient Laser Systems Required for Laser Inertial Fusion Energy. *Fusion Sci Technol*. julio de 2011;60(1):28-48.
17. Latkowski JF, Abbott RP, Aceves S, Anklam T, Cook AW, DeMuth J, et al. Chamber Design for the Laser Inertial Fusion Energy (LIFE) Engine. *Fusion Sci Technol*. julio de 2011;60(1):54-60.
18. Kline JL, Batha SH, Benedetti LR, Bennett D, Bhandarkar S, Hopkins LFB, et al. Progress of indirect drive inertial confinement fusion in the United States. *Nucl Fusion*. 1 de noviembre de 2019;59(11):112018.
19. Le Garrec B, Novaro M, Tyldesley M, Juarez R, Sanz J, Perlado M, et al. HiPER laser reference design. En 2011 [citado 14 de octubre de 2013]. p. 80801V-80801V - 9. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1117/12.891244>

20. Perlado JM, Sanz J, Alvarez J, Cereceda D, Cuesta S, Courtin S, et al. IFE plant technology overview and contribution to HiPER proposal. En 2011 [citado 14 de octubre de 2013]. p. 80801Z-80801Z - 10. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1117/12.891266>
21. Le Garrec B, Atzeni S, Batani D, Gizzi L, Ribeyre X, Schurtz G, et al. HiPER laser: from capsule design to the laser reference design. En: SPIE Proceedings [Internet]. 2011 [citado 24 de enero de 2013]. p. 79160F-79160F. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1117/12.879716>
22. Rus B, Edwards C, Tyldesley M, Griffiths M, Le Garrec B, Perlado M, et al. Repetition rate target and fusion chamber systems for HiPER. En: Hein J, Silva LO, Korn G, Gizzi LA, Edwards C, editores. Prague, Czech Republic; 2011 [citado 4 de agosto de 2020]. p. 808020. Disponible en: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.891254>
23. Alvarez J, Garoz D, Gonzalez-Arrabal R, Rivera A, Perlado M. The role of spatial and temporal radiation deposition in inertial fusion chambers: the case of HiPER. Nucl Fusion. 1 de mayo de 2011;51(5):053019.
24. Alvarez J, Gonzalez-Arrabal R, Rivera A, Del Rio E, Garoz D, Hodgson ER, et al. Potential common radiation problems for components and diagnostics in future magnetic and inertial confinement fusion devices. Fusion Eng Des. octubre de 2011;86(9-11):1762-5.
25. Maisonnier D, Campbell D, Cook I, Di Pace L, Giancarli L, Hayward J, et al. Power plant conceptual studies in Europe. Nucl Fusion. noviembre de 2007;47(11):1524-32.
26. Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds | Erik Lassner | Springer [Internet]. [citado 6 de agosto de 2020]. Disponible en: <https://www.springer.com/gp/book/9780306450532>
27. Giannattasio A, Yao Z, Tarleton E, Roberts SG. Brittle–ductile transitions in polycrystalline tungsten. Philos Mag. 28 de octubre de 2010;90(30):3947-59.
28. Cereceda D, Diehl M, Roters F, Raabe D, Perlado JM, Marian J. Unraveling the temperature dependence of the yield strength in single-crystal tungsten using atomistically-informed crystal plasticity calculations. Int J Plast. marzo de 2016;78:242-65.
29. Igitkhanov Y, Bazylev B, Landman I, Fetzer R. Design Strategy for the PFC in DEMO Reactor. :62.
30. Suslova A, El-Atwani O, Sagapuram D, Harilal SS, Hassanein A. Recrystallization and grain growth induced by ELMS-like transient heat loads in deformed tungsten samples. Sci Rep. mayo de 2015;4(1):6845.
31. Loewenhoff Th, Linke J, Pintsuk G, Thomser C. Tungsten and CFC degradation under combined high cycle transient and steady state heat loads. Fusion Eng Des. agosto de 2012;87(7–8):1201-5.
32. Gao L, Manhard A, Jacob W, von Toussaint U, Balden M, Schmid K. High-flux hydrogen irradiation-induced cracking of tungsten reproduced by low-flux plasma exposure. Nucl Fusion. 1 de mayo de 2019;59(5):056023.
33. Uchida Y, Takaoka Y, Saito S, Saito N, Suzuki T, Takahashi K, et al. Blister Formation on Tungsten Irradiated by 4 MeV Helium Ion Beam in Ordinary Temperature. Plasma Fusion Res. 10 de julio de 2018;13(0):1205084-1205084.
34. Ye MY, Kanehara H, Fukuta S, Ohno N, Takamura S. Blister formation on tungsten surface under low energy and high flux hydrogen plasma irradiation in NAGDIS-I. J Nucl Mater. marzo de 2003;313-316:72-6.
35. Ueda Y, Funabiki T, Shimada T, Fukumoto K, Kurishita H, Nishikawa M. Hydrogen blister formation and cracking behavior for various tungsten materials. J Nucl Mater. 1 de marzo de 2005;337–339:1010-4.
36. Thompson M. Helium Nano-bubble Formation in Tungsten: Measurement with Grazing-Incidence Small Angle X-ray Scattering [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2018 [citado 6 de agosto de 2020]. (Springer Theses). Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-96011-1>

-
37. HiPER Preparatory Phase Study. Final Report [Internet]. 2013. Disponible en: http://www.hiper-laser.org/Resources/HiPER_Preparatory_Phase_Completion_Report.pdf
 38. Garoz D, Páramo AR, Rivera A, Perlado JM, González-Arrabal R. Modelling the thermomechanical behaviour of the tungsten first wall in HiPER laser fusion scenarios. *Nucl Fusion*. 1 de diciembre de 2016;56(12):126014.
 39. Linke J, Escourbiac F, Mazul IV, Nygren R, Rödiger M, Schlosser J, et al. High heat flux testing of plasma facing materials and components – Status and perspectives for ITER related activities. *J Nucl Mater*. 1 de agosto de 2007;367-370:1422-31.
 40. Renk TJ, Provencio PP, Tanaka TJ, Blanchard JP, Martin CJ, Knowles TR. Survivability of First-Wall Materials in Fusion Devices: An Experimental Study of Material Exposure to Pulsed Energetic Ions. *Fusion Sci Technol*. enero de 2012;61(1):57-80.
 41. Uytdenhouten I, Decréton M, Hirai T, Linke J, Pintsuk G, Van Oost G. Influence of recrystallization on thermal shock resistance of various tungsten grades. *J Nucl Mater*. junio de 2007;363-365:1099-103.
 42. Gonzalez-Arrabal R, Rivera A, Perlado JM. Limitations for tungsten as plasma facing material in the diverse scenarios of the European inertial confinement fusion facility HiPER: Current status and new approaches. *Matter Radiat Extrem*. 13 de agosto de 2020;5(5):055201.
 43. Renk TJ, Provencio P, Prasad S, Shlapakowski A, Petrov A, Yatsui K, et al. Materials modification using intense ion beams. *Proc IEEE*. 1 de agosto de 2004;92:1057-81.
 44. Dutta NJ, Buzarbaruah N, Mohanty SR. Damage studies on tungsten due to helium ion irradiation. *J Nucl Mater*. septiembre de 2014;452(1-3):51-6.
 45. Gilliam SB, Gidcumb SM, Parikh NR, Forsythe DG, Patnaik BK, Hunn JD, et al. Retention and surface blistering of helium irradiated tungsten as a first wall material. *J Nucl Mater*. diciembre de 2005;347(3):289-97.
 46. Zenobia SJ, Radel RF, Cipiti BB, Kulcinski GL. High temperature surface effects of He⁺ implantation in ICF fusion first wall materials. *J Nucl Mater*. mayo de 2009;389(2):213-20.
 47. Zenobia SJ, Garrison LM, Kulcinski GL. The response of polycrystalline tungsten to 30 keV helium ion implantation at normal incidence and high temperatures. *J Nucl Mater*. junio de 2012;425(1–3):83-92.
 48. Becquart CS, Domain C. A density functional theory assessment of the clustering behaviour of He and H in tungsten. *J Nucl Mater*. abril de 2009;386-388:109-11.
 49. Zhou H-B, Liu Y-L, Jin S, Zhang Y, Luo G-N, Lu G-H. Towards suppressing H blistering by investigating the physical origin of the H–He interaction in W. *Nucl Fusion*. 1 de noviembre de 2010;50(11):115010.
 50. Juslin N, Wirth BD. Molecular dynamics simulation of the effect of sub-surface helium bubbles on hydrogen retention in tungsten. *J Nucl Mater* [Internet]. [citado 21 de mayo de 2013]; Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002231151300278X>
 51. Cusentino MA. Discovering Key Unknowns for Tungsten-Hydrogen-Helium Plasma Material Interactions Using Molecular Dynamics. University of Tennessee; 2018.
 52. Tokitani M, Miyamoto M, Koga D, Tokunaga K, Fujiwara T, Yoshida N, et al. Microscopic and macroscopic damage in metals exposed to LHD divertor plasmas. *J Nucl Mater*. marzo de 2005;337-339:937-41.
 53. Andrievski R, Khatchoyan A. *Nanomaterials in Extreme Environments* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2016 [citado 11 de septiembre de 2020]. (Springer Series in Materials Science; vol. 230). Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-25331-2>
 54. Beyerlein IJ, Caro A, Demkowicz MJ, Mara NA, Misra A, Uberuaga BP. Radiation damage tolerant nanomaterials. *Mater Today*. 1 de noviembre de 2013;16(11):443-9.
-

55. Bai X-M, Uberuaga BP. The Influence of Grain Boundaries on Radiation-Induced Point Defect Production in Materials: A Review of Atomistic Studies. *JOM*. 1 de marzo de 2013;65(3):360-73.
56. G. Ackland. Controlling Radiation Damage | *Science*. *Science*. 2010;26:1587-8.
57. Beyerlein IJ, Caro A, Demkowicz MJ, Mara NA, Misra A, Uberuaga BP. Radiation damage tolerant nanomaterials. *Mater Today*. noviembre de 2013;16(11):443-9.
58. González C, Cerdeira MA, Palacios SL, Iglesias R. Reduction of the repulsive interaction as origin of helium trapping inside a monovacancy in BCC metals. *J Mater Sci*. 1 de mayo de 2015;50(10):3727-39.
59. Gullickson RL, Sahlin HL. Measurements of high-energy deuterons in the plasma-focus device. *J Appl Phys*. marzo de 1978;49(3):1099-105.
60. Rawat RS. Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology. *J Phys Conf Ser*. 24 de marzo de 2015;591:012021.
61. Besozzi E, Maffini A, Dellasega D, Russo V, Facibeni A, Pazzaglia A, et al. Nanosecond laser pulses for mimicking thermal effects on nanostructured tungsten-based materials. *Nucl Fusion*. 1 de marzo de 2018;58(3):036019.
62. Väli B, Laas T, Paju J, Shirokova V, Paduch M, Gribkov VA, et al. The experimental and theoretical investigations of damage development and distribution in double-forged tungsten under plasma irradiation-initiated extreme heat loads. *Nukleonika*. 1 de junio de 2016;61(2):169-77.
63. Inestrosa-Izurrieta MJ, Ramos-Moore E, Soto L. Morphological and structural effects on tungsten targets produced by fusion plasma pulses from a table top plasma focus. *Nucl Fusion*. 1 de septiembre de 2015;55(9):093011.
64. Jakubowski L, Sadowski M, Zebrowski J. Measurements of charged particle beams from plasma focus discharges. *Nucl Fusion*. junio de 2001;41(6):755-759.
65. Ojeda Sahagún JL. Métodos de microscopía electrónica de barrido en biología. 1.^a ed. Editorial Universidad de Cantabria; 1997. 268 p.
66. Inkson BJ. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. En: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* [Internet]. Elsevier; 2016 [citado 14 de septiembre de 2020]. p. 17-43. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978008100040300002X>
67. VDI-Verlag, Dusseldorf. Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198. 1991.
68. ASTM International West Conshohocken, PA, 2011. ASTM Standard C1624, 2005 (2010), "Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramics by Quantitative Single Point Scratch Testing". 2010;
69. Perry AJ. Scratch adhesion testing of hard coatings. *Thin Solid Films*. 16 de septiembre de 1983;107(2):167-80.
70. Steinmann PA, Hintermann HE. Adhesion of TiC and Ti(C,N) coatings on steel. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films*. noviembre de 1985;3(6):2394-400.
71. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films*. noviembre de 1986;4(6):3007-14.
72. Hintermann HE. Adhesion, friction and wear of thin hard coatings. *Wear*. diciembre de 1984;100(1-3):381-97.
73. Bull SJ, Rickerby DS. New developments in the modelling of the hardness and scratch adhesion of thin films. *Surf Coat Technol*. noviembre de 1990;42(2):149-64.

74. Tesmer JR, Nastasi MA. Handbook of modern ion beam materials analysis. Materials Research Society; 1995. 708 p.
75. Mayer M. Rutherford backscattering spectrometry (RBS). Garch Acad Press EURATOM Assoc [Internet]. 2003 [citado 12 de septiembre de 2013]; Disponible en: http://www.nuclear.lu.se/fileadmin/nuclear/Undervisning/TillSubFys/RBS-Mayer_1.pdf
76. Mayer M. Nuclear Reaction Analysis (NRA). [citado 12 de septiembre de 2013]; Disponible en: http://users.ictp.it/~pub_off/lectures/Ins022/Mayer_2/Mayer_2.pdf
77. Vizelethy G. Chapter 6: Nuclear reaction analysis: Particle-particle reactions. En: Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. Yongquang Wang, Michael Nastasi. Pittsburgh; 1995.
78. Chernov IP, Mamontov AP, Tjurin YI, Cherdantsev YP. Hydrogen migration in stainless steel and alloys stimulated by ionizing radiation. J Nucl Mater. 1 de octubre de 1996;233–237, Part 2:1118–22.
79. Chernov IP, Tyurin YuI, Cherdantzev YuP, Kröning M, Baumbach H. Hydrogen migration and release in metals and alloys at heating and radiation effects. Int J Hydrog Energy. abril de 1999;24(4):359–62.
80. Gupta CK. Chemical metallurgy: principles and practice. Weinheim, Germany ; [Cambridge]: Wiley-VCH; 2003. 811 p.
81. Ebisuzaki Y, Kass WJ, O’Keeffe M. Isotope Effects in the Diffusion and Solubility of Hydrogen in Nickel. J Chem Phys. 15 de febrero de 1967;46(4):1373–8.
82. Shiraishi T, Nishikawa M, Fukumatsu T. Permeation of multi-component hydrogen isotopes through nickel. J Nucl Mater. abril de 1998;254(2-3):205–14.
83. Noh SJ, Lee SK, Kim HS, Yun S-H, Joo HG. Deuterium permeation and isotope effects in nickel in an elevated temperature range of 450–850 °C. Int J Hydrog Energy. agosto de 2014;39(24):12789–94.
84. Kano M, Kagawa N, Koike S, Furuya K, Suzuki T. Superdiffusion of hydrogen in vanadium measured by the permeation method. Acta Metall. junio de 1988;36(6):1553–62.
85. Tanabe T, Sawada K, Imoto S. Hydrogen Diffusion and Permeation through Duplex Membrane of Cu–Ni and Cu–Fe. Trans Jpn Inst Met. 1986;27(5):321–7.
86. Mézin A, Lepage J, Abel PB. An analytical solution for non-steady-state diffusion through thin films. Thin Solid Films. enero de 1996;272(1):124–31.
87. Zajec B. Hydrogen permeation barrier – Recognition of defective barrier film from transient permeation rate. Int J Hydrog Energy. junio de 2011;36(12):7353–61.
88. Filippov NV, Filippova TI, Vinogradov VP. DENSE HIGH-TEMPERATURE PLASMA IN A NON-CYLINDRICAL Z-PINCH COMPRESSION. Nucl Fusion Suppl [Internet]. 1 de enero de 1962 [citado 23 de octubre de 2018]; Disponible en: <https://www.osti.gov/biblio/4731683>
89. Mather JW. Investigation of the High-Energy Acceleration Mode in the Coaxial Gun. Phys Fluids. 1964;7(11):S28.
90. Soto L. New trends and future perspectives on plasma focus research. Plasma Phys Control Fusion. 1 de mayo de 2005;47(5A):A361–81.
91. Soto L, Pavez C, Tarifeño A, Moreno J, Veloso F. Studies on scalability and scaling laws for the plasma focus: similarities and differences in devices from 1 MJ to 0.1 J. Plasma Sources Sci Technol. 1 de octubre de 2010;19(5):055017.
92. Lee S, Tou TY, Moo SP, Eissa MA, Gholap AV, Kwek KH, et al. A simple facility for the teaching of plasma dynamics and plasma nuclear fusion. Am J Phys. enero de 1988;56(1):62–8.

93. Zakaullah M, Alamgir K, Shafiq M, Hassan SM, Sharif M, Hussain S, et al. Characteristics of x-rays from a plasma focus operated with neon gas. *Plasma Sources Sci Technol*. 1 de noviembre de 2002;11(4):377-82.
94. Szydlowski A, Scholz M, Karpinski L, Sadowski MJ, Tomaszewski K, Paduch M. Neutron and fast ion emission from PF-1000 facility equipped with new large electrodes. En 2001. p. S61-4.
95. Soto L, Pavez C, Moreno J, Inestrosa-Izurieta MJ, Veloso F, Gutiérrez G, et al. Characterization of the axial plasma shock in a table top plasma focus after the pinch and its possible application to testing materials for fusion reactors. *Phys Plasmas*. diciembre de 2014;21(12):122703.
96. Pavez C, Pedreros J, Tarifeño-Saldivia A, Soto L. Observation of plasma jets in a table top plasma focus discharge. *Phys Plasmas*. abril de 2015;22(4):040705.
97. Grillon G, Balcou Ph, Chambaret J-P, Hulin D, Martino J, Moustazis S, et al. Deuterium-Deuterium Fusion Dynamics in Low-Density Molecular-Cluster Jets Irradiated by Intense Ultrafast Laser Pulses. *Phys Rev Lett*. 23 de julio de 2002;89(6):065005.
98. Lang RF, Pienaar J, Hogenbirk E, Masson D, Nolte R, Zimbal A, et al. Characterization of a deuterium–deuterium plasma fusion neutron generator. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect Accel Spectrometers Detect Assoc Equip*. enero de 2018;879:31-8.
99. Soto L, Esaulov A, Moreno J, Silva P, Sylvester G, Zambra M, et al. Transient electrical discharges in small devices. *Phys Plasmas*. 20 de abril de 2001;8(5):2572-8.
100. Silva P, Soto L, Moreno J, Sylvester G, Zambra M, Altamirano L, et al. A plasma focus driven by a capacitor bank of tens of joules. *Rev Sci Instrum*. 21 de junio de 2002;73(7):2583-7.
101. Moreno J, Silva P, Soto L. Optical observations of the plasma motion in a fast plasma focus operating at 50 J. *Plasma Sources Sci Technol*. diciembre de 2002;12(1):39–45.
102. Silva P, Moreno J, Soto L, Birstein L, Mayer RE, Kies W. Neutron emission from a fast plasma focus of 400 Joules. *Appl Phys Lett*. 15 de octubre de 2003;83(16):3269-71.
103. Silva P, Soto L, Kies W, Moreno J. Pinch evidence in a fast and small plasma focus of only tens of joules. *Plasma Sources Sci Technol*. mayo de 2004;13(2):329–332.
104. Soto L, Silva P, Moreno J, Zambra M, Kies W, Mayer RE, et al. Demonstration of neutron production in a table-top pinch plasma focus device operating at only tens of joules. *J Phys Appl Phys*. octubre de 2008;41(20):205215.
105. Pavez C, Soto L. Scaling and stabilization due to the large ion Larmor radius (LLR) effects in plasma focus devices. *Phys Scr*. 1 de octubre de 2008;2008(T131):014030.
106. Guterl J, Smirnov RD, Krashennnikov SI, Zibrov M, Pisarev AA. Theoretical analysis of deuterium retention in tungsten plasma-facing components induced by various traps via thermal desorption spectroscopy. *Nucl Fusion*. agosto de 2015;55(9):093017.
107. Timoshenko SP, Woinowsky-Krieger S, Medina Salanova FJ. *Teoría de placas y láminas*. 1ª. Urmo, S.A. de Ediciones; 1970.
108. Kerr GL, Cox DC, Stolojan V, Silva SRP. Characterisation of electron-beam deposited tungsten interconnects. *J Phys Conf Ser*. 1 de agosto de 2008;126:012073.
109. Vladiou R, Ciupina V, Lungu CP, Bursikova V, Musa G. Thermoionic vacuum arc (TVA) deposited tungsten thin film characterization. *J Optoelectron Adv Mater*. 2006;8(1):71-3.
110. Bailini A, Di Fonzo F, Fusi M, Casari CS, Bassi AL, Russo V, et al. Pulsed laser deposition of tungsten and tungsten oxide thin films with tailored structure at the nano- and mesoscale. *Appl Surf Sci*. 31 de julio de 2007;253(19):8130-5.

111. Bloch J, Heiblum M, Komem Y. Growth of molybdenum and tungsten on GaAs in a molecular beam epitaxy system. *Appl Phys Lett*. 1985;46(11):1092-4.
112. Wei Q, Jiao T, Ramesh KT, Ma E, Kecskes LJ, Magness L, et al. Mechanical behavior and dynamic failure of high-strength ultrafine grained tungsten under uniaxial compression. *Acta Mater*. enero de 2006;54(1):77-87.
113. Bensaoula A. Direct-current-magnetron deposition of molybdenum and tungsten with rf-substrate bias. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films*. 1984;2(2):389.
114. Maier H, Luthin J, Balden M, Linke J, Koch F, Bolt H. Properties of tungsten coatings deposited onto fine grain graphite by different methods. *Surf Coat Technol*. 1 de julio de 2001;142-144:733-7.
115. Windt DL. Low-stress W/Cr films for SCALPEL® mask scattering layers. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct*. 1999;17(4):1385.
116. Karabacak T, Picu CR, Senkevich J, Wang G-C, Lu T-M. Stress reduction in tungsten films using nanostructured compliant layers. *J Appl Phys*. 2004;96(10):5740–5746.
117. Karabacak T, Senkevich JayJ, Wang G-C, Lu T-M. Stress reduction in sputter deposited films using nanostructured compliant layers by high working-gas pressures. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films*. julio de 2005;23(4):986-90.
118. Thornton JA, Hoffman DW. Internal stresses in titanium, nickel, molybdenum, and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering. *J Vac Sci Technol*. 4 de junio de 1998;14(1):164.
119. Thornton JA, Hoffman DW. Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films*. 1 de abril de 1989;171(1):5-31.
120. Thornton JA. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. *J Vac Sci Technol*. julio de 1975;12(4):830.
121. Khedir KR, Kannarpady GK, Ishihara H, Woo J, Ryerson C, Biris AS. Morphology control of tungsten nanorods grown by glancing angle RF magnetron sputtering under variable argon pressure and flow rate. *Phys Lett A*. septiembre de 2010;374(43):4430-7.
122. Ackland G. Controlling Radiation Damage. *Science*. 26 de marzo de 2010;327(5973):1587-8.
123. OKeefe MJ, Grant JT. Phase transformation of sputter deposited tungsten thin films with A-15 structure. *J Appl Phys*. 15 de junio de 1996;79(12):9134-41.
124. Girault B, Eyidi D, Goudeau P, Sauvage T, Guerin P, Bourhis EL, et al. Controlled nanostructuring of polycrystalline tungsten thin films. *J Appl Phys*. 7 de mayo de 2013;113(17):174310.
125. Shen YG, Mai YW. Structure and properties of stacking faulted A15 tungsten thin films. *J Mater Sci*. 2001;36(1):93–98.
126. Vink TJ, Walrave W, Daams JLC, Dirks AG, Somers MAJ, van den Aker KJA. Stress, strain, and microstructure in thin tungsten films deposited by dc magnetron sputtering. *J Appl Phys*. 1993;74(2):988-95.
127. McMurdie HF, Morris MC, Evans EH, Paretzkin B, Wong-Ng W, Hubbard CR. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship. *Powder Diffr*. septiembre de 1986;1(3):265-75.
128. Noyan IC, Shaw TM, Goldsmith CC. Inhomogeneous strain states in sputter deposited tungsten thin films. *J Appl Phys*. noviembre de 1997;82(9):4300-2.
129. Lassner E. Tungsten : properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds /. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers,; c1999.

130. Ely T, Predecki PK, Noyan IC. Residual Stress Gradients in a Tungsten Film by Grazing-Incidence XRD. 1999;13.
131. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res.* junio de 1992;7(6):1564-83.
132. Eroglu S, Ekren H, Baykara T. SURFACE HARDENING OF TUNGSTEN HEAVY ALLOYS. 38(1):6.
133. Sun HL, Song ZX, Guo DG, Ma F, Xu KW. Microstructure and Mechanical Properties of Nanocrystalline Tungsten Thin Films. *J Mater Sci Technol.* enero de 2010;26(1):87-92.
134. Takadom J, Bennani HH. Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films. *Surf Coat Technol.* 25 de noviembre de 1997;96(2):272-82.
135. Steinmann PA, Tardy Y, Hintermann HE. Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. *Thin Solid Films.* 12 de noviembre de 1987;154(1):333-49.
136. Subramaniana C, Strafforda KN. Influence of substrate roughness on the scratch adhesion of titanium nitride coatings. :7.
137. Bouzakis K-D, Michailidis N, Hadjiyiannis S, Efstathiou K, Pavlidou E, Erkens G, et al. Improvement of PVD coated inserts cutting performance, through appropriate mechanical treatments of substrate and coating surface. *Surf Coat Technol.* septiembre de 2001;146-147:443-50.
138. Ravi N, Markandeya R, Joshi SV. Effect of substrate roughness on adhesion and tribological properties of nc-TiAlN/a-Si₃N₄ nanocomposite coatings deposited by cathodic arc PVD process. *Surf Eng.* 2 de enero de 2017;33(1):7-19.
139. BS EN 1071-3:2005 - Advanced technical ceramics. Methods of test for ceramic coatings. Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test [Internet]. 2006. Disponible en: <http://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=000000000030078580>
140. Bull SJ. Failure modes in scratch adhesion testing. *Surf Coat Technol.* enero de 1991;50(1):25-32.
141. Burnett PJ, Rickerby DS. The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin Solid Films.* 1987;154(1-2):403-416.
142. Tokunaga K, Baldwin MJ, Doerner RP, Noda N, Kubota Y, Yoshida N, et al. Blister formation and deuterium retention on tungsten exposed to low energy and high flux deuterium plasma. *J Nucl Mater.* 1 de marzo de 2005;337-339:887-91.
143. El-Atwani O, Nathaniel JE, Leff AC, Muntifering BR, Baldwin JK, Hattar K, et al. The role of grain size in He bubble formation: Implications for swelling resistance. *J Nucl Mater.* febrero de 2017;484:236-44.
144. El-Atwani O, Gonderman S, Efe M, De Temmerman G, Morgan T, Bystrov K, et al. Ultrafine tungsten as a plasma-facing component in fusion devices: effect of high flux, high fluence low energy helium irradiation. *Nucl Fusion.* 1 de agosto de 2014;54(8):083013.
145. Martínez E, Uberuaga BP, Wirth BD. Atomistic modeling of helium segregation to grain boundaries in tungsten and its effect on de-cohesion. *Nucl Fusion.* 1 de agosto de 2017;57(8):086044.
146. Rivera A, Valles G, Caturla MJ, Martin-Bragado I. Effect of ion flux on helium retention in helium-irradiated tungsten. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B Beam Interact Mater At.* 15 de mayo de 2013;303:81-3.
147. Terentyev D, Dubinko V, Bakaev A, Zayachuk Y, Renterghem WV, Grigorev P. Dislocations mediate hydrogen retention in tungsten. *Nucl Fusion.* 1 de abril de 2014;54(4):042004.

148. Wang W, Roth J, Lindig S, Wu CH. Blister formation of tungsten due to ion bombardment. *J Nucl Mater.* noviembre de 2001;299(2):124-31.
149. Tokunaga K, Doerner RP, Seraydarian R, Noda N, Yoshida N, Sogabe T, et al. Modification of tungsten coated carbon by low energy and high flux deuterium irradiation. *J Nucl Mater.* diciembre de 2002;307-311:126-9.
150. Zhang J, Zhao J, Jiang W, Guan X, Peng H, Zhu Z, et al. Formation of bubbles and blisters in hydrogen ion implanted polycrystalline tungsten. *Radiat Eff Defects Solids.* 2 de diciembre de 2018;173(11-12):1027-36.
151. Díaz-Rodríguez P, Munoz F, Rogan J, Martín-Bragado I, Perlado JM, Peña-Rodríguez O, et al. Highly porous tungsten for plasma-facing applications in nuclear fusion power plants: a computational analysis of hollow nanoparticles. *Nucl Fusion.* agosto de 2020;60(9):096017.
152. Zhou H-B, Liu Y-L, Jin S, Zhang Y, Luo G-N, Lu G-H. Investigating behaviours of hydrogen in a tungsten grain boundary by first principles: from dissolution and diffusion to a trapping mechanism. *Nucl Fusion.* febrero de 2010;50(2):025016.
153. Toussaint U von, Gori S, Manhard A, Höschen T, Höschen C. Molecular dynamics study of grain boundary diffusion of hydrogen in tungsten. *Phys Scr.* 1 de diciembre de 2011;2011(T145):014036.
154. Yu Y, Shu X, Liu Y-N, Lu G-H. Molecular dynamics simulation of hydrogen dissolution and diffusion in a tungsten grain boundary. *J Nucl Mater.* diciembre de 2014;455(1-3):91-5.
155. Zhao Z, Li Y, Zhang C, Pan G, Tang P, Zeng Z. Effect of grain size on the behavior of hydrogen/helium retention in tungsten: a cluster dynamics modeling. *Nucl Fusion.* 1 de agosto de 2017;57(8):086020.
156. Johnson DF, Carter EA. Hydrogen in tungsten: Absorption, diffusion, vacancy trapping, and decohesion. *J Mater Res.* febrero de 2010;25(02):315-27.
157. Valles G, Panizo-Laiz M, González C, Martín-Bragado I, González-Arrabal R, Gordillo N, et al. Influence of grain boundaries on the radiation-induced defects and hydrogen in nanostructured and coarse-grained tungsten. *Acta Mater.* enero de 2017;122:277-86.
158. Heinola K, Ahlgren T, Nordlund K, Keinonen J. Hydrogen interaction with point defects in tungsten. *Phys Rev B.* 10 de septiembre de 2010;82(9):094102.
159. Ohsawa K, Goto J, Yamakami M, Yamaguchi M, Yagi M. Trapping of multiple hydrogen atoms in a tungsten monovacancy from first principles. *Phys Rev B.* 23 de noviembre de 2010;82(18):184117.
160. Guerrero C, González C, Iglesias R, Perlado JM, González-Arrabal R. First principles study of the behavior of hydrogen atoms in a W monovacancy. *J Mater Sci.* febrero de 2016;51(3):1445-55.
161. Ackland G. Controlling Radiation Damage. *Science.* 26 de marzo de 2010;327(5973):1587-8.
162. Bai X-M, Uberuaga BP. The Influence of Grain Boundaries on Radiation-Induced Point Defect Production in Materials: A Review of Atomistic Studies. *JOM.* 1 de marzo de 2013;65(3):360-73.
163. Alvarez J, Rivera A, Gonzalez-Arrabal R, Garoz D, del Rio E, Perlado JM. Materials Research for Hiper Laser Fusion Facilities: Chamber Wall, Structural Material and Final Optics. *Fusion Sci Technol.* agosto de 2011;60(2):565-9.
164. Hoen MHJ 't, Tyburska-Püschel B, Ertl K, Mayer M, Rapp J, Kleyn AW, et al. Saturation of deuterium retention in self-damaged tungsten exposed to high-flux plasmas. *Nucl Fusion.* 1 de febrero de 2012;52(2):023008.
165. Fernandez N, Ferro Y, Kato D. Hydrogen diffusion and vacancies formation in tungsten: Density Functional Theory calculations and statistical models. *Acta Mater.* 1 de agosto de 2015;94:307-18.

166. Valles Alberdi G. Object kinetic Monte Carlo simulations of irradiated tungsten for nuclear fusion reactors [Internet] [phd]. E.T.S.I. Industriales (UPM); 2016 [citado 10 de junio de 2019]. Disponible en: <http://oa.upm.es/43457/>
167. Alvarez J, Garoz D, Gonzalez-Arrabal R, Rivera A, Perlado M. The role of spatial and temporal radiation deposition in inertial fusion chambers: the case of HiPER. *Nucl Fusion*. 1 de mayo de 2011;51(5):053019.
168. Lee HT, Haasz AA, Davis JW, Macaulay-Newcombe RG, Whyte DG, Wright GM. Hydrogen and helium trapping in tungsten under simultaneous irradiations. *J Nucl Mater*. junio de 2007;363-365:898-903.
169. Valles G, González C, Martin-Bragado I, Iglesias R, Perlado JM, Rivera A. The influence of high grain boundary density on helium retention in tungsten. *J Nucl Mater*. febrero de 2015;457:80-7.
170. Martin-Bragado I, Rivera A, Valles G, Gomez-Selles JL, Caturla MJ. MMonCa: An Object Kinetic Monte Carlo simulator for damage irradiation evolution and defect diffusion. *Comput Phys Commun*. diciembre de 2013;184(12):2703-10.
171. Martin N. Source code of the Kinetic Monte Carlo MMonCa, available for diffusion of dopants in crystalline materials and simulation of epitaxial growth: imartinbragado/MMonCa [Internet]. 2018 [citado 13 de febrero de 2019]. Disponible en: <https://github.com/imartinbragado/MMonCa>
172. Ziegler JF, Ziegler MD, Biersack JP. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*. junio de 2010;268(11–12):1818-23.
173. Ou XD, Shi LQ, Sato K, Xu Q, Wang YX. Effect of carbon on hydrogen behaviour in tungsten: first-principle calculations. *Nucl Fusion*. 1 de diciembre de 2012;52(12):123003.
174. Chen PH, Nordlund K. Modified embedded-atom method used to derive interatomic potentials for defects and phase formation in the W-C system. *Phys Rev B*. 2 de diciembre de 2013;88(21):214101.
175. Heinola K, Ahlgren T. Hydrogen retention to impurities in tungsten: A multi-scale study. *J Nucl Mater*. julio de 2013;438, Supplement:S1001-4.
176. Ahlgren T, Heinola K, Vörtler K, Keinonen J. Simulation of irradiation induced deuterium trapping in tungsten. *J Nucl Mater*. agosto de 2012;427(1-3):152-61.
177. Schmid K, Roth J. Concentration dependent diffusion of carbon in tungsten. *J Nucl Mater*. 1 de abril de 2002;302(2):96-103.
178. Jin S, Liu Y-L, Zhou H-B, Zhang Y, Lu G-H. First-principles investigation on the effect of carbon on hydrogen trapping in tungsten. *J Nucl Mater*. 1 de agosto de 2011;415(1, Supplement):S709-12.
179. Becquart CS, Domain C, Sarkar U, DeBacker A, Hou M. Microstructural evolution of irradiated tungsten: Ab initio parameterisation of an OKMC model. *J Nucl Mater*. agosto de 2010;403(1–3):75-88.
180. Grigorev P, Terentyev D, Bonny G, Zhurkin EE, Van Oost G, Noterdaeme J-M. Interaction of hydrogen with dislocations in tungsten: An atomistic study. *J Nucl Mater*. 1 de octubre de 2015;465:364-72.
181. Grigorev PYu, Terentyev DA, Bakaev AV, Zhurkin EE. Interaction of hydrogen with dislocations and grain boundaries in Tungsten. *J Surf Investig X-Ray Synchrotron Neutron Tech*. 1 de noviembre de 2015;9(6):1287-92.
182. Smirnov RD, Krasheninnikov SI. Stress-induced hydrogen self-trapping in tungsten. *Nucl Fusion*. octubre de 2018;58(12):126016.
183. Guo W, Ge L, Yuan Y, Cheng L, Wang S, Zhang X, et al. <001> edge dislocation nucleation mechanism of surface blistering in tungsten exposed to deuterium plasma. *Nucl Fusion*. diciembre de 2018;59(2):026005.

184. Williamson GK, Smallman RE. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. *Philos Mag J Theor Exp Appl Phys.* 1 de enero de 1956;1(1):34-46.
185. Henriksson KOE, Nordlund K, Krashennnikov A, Keinonen J. Difference in formation of hydrogen and helium clusters in tungsten. *Appl Phys Lett.* 17 de octubre de 2005;87(16):1631-13.
186. Liu Y-L, Zhang Y, Luo G-N, Lu G-H. Structure, stability and diffusion of hydrogen in tungsten: A first-principles study. *J Nucl Mater.* 15 de junio de 2009;390–391:1032-4.
187. Shu WM, Kawasuso A, Miwa Y, Wakai E, Luo G-N, Yamanishi T. Microstructure dependence of deuterium retention and blistering in the near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of 38 eV at 315 K. *Phys Scr.* 1 de marzo de 2007;2007(T128):96.
188. Manhard A, Schmid K, Balden M, Jacob W. Influence of the microstructure on the deuterium retention in tungsten. *J Nucl Mater.* 1 de agosto de 2011;415(1, Supplement):S632-5.
189. Zhang J, Zhao J, Jiang W, Guan X, Peng H, Zhu Z, et al. Formation of bubbles and blisters in hydrogen ion implanted polycrystalline tungsten. *Radiat Eff Defects Solids.* 2 de diciembre de 2018;173(11-12):1027-36.
190. Bai XM, Voter AF, Hoagland RG, Nastasi M, Uberuaga BP. Efficient Annealing of Radiation Damage Near Grain Boundaries via Interstitial Emission. *Science.* 25 de marzo de 2010;327(5973):1631-4.
191. Chimi Y, Iwase A, Ishikawa N, Kobiyama M, Inami T, Okuda S. Accumulation and recovery of defects in ion-irradiated nanocrystalline gold. *J Nucl Mater.* septiembre de 2001;297(3):355-7.
192. Kino T, Koehler JS. Vacancies and Divacancies in Quenched Gold. *Phys Rev.* 15 de octubre de 1967;162(3):632-48.
193. Triftshäuser W, McGervey JD. Monovacancy formation energy in copper, silver, and gold by positron annihilation. *Appl Phys.* 1 de marzo de 1975;6(2):177-80.
194. Sonnenberg K, Dedek U. Migration energy of single vacancies in gold. *Radiat Eff.* 1 de enero de 1982;61(3-4):175-8.
195. Hodille EA, Bonnin X, Bisson R, Angot T, Becquart CS, Layet JM, et al. Macroscopic rate equation modeling of trapping/detrapping of hydrogen isotopes in tungsten materials. *J Nucl Mater.* diciembre de 2015;467, Part 1:424-31.
196. Roszell JP, Davis JW, Haasz AA. Temperature dependence of deuterium retention mechanisms in tungsten. *J Nucl Mater.* 1 de octubre de 2012;429(1):48-54.
197. Crank J. *The mathematics of diffusion.* 2d ed. Oxford, [Eng]: Clarendon Press; 1975. 414 p.
198. Ash R, Barrer RM, Palmer DG. Diffusion in multiple laminates. *Br J Appl Phys.* junio de 1965;16(6):873-84.
199. Rutherford SW, Do DD. Permeation time lag with multilayer adsorption and surface diffusion. *Chem Eng J.* julio de 1999;74(3):155-60.
200. Saikumar V, Jaccodine RJ. Time Lag and Permeation in Multilayer Polymer Coatings. :6.
201. Zakharov AP, Sharapov VM, Evko I. Hydrogen permeability of polycrystalline and monocrystalline molybdenum and tungsten. *Sov Mater Sci.* 1975;9(2):149-53.
202. Wert C, Zener C. Interstitial Atomic Diffusion Coefficients. *Phys Rev.* 15 de octubre de 1949;76(8):1169-75.

203. Wert CA. Diffusion Coefficient of C in α -Iron. Phys Rev. 15 de agosto de 1950;79(4):601-5.
204. Zener C. Theory of D_0 for Atomic Diffusion in Metals. J Appl Phys. abril de 1951;22(4):372-5.
205. Brown R. XXVII. *A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies.* Philos Mag. septiembre de 1828;4(21):161-73.
206. Einstein A. On the Motion of Small Particles Suspended in Liquids at Rest Required by the Molecular-Kinetic Theory of Heat. :7.
207. Einstein A. Zur Theorie der Brownschen Bewegung. Ann Phys. 1906;324(2):371-81.
208. Ferro A. Theory of Diffusion Constants in Interstitial Solid Solutions of b.c.c. Metals. J Appl Phys. agosto de 1957;28(8):895-900.
209. Picraux ST, Vook FL. Deuterium Lattice Location in Cr and W. Phys Rev Lett. 11 de noviembre de 1974;33(20):1216-20.
210. Jiang DE, Carter EA. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles. Phys Rev B. 6 de agosto de 2004;70(6):064102.
211. Du YA, Rogal J, Drautz R. Diffusion of hydrogen within idealised grains of bcc-Fe: A kinetic Monte Carlo study. Phys Rev B. 14 de noviembre de 2012;86(17):174110.
212. Sakamoto Y, Baba K, Suehiro T. DIFFUSION OF HYDROGEN IN BCC METALS. 19(7):4.
213. Svoboda J, Fischer FD. Anisotropy of interstitial diffusion in bcc-crystals due to stress-induced unequal occupancies of different types of sites. Int J Solids Struct. noviembre de 2018;152-153:66-70.
214. R. Lide D. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84.^a ed. Boca Ratón, Florida: CRC Press; 2003.
215. Nagano M, Hayashi Y, Ohtani N, Isshiki M, Igaki K. HYDROGEN DIFFUSIVITY IN HIGH PURITY ALPHA IRON. 16(8):4.
216. Springham SV, Lee S, Rafique MS. Correlated deuteron energy spectra and neutron yield for a 3 kJ plasma focus. Plasma Phys Control Fusion. 1 de octubre de 2000;42(10):1023-32.
217. Gupta R, Srivastava MP. Carbon ion implantation on titanium for TiC formation using a dense plasma focus device. Plasma Sources Sci Technol. 1 de agosto de 2004;13(3):371-4.
218. Nayak BB, Acharya BS, Mohanty SR, Borthakur TK, Bhuyan H. Surface nitriding of graphite substrate by plasma focus device towards synthesis of carbon nitride coating. Surf Coat Technol. 1 de agosto de 2001;145(1):8-15.
219. Bhuyan H, Mohanty SR, Borthakur TK. Analysis of nitrogen ion beam produced in dense plasma focus device using Faraday Cup. :6.
220. Gribkov VA, Pimenov VN, Ivanov LI, Dyomina EV, Maslyaev SA, Miklaszewski R, et al. Interaction of high temperature deuterium plasma streams and fast ion beams with stainless steels in dense plasma focus device. J Phys Appl Phys. julio de 2003;36(15):1817-1825.
221. Bhuyan M, Mohanty SR, Rao CVS, Rayjada PA, Raole PM. Plasma focus assisted damage studies on tungsten. Appl Surf Sci. 1 de enero de 2013;264:674-80.
222. Valeriy N. Pimenov, Elena V. Demina, Sergey A. Maslyaev, Lev I. Ivanov, Vladimir A. Gribkov, Alexander V. Dubrovsky, et al. Damage and modification of materials produced by pulsed ion and plasma streams in Dense Plasma Focus device. Nukleonika. 2008;53:111-21.

223. Rodríguez Páramo Á. Effects of irradiation on plasma facing materials in HiPER Laser Fusion Power Plant: Silica Final Lenses and Tungsten First Wall [Internet] [PhD Thesis]. Universidad Politécnica de Madrid; 2017 [citado 25 de julio de 2020]. Disponible en: <http://oa.upm.es/47712/>
224. van Eden GG, Morgan TW, van der Meiden HJ, Matejicek J, Chraska T, Wirtz M, et al. The effect of high-flux H plasma exposure with simultaneous transient heat loads on tungsten surface damage and power handling. Nucl Fusion. 1 de diciembre de 2014;54(12):123010.
225. Yu JH, De Temmerman G, Doerner RP, Pitts RA, van den Berg MA. The effect of transient temporal pulse shape on surface temperature and tungsten damage. Nucl Fusion. 1 de septiembre de 2015;55(9):093027.
226. Ziegler JF, Ziegler MD, Biersack JP. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B Beam Interact Mater At. junio de 2010;268(11–12):1818-23.
227. Yu JH, De Temmerman G, Doerner RP, van den Berg MA. Study of temporal pulse shape effects on W using simulations and laser heating. Phys Scr. 20 de febrero de 2016;T167:014033.
228. MATLAB version 9.5.0.1049112 (R2018b). Natick, Massachusetts: The Mathworks Inc.; 2010.