



**UCAM**

UNIVERSIDAD CATÓLICA  
DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Programa de Doctorado en Tecnologías de la Computación e  
Ingeniería Ambiental

Simulación atomística de superredes de aleaciones de FeCr.

Autor:

Francisco Javier Rodríguez Martínez

Director:

Dr. D. Pedro Castrillo Romón

Murcia, Julio de 2018





**UCAM**

UNIVERSIDAD CATÓLICA  
DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Programa de Doctorado en Tecnologías de la Computación e  
Ingeniería Ambiental

Simulación atomística de superredes de aleaciones de FeCr.

Autor:

Francisco Javier Rodríguez Martínez

Director:

Dr. D. Pedro Castrillo Romón

Murcia, Julio de 2018





# UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA  
DE MURCIA

## AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR DE LA TESIS

El Dr. D. Pedro Castrillo Romón como Director de la Tesis Doctoral titulada “Simulación atomística de superredes de aleaciones de FeCr” realizada por D. Francisco Javier Rodríguez Martínez en el Departamento de Ingeniería en Sistemas de Telecomunicación, **autoriza su presentación a trámite** dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

Lo que firmo, para dar cumplimiento al Real Decreto 99/2011, 1393/2007, 56/2005 y 778/98, en Murcia a 25 de Julio de 2018:

Fdo: Dr. D. Pedro Castrillo Romón



## AGRADECIMIENTOS

Sois muchas las personas que a lo largo de estos años me habéis ayudado de forma directa o indirecta a llegar a este momento. Necesitaría todo un capítulo para nombraros y explicaros el porqué. Sabéis que sin esa ayuda, de una forma u otra, esto no hubiera sido posible. Sin embargo, voy a ser breve, pero a la vez os voy a incluir a tod@s. Por eso, quiero agradecer y dedicar sinceramente este trabajo a toda aquella persona que pueda sentirse aludida al leer estas líneas.

Como diría un viejo rockero: *“Porque sabemos agradecer a pesar de lo vivido, porque de todo comienza a hacer ya mucho tiempo, porque quien encontró el amor no lo buscaba tanto, porque las cosas cambian...”*



## RESUMEN

Las aleaciones de hierro-cromo (FeCr) son materiales de gran interés tecnológico debido a que presentan excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la radiación y a la corrosión.

En este trabajo, se ha explorado el comportamiento de superredes de aleaciones de hierro-cromo (FeCr) usando un modelo de interdifusión atómico basado en Monte Carlo Cinético sin Red (OKMC), que presenta un esquema sin red y parte de una dependencia de la energía de mezcla basada en cálculos *Ab initio*. Además, cuantifica de forma simplificada las interacciones entre cajas adyacentes y ha demostrado ser eficaz para reproducir el engrosamiento y la coalescencia de las zonas precipitadas y, también, ha demostrado ser computacionalmente más eficiente que otros modelos utilizados.

Este modelo OKMC, está implementado en el simulador MMONCA, y, debido a sus características, se ha considerado el simulador adecuado para nuestros intereses. Los ficheros de datos de salida proporcionados por MMONCA, han sido importados por MATLAB, una herramienta de software matemático, que, a su vez, nos ha proporcionado diferentes tipos de representaciones de los datos que nos han permitido estudiar y analizar los resultados obtenidos de las simulaciones.

Se han realizado simulaciones de superredes de diferentes periodos a temperaturas de 500 °C y se han identificado una serie de estados en la evolución de estas superredes dependientes del periodo de la superred y del tiempo de recocido. Como parámetros interesantes para elucidar la fenomenología de las superredes se han estudiado la energía libre promedio y el volumen de las intercaras. También se ha recurrido a técnicas de procesado de imagen y análisis de Fourier para poder identificar los diferentes estados por los que pasa la superred hasta su desestabilización.

Por último, se han comparado los resultados obtenidos en las simulaciones con los resultados experimentales sobre superredes de periodo ultracorto llevados a cabo recientemente. Se ha puesto de manifiesto que nuestro modelo reproduce cualitativamente, aunque no cuantitativamente, dichos resultados experimentales y se han analizado las causas de estas discrepancias.



## ABSTRACT

Iron-chromium alloys (FeCr) are materials of great technological interest because of their excellent mechanical properties and resistance to radiation and corrosion.

In this work, the behavior of iron-chromium superlattices (FeCr) has been explored using an atomistic interdiffusion model based on Object Kinetic Monte Carlo (OKMC), which presents a non-lattice scheme and part of a dependence on the mixing energy based on *Ab initio* calculations. In addition, the model quantifies in a simplified way the interactions between adjacent boxes and has proven to be effective in reproducing the coarsening and coalescence of the precipitated zones and, has also proved to be more computationally efficient than other models used.

This OKMC model is implemented in the MMONCA simulator, which, due to its characteristics, has been considered the right simulator for our interests. The output data files provided by MMONCA have been imported by MATLAB, a mathematical software tool, which in turn has provided us with different types of data representations that have allowed us to study and analyze the results obtained from the simulations.

Simulations of superlattices of different periods at temperatures of 500 °C have been carried out and a series of states in the evolution of these superlattices have been identified, depending on the period of the superlattices and the annealing time. As interesting parameters to elucidate the phenomenology of these superlattices, the average free energy and the volume of the interfaces have been studied. Image processing and Fourier analysis techniques have also been used to identify the different states through which the superlattice passes until its destabilization.

Finally, the results obtained have been compared with the experimental results on ultra-short-period superlattices carried out recently. It has become clear that our model reproduces these experimental results qualitatively, although not quantitatively. The causes of these discrepancies have been analysed.



## ÍNDICE GENERAL

AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR DE LA TESIS .....	1
AGRADECIMIENTOS .....	3
RESUMEN .....	5
ABSTRACT.....	7
ÍNDICE GENERAL .....	9
ÍNDICE DE FIGURAS.....	11
SIGLAS Y ABREVIATURAS.....	15
I – INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	19
1.1 INTRODUCCIÓN.....	19
1.2 OBJETIVOS CIENTÍFICOS.....	21
1.3 ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA.....	22
1.4 INTERÉS DEL TRABAJO Y APORTACIÓN ORIGINAL .....	24
1.5 ESTRUCTURA DE LA TESIS .....	25
II – MÉTODOS ATOMÍSTICOS DE SIMULACIÓN DE MATERIALES .....	29
2.1 SIMULACIÓN POR ORDENADOR .....	29
2.2 TIPOS DE SIMULACIÓN ATOMÍSTICA .....	30
2.2.1 Simulaciones basadas en partículas.....	31
2.2.2 Simulaciones basadas en eventos.....	32
2.3 MÉTODOS DE SIMULACIÓN ATOMÍSTICA.....	33
2.4 MÉTODOS DE SIMULACIONES BASADOS EN PARTÍCULAS.....	34
2.4.1 Dinámica Molecular (MD).....	34
2.4.2 Metrópolis Monte Carlo (MMC) .....	35
2.5 SIMULACIÓN BASADA EN EVENTOS: MONTE CARLO CINÉTICO (KMC) .....	37
2.5.1 Monte Carlo Cinético con Red (AKMC).....	37
2.5.2 Monte Carlo Cinético sin Red (OKMC) .....	38
2.6 HERRAMIENTAS DE SIMULACIÓN UTILIZADAS .....	42
2.6.1 Simulador MMONCA.....	42
2.6.2 Análisis de los resultados con MATLAB.....	45

III – FENOMENOLOGÍA Y SIMULACIÓN DE LAS ALEACIONES DE FeCr .....	55
3.1 DIAGRAMA DE FASES EN ALEACIONES METÁLICAS .....	55
3.2 MECANISMOS DE SEPARACIÓN DE FASES .....	57
3.3 SEPARACIÓN DE FASES EN FeCr .....	62
3.4 SIMULACIÓN DE ALEACIONES DE FeCr .....	68
3.5 SUPERREDES DE FeCr DE PERIODO ULTRACORTO .....	72
IV – MODELO FÍSICO .....	77
4.1 INTRODUCCIÓN .....	77
4.2 MODELO PARA ALEACIONES HOMOGÉNEAS.....	79
4.3 MODELO PARA ALEACIONES NO HOMOGÉNEAS.....	83
V – RESULTADOS .....	95
5.1 IMPLEMENTACIÓN .....	95
5.2 RESULTADOS DE SIMULACIÓN.....	98
5.2.1 Superredes de periodo medio.....	98
5.2.2 Superredes de periodo ultracorto.....	102
5.2.3 Otras superredes de FeCr.....	108
5.2.4 Energía libre de mezcla .....	112
5.2.5 Evolución del volumen de la intercara .....	116
5.2.6 Análisis frecuencial.....	120
5.3 COMPARACIÓN CON RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	123
VI – CONCLUSIONES .....	133
VII – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	137

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Agrupación de algunas de las técnicas de simulación atomísticas más relevantes.....	42
Figura 2.2. Estructura general del simulador MMONCA [Martin-Bragado 2013b]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2013. ....	44
Figura 2.3. Datos de salida proporcionados por MMONCA.....	45
Figura 2.4. Representación de perfiles de concentración mediante MATLAB en 1D (superior) y mapa de composición en 2D (inferior).....	46
Figura 2.5. Delimitación de la región de intercara en una aleación de FeCr utilizando modelos deformables en MATLAB.....	49
Figura 2.6. Imagen en el dominio de la frecuencia espacial utilizando técnicas de Fourier de análisis frecuencial. ....	49
Figura 2. 7. Flujo de trabajo seguido en esta tesis.....	51
Figura 3.1. Región de descomposición espinodal en función de la concentración [Porter 1991]. ....	59
Figura 3.2. Secuencia de separación de fases por descomposición espinodal. Superior: simulación OKMC [Martin-Bragado 2013a] superior. Inferior: esquema conceptual [Findik 2012]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2012.....	60
Figura 3.3. Secuencia de separación de fases por nucleación y crecimiento. Superior: simulación OKMC [Martin-Bragado 2013a] superior. Inferior: esquema conceptual [Findik 2012]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2012.....	61
Figura 3.4. Diagrama de fases del FeCr: a) Kubaschewski, b) Andersson y Sundman [Dubiel 1987].....	65
Figura 3.5. FIM para una aleación de FeCr al 45 % en Cr a 500 OC para (a) 4 h (b) 24 h (c) 100 h y (d) 500 h [Miller 1995]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 1995..	66
Figura 3.6. Diagrama de fases de un sistema de FeCr [Malerba 2008]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2008. ....	67
Figura 3. 7. Películas delgadas de FeCr de unos 100 nm de espesor sobre sustratos de Silicio (a). Modulación en la dirección perpendicular a la superficie con perfil de concentración casi sinusoidal (figura 3.7.b) [Maugis 2015]. Reproducido con permiso de Springer Nature. Copyright 2015. ....	74

Figura 3. 8. Perfil de concentración unidimensional de los resultados experimentales inicial (a) y tras dos días de recocido (b) [Maugis 2015]. Reproducido con permiso de Springer Nature. Copyright 2015. ....	74
Figura 4.1. Energía de mezcla a la temperatura de 0 K según diferentes autores [Bonny 2011, Dopico 2015, Levesque 2011, Olsson 2003, Olsson 2007]. Figura tomada de [Dopico 2015]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2015. ....	90
Figura 5.1. Perfil de composición inicial sinusoidal utilizado para modular en profundidad la superred de $\lambda = 15 \text{ nm}$ (a, figura superior). Mapa de composición inicial en 2D de la misma superred de $\lambda = 15 \text{ nm}$ (b, figura inferior).....	99
Figura 5.2.a Evolución de los perfiles de composición unidimensionales en función del tiempo de recocido para la superred de $\lambda = 15 \text{ nm}$ con la composición inicial de la figura 5.1.a.....	101
Figuras 5.2.b y 5.2.c. Resultados de simulación (mapas de composición 2D) para la superred de $\lambda = 15 \text{ nm}$ para tiempos de recocido de 5 días (5.2.b, superior) y 15 días (5.2.c, inferior).....	101
Figuras 5.2.d y 5.2.e. Resultados de simulación (mapas de composición 2D) para la superred de $\lambda = 15 \text{ nm}$ para tiempos de recocido de 30 días (5.2.d, superior) y 75 días (5.2.e, inferior). ....	102
Figura 5.3. Perfil de modulación unidimensional utilizado para modular en profundidad la muestra de $\lambda = 5, 4 \text{ y } 6 \text{ nm}$ (a, figura superior). Mapa de composición inicial en 2D para la misma superred de $\lambda = 5, 4 \text{ y } 6 \text{ nm}$ (b, figura inferior). ....	103
Figura 5.4.a. Resultados de simulación para la superred de $\lambda = 5, 4 \text{ y } 6 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 4 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior.....	105
Figura 5.4.b. Resultados de simulación para la superred de $\lambda = 5, 4 \text{ y } 6 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 15 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior.....	106
Figura 5.4.c. Resultados de simulación para la superred de $\lambda = 5, 4 \text{ y } 6 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 30 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior.....	106
Figura 5.4.d. Resultados de simulación para la superred de $\lambda = 5, 4 \text{ y } 6 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 75 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior.....	107

Figura 5.4.e. Resultados de simulación para la superred de $\lambda = 5, 4$ y $6 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 140 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior. ....	107
Figura 5.5. Resultados de simulación de una superred de periodo largo ( $\lambda = 45 \text{ nm}$ ) para un tiempo de recocido de 30 días a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	109
Figura 5.6.a. Resultados de simulación para superredes de periodo ultracorto ( $\lambda = 4$ y $6 \text{ nm}$ ), con perfil de modulación inicial de amplitud 0.3, para diferentes tiempos de recocido a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	110
Figura 5.6.b. Resultados de simulación para superredes de periodo medio ( $\lambda = 10$ y $15 \text{ nm}$ ), con perfil de modulación inicial de amplitud 0.3, para diferentes tiempos de recocido a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	111
Figura 5.7. Resultados de simulación para una superred de periodo largo ( $\lambda = 30 \text{ nm}$ ) con perfil de modulación inicial de amplitud 0.3 para un tiempo de recocido de 20 días a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	112
Figura 5.8. Evolución temporal de la energía libre de mezcla $G_{mix}$ a la temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para las superredes de $\lambda = 4, 5, 6$ y $15 \text{ nm}$ . ....	115
Figura 5.9. Pendiente inicial de la energía libre de mezcla $G_{mix}$ en función del periodo de la superred ( $\lambda = 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30$ y $45 \text{ nm}$ ). ....	116
Figura 5.10. Resultados de la evolución del volumen de las intercaras para cuatro superredes de periodos $\lambda = 4, 6, 10$ y $15 \text{ nm}$ a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y tiempos de recocido de hasta 150 días. ....	118
Figura 5.11.a. Segmentación y evolución de las regiones de intercara para la superred de periodo $\lambda = 10 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 60 días. ....	119
Figura 5.11.b. Segmentación y evolución de las regiones de intercara para la superred de periodo $\lambda = 10 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 115 días. ....	119
Figura 5.11.c. Segmentación y evolución de las regiones de intercara para la superred de periodo $\lambda = 10 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 160 días. ....	120
Figura 5.12.a. Representación en los dominios espacial (izquierda) y frecuencial (derecha) de una superred de periodo $\lambda = 5 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 1 día. ....	121
Figura 5.12.b. Representación en los dominios espacial (izquierda) y frecuencial (derecha) de una superred de periodo $\lambda = 5 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 10 días. ....	122
Figura 5.12.c. Representación en los dominios espacial (izquierda) y frecuencial (derecha) de una superred de periodo $\lambda = 5 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 30 días. ....	122
Figura 5.12.d. Representación en los dominios espacial (izquierda) y frecuencial (derecha) de una superred de periodo $\lambda = 5 \text{ nm}$ para un tiempo de recocido de 80 días. ....	123

Figura 5.13. Resultados experimentales para un periodo de superred de  $\lambda = 6 \pm 1 \text{ nm}$ . Perfil unidimensional para un tiempo de recocido de 1 día (a), 2 días (b) y 4 días (c) [Maugis 2015]. ..... 124

5.14. Perfil de concentración unidimensional para una superred simulada de periodo  $\lambda = 4 \text{ nm}$  y tiempos de recocido de 2 días (a), 5 días (b) y 7 días (c)..... 127

5.15. Perfil de concentración unidimensional para una superred simulada de periodo  $\lambda = 5 \text{ nm}$  y tiempos de recocido de 5 días (a), 7 días (b) y 30 días (c)..... 128

5.16. Perfil de concentración unidimensional para una superred simulada de periodo  $\lambda = 6 \text{ nm}$  y tiempos de recocido de 15 días (a), 30 días (b) y 60 días (c)..... 129

## SIGLAS Y ABREVIATURAS

$\alpha$	Fase rica en Fe
$\alpha'$	Fase rica en Cr
AKMC	Atomistic Kinetic Monte Carlo
APT	Atom Probe Tomography
BCA	Binary Collision Approximation
bcc	body-centered cubic
CALPHAD	CALculation of PHAse Diagrams
Cr	Cromo
DADOS	Diffusion of Atomistic Defects Object-oriented Simulator
DC	Damage Conglomerates
ED	Extended Defects
fcc	face-centered cubic
Fe	Hierro
FIM	Field Ion Microscopy
GUI	Graphical User Interface
I	Interstitial
IDE	Integrated Development Environment
Int.	Interfaces
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
JCR	Journal Citation Reports
KMC	Kinetic Monte Carlo

LAKIMOCA	LAticce KInetic MOnte Carlo
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
LKMC	Lattice Kinetic Monte Carlo
MATLAB	MATrix LABoratory
MC	Monte Carlo
MD	Molecular Dynamics
MMC	Metropolis Monte Carlo
MMONCA	Modular MONte Carlo
MP	Mobile Particles
NLKMC	Non-Lattice Kinetic Montecarlo
OKMC	Object Kinetic Monte Carlo
TB	Tight Binding
TCL	Tool Command Language
V	Vacante

# **I – INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**



## I – INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1.1 INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de hierro-cromo (FeCr) son materiales de gran interés tecnológico por presentar excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la radiación y a la corrosión [Garner 2000]. En particular, en el estudio realizado por un consorcio de la Unión Europea, las aleaciones basadas en FeCr (tipo Eurofer) fueron identificadas como material de referencia para componentes estructurales en el Reactor Experimental Termonuclear Internacional (ITER) así como para reactores nucleares de fisión avanzados [Dudarev 2009, Forest 2018]. No obstante, las aleaciones de FeCr presentan una fenomenología compleja, con diferentes regímenes (interdifusión, separación de fases por nucleación/crecimiento y separación de fases por descomposición espinodal) que podría conllevar la degradación de sus propiedades estructurales [Caro 2007]. En este contexto, es de vital importancia garantizar la seguridad de las estructuras basadas en dichas aleaciones, siendo necesario para ello predecir la duración y el comportamiento del material a largo plazo en las condiciones a las que se van a someter.

A escala microscópica, la separación de fases de las aleaciones de FeCr, que da lugar a una fase rica en Fe y otra fase rica en Cr, ocurre mediante difusión de átomos asistida por defectos y puede ser acelerada por la presencia de defectos generados por radiación [Kamada 2013]. Desde el punto de vista tecnológico, es aconsejable, por tanto, poder predecir la evolución estructural de estas aleaciones con un modelo con base física que incluya todos los fenómenos relevantes. Dada la complejidad de los procesos físicos implicados, esta predicción se debe realizar mediante simulaciones que tengan en cuenta de forma realista los mecanismos que afectan a la evolución estructural del material. Para ello, una técnica prometedora es la simulación atomística basada en el método de Monte Carlo cinético sin red (*Object Kinetic Monte Carlo*, OKMC) [Jaraiz 1998, Jaraiz 2007]. Esta técnica ha demostrado su capacidad para simular de forma predictiva la interdifusión en silicio-germanio (SiGe) [Castrillo 2011] y, más recientemente y

con diferentes variantes, en aleaciones metálicas incluyendo FeCr [Garnier 2013, Dopico 2015, Caturla 2016].

En nuestro trabajo exploraremos el comportamiento de superredes de aleaciones de FeCr usando un modelo de interdifusión atómico basado en OKMC [Dopico 2015]. Las superredes de FeCr consisten en estructuras en las que la composición de la aleación varía periódicamente en una dirección. Una de las razones del interés por estas superredes es que se ha propuesto que, con el perfil de composición inicial adecuado, podrían ser utilizadas para elucidar experimentalmente la dinámica y el diagrama de fases de las aleaciones de FeCr [Dopico 2015]. Esto se basa en la idea de que, al ser sometidas a recocido térmico, las superredes evolucionarán hacia la separación de fases, dando lugar a una geometría planar con fases bien definidas.

Un motivo adicional de interés de estas superredes viene del hecho de que recientes experimentos han demostrado que las superredes de FeCr de periodos ultracortos presentan una fenomenología distinta y, hasta cierto punto, sorprendente [Maugis 2015]. En efecto, en los experimentos publicados por Maugis et al. se observó que superredes de periodo 6 nm sometidas a recocido térmico, en vez de seguir el camino previsible hacia la separación de fases, se desestabilizaban, dando lugar a morfologías tridimensionales que no seguían el patrón de la distribución inicial [Maugis 2015]. En consecuencia, quedaba abierta la cuestión de cómo dependería la evolución de las superredes con el periodo y cómo se relacionaba la inestabilidad observada con la descomposición de fases conocida. Estos aspectos serán objeto de nuestras simulaciones.

En consecuencia, en nuestro estudio nos centraremos en los mecanismos básicos de la evolución estructural de sistemas FeCr “modelo”, es decir, diseñados para elucidar de forma clara la fenomenología subyacente. Con este fin, no nos ocuparemos de aleaciones reales, con gran complejidad de impurezas, ni en los mecanismos más complejos que ocurren en estos sistemas en condiciones

de irradiación. El modelado de las aleaciones en condiciones de irradiación y el de los aceros tanto en recocido térmico como en irradiación se podrán beneficiar de las conclusiones obtenidas de este estudio básico.

Adicionalmente, en este trabajo intentaremos soslayar en alguna medida la pérdida de resolución espacial inherente al método de OKMC. Para ello, los mapas de composiciones obtenidos en las simulaciones OKMC serán analizados usando las técnicas de Procesado de Imágenes, con el fin de cuantificar los resultados de las simulaciones [Berenguer-Vidal 2012] y extraer la información subyacente.

De este modo, esta tesis pretende contribuir a esclarecer la fenomenología de las aleaciones de FeCr desde el campo de la ciencia y tecnología de materiales y, complementariamente, realizar aportaciones en la metodología de simulación aplicando conocimientos establecidos en otras áreas, particularmente en el área de procesado de imagen.

## 1.2 OBJETIVOS CIENTÍFICOS

El objetivo general de esta tesis es verificar la capacidad del método OKMC en la simulación de la evolución estructural de las aleaciones FeCr, así como identificar técnicas auxiliares que permitan extraer la potencialidad de dicho método.

Este objetivo general, se puede desglosar en los siguientes objetivos específicos:

1. Simular de forma atomística la evolución estructural de superredes de FeCr de diferentes periodos, estudiando en qué condiciones se reproduce la inestabilidad observada experimentalmente en superredes ultracortas.
2. Comprender la relación entre los diferentes comportamientos descritos para las superredes de aleaciones con composiciones en el rango en el que ocurre la descomposición de fases.
3. Identificar y aplicar las técnicas de procesado de imagen adecuadas para extraer la información relevante de los mapas de composición simulados en aleaciones de FeCr, distinguiendo de forma objetiva y cuantitativa la formación de fases y su extensión espacial.

No será objetivo de esta tesis el desarrollo de código de programa de simulación, sino que se adaptarán los códigos ya existentes a la problemática que nos interesa.

### 1.3 ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA

Aunque existe un cierto consenso sobre el diagrama de fases en las aleaciones de FeCr, los detalles de éste, especialmente en la región de mayor interés, es decir, para baja concentración de Cr, han sido objeto de debate hasta fechas recientes [Malerba 2008]. Por otro lado, la radiación, aun no siendo objeto de estudio de esta tesis, dará lugar a defectos puntuales (vacantes o intersticiales) que, al migrar, acelerarán la dinámica de la aleación. Dado que estos defectos, si son producidos en alta concentración, pueden dar lugar a aglomerados (*clusters*), la rapidez de la evolución estructural después del daño dependerá de las energías y frecuencias de emisión de defectos puntuales desde los *clusters* [Ortiz 2007].

Con el fin de entender y predecir el comportamiento de estas aleaciones, se recurre a diferentes técnicas de simulación, que van desde los cálculos *Ab initio* [Olsson 2007] hasta cálculos termodinámicos tipo CALPHAD [Xiong 2011], pasando por Modelos Continuos basados en la Ecuación de Cahn-Hilliard [Cahn 1959, Hawick 2010], Dinámica Molecular (MD) [Björkas 2008] y Monte Carlo Cinético con Red o Monte Carlo Cinético Atomístico (AKMC) [Martinez 2012]. Algunas de estas técnicas (*Ab initio*, MD y AKMC) son de tipo atomístico y permiten una descripción detallada de algunos aspectos de la fenomenología. Sin embargo, están limitadas a escalas de tamaño y de tiempo muy reducidas. Esta limitación viene parcialmente resuelta por la técnica atomística de Monte Carlo Cinético sin red (OKMC), que ha demostrado una gran potencialidad en el campo de la simulación de procesos en semiconductores [Jaraiz 2007, Martin-Bragado 2018].

En el contexto del OKMC, el director de esta tesis desarrolló un modelo atomístico basado en la difusión de defectos, capaz de simular de forma predictiva la interdifusión en aleaciones y heteroestructuras semiconductoras basadas en SiGe [Castrillo 2011]. Este modelo ha sido utilizado por otros autores y transferido al programa comercial de simulación de procesos Sentaurus, de Synopsys Inc. [Zographos 2013]. El modelo también ha sido implementado en el programa de simulación atomística multimaterial MMONCA [Martin-Bragado 2013b], desarrollado por el Dr. Ignacio Martín-Bragado, y ha sido aplicado a la simulación de aleaciones de FeCr [Martin-Bragado 2013a, Dopico 2015].

El modelo mencionado parte de la descripción a nivel atomístico y llega hasta ofrecer datos de nivel macroscópico tales como el diagrama de fases, incorporando adicionalmente información sobre las distribuciones de concentraciones, incluyendo también la evolución temporal [Dopico 2015], siendo susceptible de incorporar el daño producido por radiación.

#### 1.4 INTERÉS DEL TRABAJO Y APORTACIÓN ORIGINAL

A largo plazo, los resultados de esta tesis pueden repercutir en la industria metalúrgica y en sus aplicaciones para energía nuclear. La línea seguida se encuadra en la investigación básica orientada y puede servir de base a la comunidad científica para otros estudios de aleaciones metálicas. En este trabajo se pondrá de manifiesto cómo es posible reproducir una fenomenología nueva del comportamiento del material a partir de una descripción microscópica simplificada, pero con base física y computacionalmente eficiente.

Otro de los aspectos fundamentales de esta tesis es el análisis y la cuantificación de los resultados de las simulaciones. La interpretación de los resultados obtenidos en las simulaciones no es trivial con técnicas de análisis estadístico básico, y, por tanto, es necesario utilizar técnicas de procesamiento de imágenes que proporcionen información cuantitativa sobre los tamaños, periodicidades, direcciones y morfología de los dominios ricos en Fe y ricos en Cr, permitiendo además resaltar elementos de interés, filtrando el ruido y otros elementos no deseados.

Esta tesis ha dado lugar a una publicación en una revista indexada en JCR dentro del primer cuartil y dos comunicaciones a congresos internacionales:

F. J. Rodríguez-Martínez, J. F. Castejón-Mochón, P. Castrillo, R. Berenguer, I. Dopico, I. Martin-Bragado.

*Kinetic Monte Carlo simulation of phase-precipitation versus instability behavior in short period FeCr superlattices.*

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 393, p. 135-139, Febr. 2017

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.09.026>

(Índice de impacto JCR: 1.266. 5ª de 32, Q1, en *Nuclear Science & Technology*)

Congreso Internacional: Cosires 2016.

<http://www.cosires2016.co.uk/Schedule1.pdf>

P. Castrillo, I. Dopico, I. Martin-Bragado, F. J. Rodríguez-Martínez, J. F. Castejón-Mochón, A. M. Hernández.

*Improved object kinetic Monte Carlo model for quasi-atomistic simulation of iron-chromium alloys.*

Congreso Internacional: The Nuclear Materials Conference, NuMat 2016.

[https://www.elsevier.com/\\_data/assets/pdf\\_file/0011/229673/NUMAT-Oral-programme\\_Final-29-Sept.pdf](https://www.elsevier.com/_data/assets/pdf_file/0011/229673/NUMAT-Oral-programme_Final-29-Sept.pdf)

## 1.5 ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta tesis doctoral ha sido estructurada en ocho capítulos. En el primero de ellos, a cuyo final corresponde este apartado, se introduce al lector en la problemática abordada, se proponen los objetivos perseguidos, se hace un repaso sobre el estado actual del tema y se aborda la estrategia seguida para la consecución de los objetivos.

En el segundo capítulo, y, debido a que la tesis aborda la simulación atomística de estructuras basadas en FeCr, se presentan diferentes métodos de simulación existentes con sus principales características, haciendo un especial hincapié en el método de simulación utilizado, OKMC.

En el tercer capítulo se aborda la fenomenología que tiene lugar en las aleaciones de FeCr cuando son sometidas a condiciones de trabajo. Se explican en profundidad conceptos fundamentales para la posterior comprensión de los resultados.

En el cuarto capítulo, se muestra en detalle el modelo físico utilizado, que, a su vez, ha sido implementado en el simulador. Nos hemos centrado sobre todo en las aleaciones no homogéneas que han sido el objeto de nuestro estudio.

El quinto capítulo de la tesis corresponde a los resultados de simulación obtenidos. Se trata del capítulo más extenso del documento por su importancia, y en él, se muestran los resultados más relevantes de las simulaciones realizadas, así como una explicación detallada de los mismos.

El sexto capítulo presenta las conclusiones extraídas del trabajo realizado.

El séptimo capítulo y último, muestra las referencias bibliográficas consultadas para la realización de este trabajo.

**II – MÉTODOS  
ATOMÍSTICOS DE  
SIMULACIÓN DE  
MATERIALES**



## II – MÉTODOS ATOMÍSTICOS DE SIMULACIÓN DE MATERIALES

### 2.1 SIMULACIÓN POR ORDENADOR

Debido a que este trabajo trata fundamentalmente de simulación atomística, es conveniente realizar un repaso sobre las técnicas de simulación atomística más representativas o más relacionadas con nuestro trabajo, profundizando en aquella que hemos utilizado: Montecarlo Cinético sin Red (OKMC). Esta técnica de simulación ha sido implementada en el simulador MMONCA, por lo que también comentaremos las características de este simulador, así como las técnicas utilizadas posteriormente para el análisis de los datos obtenidos con el simulador.

Desde que aparecen los primeros ordenadores (años 50), las simulaciones por ordenador se han utilizado para estudiar la evolución y las propiedades de diferentes tipos de sistemas y situaciones [Metropolis 1953, Allen 2017]. Conforme ha aumentado la capacidad y la potencia de cálculo de los ordenadores, se han desarrollado algoritmos numéricos cada vez más eficientes y se han empezado a simular sistemas cada vez más complejos y a niveles cada vez más detallados que nos permiten proporcionar descripciones precisas de la evolución de estos sistemas [Gould 2005] sin necesidad de recurrir a experimentos que pueden ser muy costosos (en tiempo o dinero) o incluso peligrosos. Según R. E. Shannon “la simulación es el proceso de diseñar un modelo de un sistema real y llevar a término experiencias con él, con la finalidad de comprender el comportamiento del sistema o evaluar nuevas estrategias – dentro de los límites impuestos por un cierto criterio, o un conjunto de ellos – para el funcionamiento del sistema” [Shannon 1998].

Hoy en día, las simulaciones por ordenador se han convertido en una herramienta muy atractiva capaz de ser aplicadas a prácticamente todas las ramas de las ciencias y que nos permiten:

- Estudiar la evolución de sistemas, por muy complejos que sean, sin tener que aplicar excesivas restricciones al modelo a simular.
- Poder establecer relaciones entre modelos teóricos y resultados experimentales.
- Obtener los parámetros de un modelo que a priori no pueden ser obtenidos de forma experimental.
- Poder prescindir de los experimentos cuando éstos puedan resultar muy caros o peligrosos.

En las técnicas de simulación con modelos continuos el sistema se describe mediante una representación donde las variables de estado cambian de forma continua con el tiempo y con la posición [Dunham 1999]. En este tipo de simulación, la física del sistema es modelizada mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que se resuelven discretizándolas tanto en el tiempo como en el espacio (mallado), lo que permite tratar sistemas cuyo tamaño puede ser relativamente grande [Bänsch 2003].

Sin embargo, conforme se reduce el tamaño de los sistemas a simular, se pone de manifiesto la naturaleza atómica de los materiales, que a su vez conlleva la aparición de nuevos efectos e interacciones que complican la resolución del problema mediante el uso de ecuaciones diferenciales. Es en este tipo de escenarios donde la simulación atómica resulta de gran utilidad [Hockney 1988].

## 2.2 TIPOS DE SIMULACIÓN ATOMÍSTICA

Cuando el tamaño de los sistemas a simular se reduce de forma considerable, comienzan a ser más interesantes y eficientes las simulaciones a

nivel atomístico. En este tipo de simulaciones, se tienen en cuenta el carácter discreto de los átomos (o, en su caso, de las moléculas o de los defectos cristalinos) y, de forma más o menos detallada, las interacciones entre partículas que ocurren a escala atómica. Dependiendo del tipo de efecto que se quiera estudiar, se pueden distinguir dos grandes tipos de simulaciones atomísticas: simulaciones basadas en partículas y simulaciones basadas en eventos.

### 2.2.1 Simulaciones basadas en partículas

En este tipo de simulaciones, se tienen en cuenta todas las partículas que constituyen el sistema a simular y, por consiguiente, resulta necesaria la descripción de las interacciones que ocurren entre dichas partículas para que la simulación tenga una base física y que, por tanto, sea predictiva. A la hora de describir las interacciones entre partículas, podemos incurrir en mayor o menor detalle. En función del detalle deseado, se pueden distinguir fundamentalmente tres tipos de modelos para describir las interacciones entre partículas:

1. Métodos *Ab initio* o de “primeros principios”: Son métodos que no incluyen ningún parámetro empírico ajustable en sus ecuaciones, siendo deducibles directamente de los postulados de la mecánica cuántica. Están basados en la resolución de la ecuación de Schrödinger que, en general, requiere diferentes aproximaciones [Car 1985, Kohn 1998, Lejaeghere 2016].
2. Método *Tight Binding* (TB): Aborda también la resolución de la ecuación de Schrödinger tras aplicarle una aproximación (Born-Openheimer). Se considera que la estructura electrónica del material se puede aproximar mediante la combinación de las funciones de onda de los átomos aislados. Es un método de simulación menos exacto que *Ab initio*, pero al ser computacionalmente menos exigente, permite simulaciones de sistemas más grandes [Goedecker 1994, Tang 1997].

3. Potenciales empíricos: Utilizan modelos más sencillos para describir las interacciones entre partículas que *Ab initio* y *Tight Binding*. Describen la energía del sistema en función de las coordenadas de las partículas que lo constituyen y presentan parámetros ajustables mediante datos obtenidos experimentalmente o *Ab initio*. Son menos exactos y son específicos de cada material o sistema que se pretende estudiar, pero permiten simular sistemas más grandes [Stillinger 1985, Chantasiriwan 1998].

### 2.2.2 Simulaciones basadas en eventos

En las simulaciones basadas en eventos, no se consideran todas las partículas que forman parte del material, sino aquellas que intervienen en los procesos importantes en la evolución del sistema bajo estudio. De este modo, no se tienen en cuenta explícitamente las interacciones entre partículas sino sólo las consecuencias de éstas que son consideradas como relevantes (*eventos*). Por este motivo, este tipo de simulaciones permiten simular sistemas más grandes y durante tiempos mayores que las simulaciones basadas en partículas. En función del proceso que queramos simular, cabe mencionar dos métodos: *Aproximación de las Colisiones Binarias* y *Monte Carlo Cinético*.

En el método de Aproximación de las Colisiones Binarias (*Binary Collision Approximation*, BCA), se siguen las trayectorias individuales de un número de iones tomando de forma aleatoria las condiciones de partida (posición y velocidad) [Robinson 1974, Hernández-Mangas 2000, 2002]. Es una técnica diseñada específicamente para la simulación de implantación iónica. En BCA, se tiene en cuenta que cada ion o átomo puesto en movimiento colisiona con el átomo más cercano cada vez por lo que en cada colisión sólo intervienen dos partículas. La partícula en movimiento, denominada proyectil, pierde parte de su energía cinética al colisionar con otra partícula. Esta pérdida de energía puede hacerla de forma elástica al transmitirla al blanco, o de forma inelástica al interactuar con los electrones del medio en su movimiento. Con respecto a la colisión elástica del

proyectil con el blanco, se necesita determinar las velocidades finales de proyectil y blanco, así como los ángulos de dispersión. Para ello se aplican los principios de conservación de la energía y momento lineal. Por otro lado, las colisiones inelásticas se tratan como pérdidas continuas de energía debido al rozamiento del proyectil con las nubes electrónicas del medio que atraviesa. El método *BCA* se considera válido cuando se reproducen colisiones a altas energías, pero presenta limitaciones para bajas energías [Santos 2009].

### 2.3 MÉTODOS DE SIMULACIÓN ATOMÍSTICA

El objetivo final de cualquier simulación por ordenador, es el de proporcionar una conexión entre teoría y experimento. Cuando hablamos de simulación atomística, resulta muy difícil poder comprobar esta conexión, ya que la información experimental obtenida a nivel microscópico raramente es accesible, por lo que, de los resultados experimentales, se obtienen magnitudes macroscópicas que se tratan de relacionar con los resultados de las simulaciones. Se plantean varias familias de métodos que deberían proporcionar, en principio, resultados macroscópicamente equivalentes [Hockney 1988, Allen 2017]:

1. Métodos deterministas: En ellos, si se conoce la naturaleza de las interacciones entre las partículas, se pueden resolver las ecuaciones de Newton y, a partir de una configuración inicial de posiciones y momentos, determinar de forma unívoca la evolución temporal del estado a escala microscópica, que puede ser relacionado con sus características a nivel macroscópico. La Dinámica Molecular es el principal método de simulación determinista [Alder 1959].
2. Métodos estocásticos: Aquí, se parte de una configuración inicial y se mueven las partículas de forma aleatoria obteniendo sucesivos estados del sistema a nivel microscópico. Para considerar las transiciones entre las diferentes configuraciones, se tiene que tener en cuenta la función de

distribución. El Metrópolis Montecarlo es un ejemplo de los métodos estocásticos de simulación atomística [Metropolis 1953].

3. Métodos híbridos: Se basan en la obtención de las diferentes configuraciones del sistema teniendo en cuenta efectos deterministas y estocásticos a la vez.

En todos estos métodos de simulación atomística, se genera una configuración del sistema a partir de la anterior siguiendo un esquema iterativo. Si estamos ante métodos deterministas, se tienen que discretizar las ecuaciones del movimiento y resolverlas mediante un algoritmo de integración adecuado. Sin embargo, es imposible integrar estas ecuaciones infinitas veces. Por tanto, de la simulación se obtendrá, según sea el caso, un valor instantáneo o un promedio temporal que serán estimaciones aproximadas del parámetro que se quiere determinar. Si pensamos ahora en métodos estocásticos, ocurre algo similar, ya que también es imposible generar los infinitos estados a nivel microscópico necesarios para constituir el sistema. Al final todos los métodos de simulación están sujetos a determinadas limitaciones que no impiden realizar simulaciones prácticas que consigan resultados válidos.

## 2.4 MÉTODOS DE SIMULACIONES BASADOS EN PARTÍCULAS

### 2.4.1 Dinámica Molecular (MD)

El punto de partida de la Dinámica Molecular (MD) consiste en una descripción conocida del sistema físico bajo consideración [Alder 1959]. Dicha descripción se puede expresar directamente como las ecuaciones de movimiento de Newton, o puede ser también una expresión lagrangiana o hamiltoniana, de la que se obtengan las ecuaciones de movimiento aplicando los formalismos apropiados a cada caso [van Gunsteren 1990]. De esta manera el método de la

Dinámica Molecular calcula las propiedades de un sistema resolviendo numéricamente sus ecuaciones de movimiento [Hockney 1988].

La Dinámica Molecular se trata pues de un sistema de simulación determinista. En aquellos sistemas en los que tiene cabida su aplicación, se han de tomar en consideración todos los grados de libertad posibles. Desde un punto de vista clásico, la Dinámica Molecular tiene en consideración las ecuaciones de Newton o Lagrange de la mecánica clásica. Después, se intentan calcular magnitudes físicas del sistema estudiado, tales como potencia, temperatura, energía, etc. Estas ecuaciones de Newton o Lagrange, se discretizan con el objetivo de generar una trayectoria en el espacio de fases y poder así calcular las propiedades necesarias del sistema. Dicha trayectoria, se va generando mediante el uso de un sistema iterativo donde en cada estado, se simula una determinada cantidad de tiempo  $\Delta t$  [Allen 2017].

Este valor típico de incremento de tiempo sitúa a la dinámica molecular en un rango de simulación donde comparativamente con los métodos Monte Carlo suponen unos tiempos cortos. Además, los tamaños de simulación de este método se mueven típicamente entre el nanómetro y las decenas de nanómetros, lo que resulta una limitación para determinadas aplicaciones.

#### **2.4.2 Metrópolis Monte Carlo (MMC)**

En Dinámica Molecular se adopta el esquema de calcular las propiedades de los sistemas físicos a partir de las ecuaciones de movimiento fundamentales, para así crear las trayectorias en el espacio de fases. En cambio, los métodos de Monte Carlo (MC) adoptan una postura diferente: en ellos se comienza con una descripción del sistema, y se elige una configuración adecuada para el problema seleccionado, después se procede a calcular las magnitudes observables del sistema a partir de distribuciones asociadas y la función de partición. La idea es

muestrear las contribuciones principales, para así conseguir una estimación de los observables [Metropolis 1953].

El método de Monte Carlo (MC) se caracteriza por la representación de la solución de un problema en función de una población hipotética, utilizando después una secuencia de números aleatorios para construir una muestra de dicha población, de la que se puede estimar una solución del problema inicial.

Usualmente, se siguen los siguientes tres pasos en los modelos de Monte Carlo:

- En primer lugar, el problema físico bajo consideración se traduce en un modelo análogo probabilístico o estadístico.
- En segundo lugar, este modelo probabilístico es resuelto a partir de un muestreo para el que se toman números aleatorios.
- En un tercer paso, se obtienen los datos a partir de estimaciones estadísticas.

El carácter estocástico de esta forma de operar requiere grandes cantidades de números aleatorios, que son generados por ordenador utilizando generadores aleatorios. Finalmente, la validez de este método está garantizada por el Teorema del Límite Central de la Teoría Estadística.

## 2.5 SIMULACIÓN BASADA EN EVENTOS: MONTE CARLO CINÉTICO (KMC)

El método Monte Carlo Cinético (KMC) se utiliza para simular procesos de activación, es decir, aquellos que ocurren con una probabilidad exponencial de [Martin-Bragado 2004]:

$$P(x_i, x_f) = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (2.1)$$

En estos procesos, los estados son conocidos, y por tanto en las transiciones entre estados uno conoce las energías inicial y final necesarias para aplicar la ecuación 2.1. En KMC no se rechaza ningún estado, lo que acelera bastante el rendimiento del algoritmo en ciertas aplicaciones.

Un ejemplo típico y característico de aplicación de KMC es el proceso de migración de defectos en sólidos. Este proceso puede simularse tanto en sistemas con red cristalina (AKMC) como en sistemas sin red cristalina o en la que ésta no es tenida en cuenta (OKMC).

### 2.5.1 Monte Carlo Cinético con Red (AKMC)

La técnica de Monte Carlo con red, también llamada en la literatura Monte Carlo Atomístico (LKMC o AKMC) resulta ser excelente para estudiar los procesos de migración de átomos en capas policristalinas delgadas [Rubio 2003], la recristalización [Martin-Bragado 2009] y el crecimiento epitaxial [Martin-Bragado 2016], y puede ser utilizada también para los fenómenos basados en difusión en material masivo (*bulk systems*) [Martinez 2012]. Su punto clave consiste en permitir el salto de un átomo de una posición de la red a una posición vecina, con una determinada energía de activación  $E_a$  [Martin-Bragado 2004].

El algoritmo AKMC mueve un átomo cada vez, e incrementa el tiempo de la simulación en una cantidad proporcional al inverso de la suma de todas las frecuencias de migración. A su vez, la probabilidad de salir elegido es proporcional a dicha frecuencia de salto: cuanto más grande sea la frecuencia de salto, más grande será el número asociado con su evento particular, de tal forma que se usa esta frecuencia para elegir el siguiente átomo que saltará, haciendo la elección de manera aleatoria, pero teniendo en cuenta que la probabilidad de que un átomo salga elegido debe ser proporcional a su frecuencia de migración. Por último, tras mover el átomo seleccionado, toda la información que tenían los átomos de las inmediaciones debe ser actualizada, junto con sus frecuencias de salto [Martin-Bragado 2004].

El método AKMC puede incluir de manera natural las vacantes, proporcionando así posiciones posibles de salto a los átomos vecinos. Este método presenta mayores dificultades, y requiere de refinamientos posteriores, para incluir defectos de tipo intersticial. En ocasiones, para la simulación de interdifusión en aleaciones o de difusión de impurezas, se utiliza una versión simplificada de los modelos AKMC en las que se prescinde de considerar explícitamente los defectos y se considera, en cambio, unas frecuencias efectivas de intercambio entre átomos que dependerán de las difusividades, que, a su vez, estarán mediadas por defectos [Zhou 2016]. Este tratamiento simplificado no permite incluir de manera directa el efecto de la radiación ni de la posible supersaturación de defectos debida a otros fenómenos.

### 2.5.2 Monte Carlo Cinético sin Red (OKMC)

En el método Monte Carlo Cinético sin red (denominado en la literatura *Non-Lattice Kinetic Montecarlo*, NLKMC, o más comúnmente *Object Kinetic Monte Carlo*, OKMC) no se simula toda la red cristalina del material, sino que sólo se van a tratar impurezas, dopantes o defectos intrínsecos (intersticiales y vacantes)

motivo por el cual los tiempos de simulación conseguidos con este método pueden ser hasta tres órdenes de magnitud mayores que los conseguidos con AKMC [Jaraiz 1998, Jaraiz 2007, Dopico 2015, Martin-Bragado 2018]. En OKMC, se simula la cinética del sistema mediante los eventos que estas impurezas, dopantes o defectos pueden llevar a cabo y las interacciones que pueden existir entre ellos.

Cada elemento que forma parte de una simulación OKMC puede ser tratado como partícula o como defecto y a su vez, puede encontrarse aislado o formar parte de un grupo de partículas. En este tipo de simulaciones, se pueden considerar muchos tipos de partículas y defectos. Todos los posibles eventos que estos elementos puedan llevar a cabo, así como las interacciones que puedan existir entre ellos, deben ser definidos. Esto implica un gran número de parámetros a especificar [Martin-Bragado 2004].

OKMC es el método que hemos utilizado para las simulaciones de nuestros sistemas. El algoritmo OKMC, en gran medida análogo al AKMC, tiene como objetivo seguir la evolución dinámica de un sistema que podría encontrarse fuera del estado de equilibrio. Dicho algoritmo asume que hay diferentes estados en el sistema, y que las transiciones entre estos estados son Markovianas, es decir, que la transición  $r_{ij}$  depende sólo del estado  $i$  inicial y del estado  $j$  final, y que tales transiciones son independientes del tiempo. Estas transiciones  $r_{ij}$  son los parámetros de entrada del algoritmo. En nuestro caso particular, los modelamos asumiendo la Teoría del Estado de Transición Armónica como leyes de tipo Arrhenius con una barrera de activación  $E_{ij}$  (más grande que  $k_B T$  para este enfoque de trabajo) y un prefactor  $P_{ij}$ .

$$r_{ij} = P_{ij} \times \exp(-E_{ij}/k_B T). \quad (2.2)$$

Una vez conocidas todas las frecuencias de transición  $r_{ij}$  para todos los posibles estados del sistema (es decir, dados como parámetros de entrada) se inicia el algoritmo OKMC. Por simplicidad se omite el estado inicial en las tasas de transición y se escriben como  $r_j$ , siendo  $j$  el estado final alcanzable desde un estado inicial particular  $i$ . Utilizando esta notación, el método directo KMC se aplica de la siguiente manera [Martin-Bragado 2013b]:

1. Obtener la frecuencia total (*total rate*).

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

siendo  $N$  el número total de transiciones en el sistema dado.

2. Calcular dos números aleatorios,  $\alpha$  y  $\beta$  en el intervalo  $(0, 1]$ .
3. Buscar  $j$ , el evento a ejecutar, para el cual  $\sum_{j'=1}^{j-1} r_{j'} < \alpha R_i \leq \sum_{j'=1}^j r_{j'}$ .
4. Ejecutar el evento  $j$ : transformar la transición particular elegida de  $i$  a  $j$ .
5. Incrementar el tiempo total de simulación:

$$\Delta t_i = \frac{\ln(1/\beta)}{R_i}. \quad (2.4)$$

6. Recalcular los ratios afectados.

7. Volver al paso 1 hasta que se hayan simulado todos los tiempos solicitados.

El algoritmo OKMC se ocupa de la evolución temporal. La dependencia del espacio es intrínseca a la definición correcta de cada evento. El simulador OKMC contiene, por tanto, los siguientes módulos [Martin-Bragado 2004, 2013b]:

- Objetos (defectos) y la lista de sus ratios de transición y acciones asociadas.
- Un gestor de ratios para calcular la evolución del tiempo y recoger el evento a realizar.
- Un gestor de espacio para manipular las traslaciones espaciales, la búsqueda de vecinos y las interacciones de los defectos.

Este método de simulación presenta dos ventajas fundamentales frente a los AKMC y MD. La primera de ellas es el tamaño de los sistemas que se pueden simular (hasta el orden de los cientos de nm llegando incluso al umbral de la micra) mientras que la segunda está en los tiempos de simulación (del orden de varios meses o incluso años y pudiendo llegar a los siglos a baja temperatura). Todo esto hace que computacionalmente sea mucho más eficiente. Sin embargo, presenta como principal inconveniente el tomar una descripción simplificada del problema.

Finalmente, y a modo de conclusión, podemos decir que, para nuestro propósito de simular atomísticamente la evolución estructural de materiales, existen dos grandes grupos en cuanto a técnicas de simulación se refiere (ver figura 2.1). Por un lado, están los métodos de Monte Carlo, que podemos separar en Monte Carlo Cinético (con red AKMC o sin red OKMC), Metrópolis Monte Carlo y Aproximación de las Colisiones Binarias y por otro lado tenemos la

Dinámica Molecular que a su vez puede usar modelos *Ab initio*, *Tight Binding* o Potenciales Empíricos.

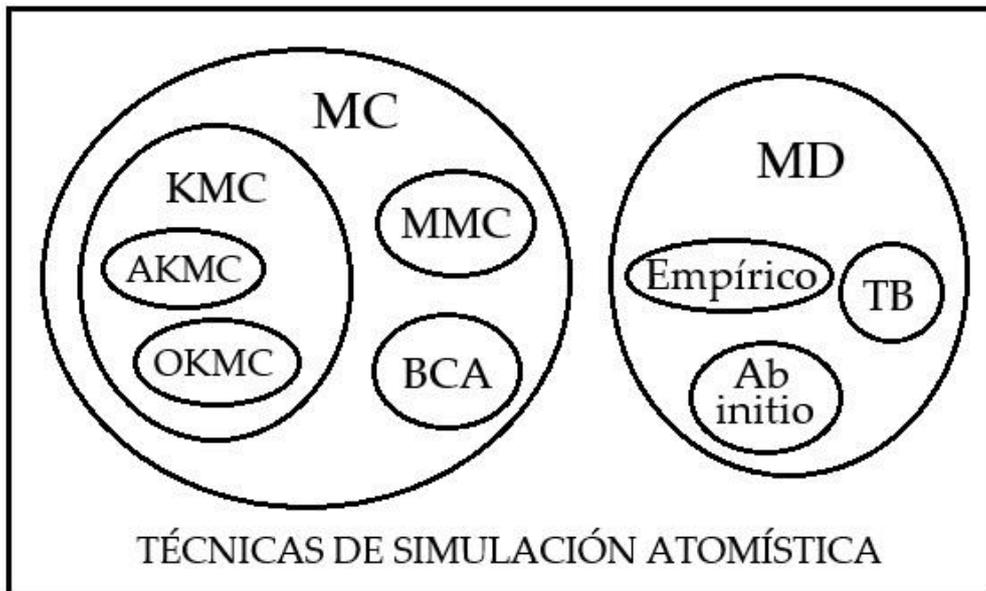


Figura 2.1. Agrupación de algunas de las técnicas de simulación atómicas más relevantes.

## 2.6 HERRAMIENTAS DE SIMULACIÓN UTILIZADAS

### 2.6.1 Simulador MMONCA

KMC es una técnica ampliamente utilizada para simular la evolución de sistemas sólidos sometidos a condiciones extremas. A pesar de que esta técnica fue desarrollada hace varias décadas, hasta hace no mucho, no existían herramientas de simulación bien establecidas y de fácil acceso para los investigadores interesados en este campo, a diferencia de lo que ocurría en el caso de los cálculos *Ab initio* [Kresse 1996] o Dinámica Molecular clásica [LAMMPS

2018], por ejemplo. De hecho, los investigadores debían desarrollar sus propias herramientas o utilizar herramientas que carecían de mantenimiento para realizar este tipo de simulaciones. Para satisfacer esta necesidad, se han desarrollado sucesivamente diversas iniciativas tales como DADOS [Jaraiz 1998] para la simulación de procesos en silicio; BIGMAC [Johnson 1998], que se caracteriza por su versatilidad en la creación de objetos y eventos; Sentauros Process KMC [Sentauros 2012], software comercial basado en el anterior; LAKIMOCA [Domain 2004], simulador KMC utilizado para metales en condiciones de irradiación; y recientemente MMONCA [Martin-Bragado 2013b], un simulador Modular Monte Carlo.

MMONCA, es una potente herramienta de simulación (capaz de simular del orden de  $10^6$  *eventos/seg*) que da solución a las necesidades de simulación de los procesos de irradiación y crecimiento en sólidos en el campo de la microelectrónica y de la energía nuclear, MMONCA presenta una serie de características que lo hacen un simulador adecuado para nuestros intereses [Martin-Bragado 2013b]:

- Se trata de un simulador modular, por lo que existe la posibilidad de utilizar varios métodos de simulación (OKMC, AKMC, etc.).
- Es bastante flexible como indica la aceptación de un lenguaje de programación como TCL.
- Es eficiente, ya que está escrito usando programación orientada a objetos (C++).
- Posee herramientas de autotest.
- Está orientado al usuario final ya que es personalizable a través de archivos de entrada en lugar de cambios de código.

La figura 2.2 muestra la estructura general del simulador. MMONCA ha sido implementado como extensión de C++ y es compatible con el lenguaje TCL. Esto permite utilizar un lenguaje ya existente y conocido para el script de entrada e implementar una interfaz de usuario. La interfaz de usuario se basa en una capa del intérprete TCL, extendida para adaptarse a OKMC. La extensión cuenta con módulos especializados para controlar el espacio, el tiempo y los defectos. Se admiten varios tipos defectos como objetos a simular: defectos extendidos (ED), partículas móviles (MP), conglomerados de daños (DC), *multi-clusters* (MC) e interfaces (Int).

Los comandos que se han incorporado permiten al usuario definir una caja de simulación, definir de forma tridimensional la estructura material de la simulación, leer el dañado desde un archivo externo, definir el recocido del daño, la lectura y escritura de los parámetros necesarios para la simulación a partir del archivo de entrada, y la salida de diferentes cantidades generadas durante la simulación, siendo las más importantes las concentraciones y posición y tipos de defectos.

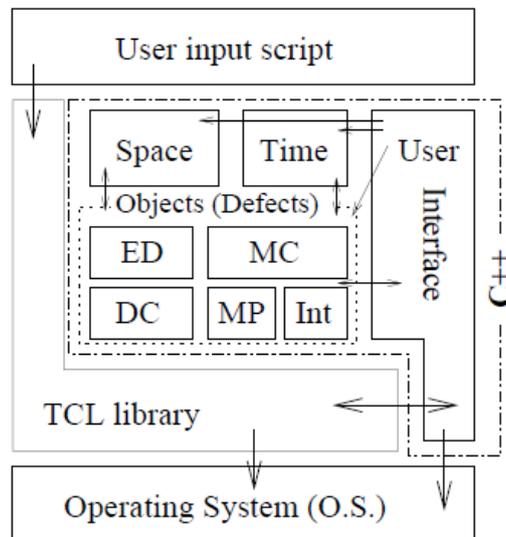


Figura 2.2. Estructura general del simulador MMONCA [Martin-Bragado 2013b].  
Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2013.

### 2.6.2 Análisis de los resultados con MATLAB

MATLAB es un software matemático interdisciplinar que presenta un lenguaje propio de programación y que además ofrece un entorno de desarrollo integrado. Es la abreviatura de MATrix LABoratory (laboratorio de matrices). Básicamente trata los datos de forma matricial. Permite representar datos y funciones, crear las denominadas interfaces de usuario (GUI), comunicarse con otros dispositivos hardware y con programas en otros lenguajes, importar datos en otros formatos, etc. Se trata de un software muy utilizado en el ámbito de la ingeniería [Wikimatlab].

Los ficheros de datos obtenidos de las salidas que proporciona MMONCA, pueden ser importados por MATLAB para su posterior tratamiento. Estos ficheros proporcionan las dimensiones espaciales de las cajas simuladas ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) y el valor de concentración de átomos de Cr en dichas cajas. La figura 2.3 muestra una parte de un fichero de datos de salida proporcionado por MMONCA.

x (nm)	y (nm)	z (nm)	conc Cr (cm <sup>-3</sup> )
0.3	0.3	2.1	8.33333e+22
0.3	0.3	2.7	7.40741e+22
0.3	0.3	3.3	7.87037e+22
0.3	0.3	3.9	6.94445e+22
0.3	0.3	4.5	6.48148e+22
0.3	0.3	5.1	5.55556e+22
0.3	0.3	5.7	6.48148e+22
0.3	0.3	6.3	6.94445e+22
0.3	0.3	6.9	5.55556e+22
0.3	0.3	7.5	6.94444e+22
0.3	0.3	8.1	5.55556e+22
0.3	0.3	8.7	6.01851e+22

Figura 2.3. Datos de salida proporcionados por MMONCA.

Una vez importados los ficheros de datos, se han utilizado códigos de MATLAB para obtener una serie de representaciones diferentes que nos han permitido estudiar y analizar los resultados obtenidos de las simulaciones. En primer lugar, se ha procedido a la representación de los datos para visualizar los perfiles de concentración tanto unidimensionales (1D) como bidimensionales (mapas de composición en 2D). En la representación 1D se han tenido en cuenta únicamente la coordenada espacial "x" y la concentración de Cr para esta posición, mientras que la representación 2D, se corresponde con secciones del dominio de simulación donde se han realizado promedios en las concentraciones de las cajas incluidas en estas secciones. Estas representaciones nos han permitido estudiar la evolución de las superredes de FeCr en función de los tiempos de recocido. La figura 2.4 muestra una representación 1D (imagen superior) y un mapa de composición (imagen inferior).

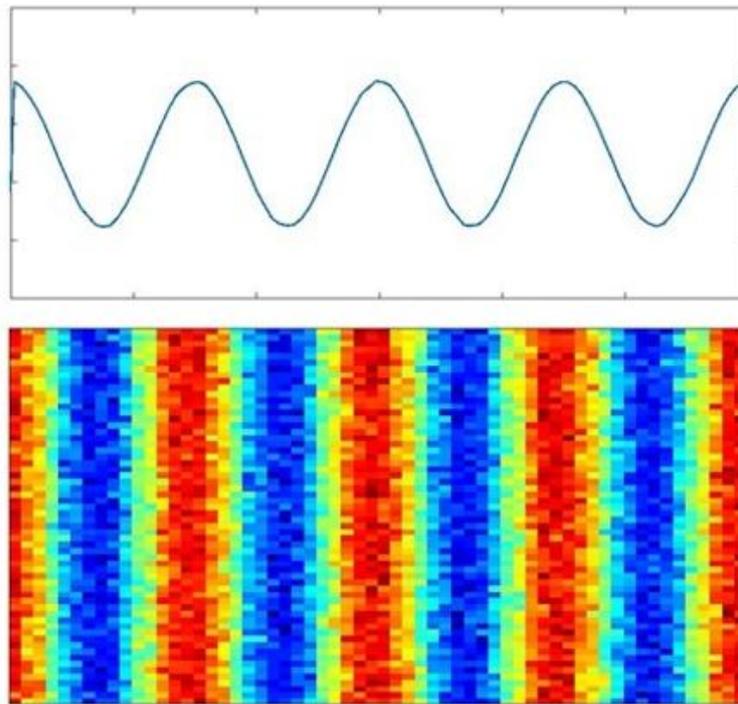


Figura 2.4. Representación de perfiles de concentración mediante MATLAB en 1D (superior) y mapa de composición en 2D (inferior).

Para el segundo tipo de representación, se han utilizado técnicas de segmentación de imágenes y modelos deformables para delimitar las regiones de intercara. La segmentación de imágenes, busca descomponer una imagen en las partes que la constituyen, como son fondo y objetos. Este objetivo lo consigue mediante la partición o división de la imagen en diferentes regiones homogéneas y disjuntas entre sí considerando elementos como el contorno y, que tienen en común determinadas características de sus píxeles que permiten distinguir unas regiones de otras. En nuestro caso particular, los valores de concentración de la aleación, la dirección de los bordes y la magnitud del gradiente, por ejemplo, son características a utilizar para la segmentación [El-Baz 2011].

El método de segmentación más sencillo es la segmentación por umbral [El-Baz 2011]. Aquí, sólo se tiene en cuenta el valor de un umbral  $\gamma$ , previamente fijado y, que en nuestro caso, puede ser la concentración de Cr (%) en una determinada caja. El código obtiene el valor en cuanto a % en Cr se refiere de una caja (voxel en el lenguaje de procesado de imagen) y lo compara con el valor umbral. Si este valor está por encima del umbral decidirá la fase  $\alpha'$  (rica en Cr) mientras que si está por debajo decidirá la fase  $\alpha$  (rica en Fe) [Berenguer-Vidal 2012]. Podemos refinar este proceso con la introducción de un doble umbral  $\gamma - \gamma'$ , de forma las fases  $\alpha - \alpha'$  se deciden si el valor de la caja está por debajo de  $\gamma$  o por encima de  $\gamma'$  respectivamente, mientras que si dicho valor se encuentra entre  $\gamma - \gamma'$ , de decide la región de intercara [Berenguer-Vidal 2012]. Este método no tiene en cuenta los valores de concentración de las cajas vecinas y, además, depende del valor umbral prefijado, que además puede tener un cierto grado de arbitrariedad, por lo que, si los datos presentan poca resolución, se pueden producir valores anómalos. Además, tampoco tiene en cuenta la forma del objeto a segmentar. El método tiene como principal ventaja la sencillez, pero, por el contrario, es poco preciso [El-Baz 2011].

Cuando se quiere proceder a la segmentación de una imagen con un cierto grado de complejidad y que incluso, puede variar a lo largo del tiempo, se

utilizan modelos deformables, donde, además del valor de cada caja, se tiene en cuenta la forma del objeto [Zhang 2008, Berenguer-Vidal 2012]. Los modelos deformables son curvas o superficies matemáticas que, definidas dentro de una imagen, se deforman bajo la analogía de la influencia de fuerzas internas o externas. Las denominadas como fuerzas internas, vienen determinadas por la geometría de la superficie deformable o curva. Estas “fuerzas”, se usan para conservar la estructura del modelo deformable. Las denominadas como fuerzas externas, quedan determinadas por la información que contiene la imagen en la que enmarcamos nuestro modelo. Se usan para que el modelo se posicione hacia los bordes de un objeto o forma que se encuentre en la imagen [Xu 2000].

Para la identificación de las regiones de intercara, en este trabajo se han utilizado modelos deformables implícitos [Zhang 2008, Berenguer-Vidal 2012]. En estos modelos, se utilizan superficies que tienen una dimensión más que la imagen a segmentar, es decir, si el mapa de composiciones a segmentar es en 3D, la hipersuperficie usada en el modelo será en 4D. Esto nos permite la segmentación de topologías que pueden ser cambiantes con el tiempo. Es un modelo adaptativo basado en gradientes que, por así decirlo, empujan a la superficie hacia los límites del contorno de la imagen. Estos modelos pueden tener ciertas restricciones físicas definidas matemáticamente como pueden ser elasticidad, rigidez, rugosidad, etc, que pasan a ser parámetros del modelo. La principal desventaja que presentaban estos modelos era la lentitud a la hora de segmentar la imagen, aunque este problema es fácilmente superable gracias a la capacidad de cálculo que presentan los procesadores actuales. La figura 2.5 muestra la delimitación de la región de intercara (zona comprendida entre las líneas rojas y azules) de una aleación de FeCr utilizando el modelo deformable descrito por [Zhang 2008, Berenguer-Vidal 2012] y adaptado a MATLAB.

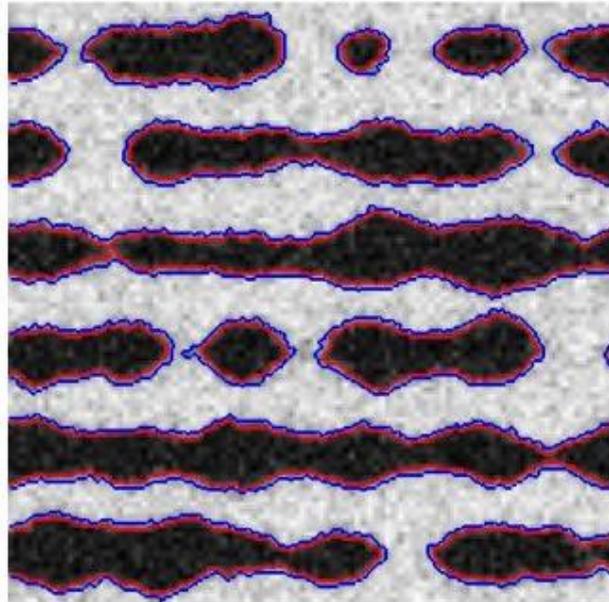


Figura 2.5. Delimitación de la región de intercara en una aleación de FeCr utilizando modelos deformables en MATLAB.

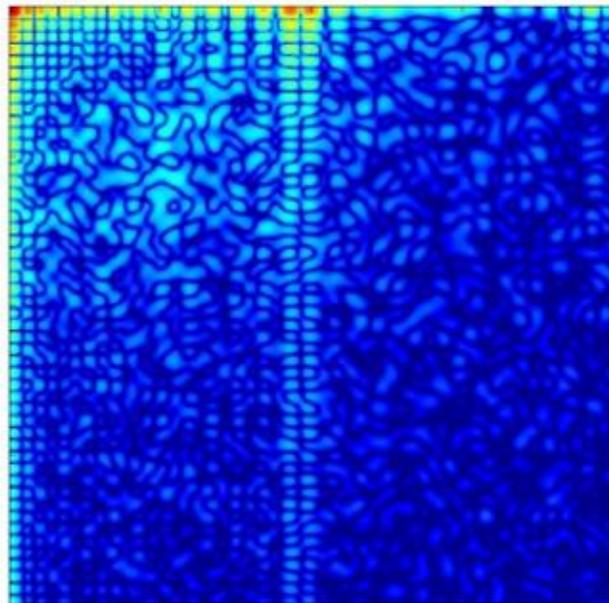


Figura 2.6. Imagen en el dominio de la frecuencia espacial utilizando técnicas de Fourier de análisis frecuencial.

Por último, también se han utilizado técnicas de análisis de Fourier adaptadas a MATLAB para transformar los datos del dominio espacial al dominio de la frecuencia espacial [Berenguer-Vidal 2011, 2012]. La figura 2.6 nos muestra una imagen transformada a dicho dominio de la frecuencia usando códigos MATLAB.

Finalmente, y a modo de resumen, la figura 2.7 muestra el flujo de trabajo seguido para la obtención de los resultados. En primer lugar, se programaron scripts (ver anexo I) en el lenguaje TCL, que contenían los parámetros del modelo y el escenario a simular. Estos scripts fueron ejecutados por el simulador MMONCA que a su vez proporcionó las salidas en forma de ficheros de datos (ver figura 2.3). Por último, estos ficheros de datos fueron importados por MATLAB para su tratamiento y la posterior obtención de los resultados.

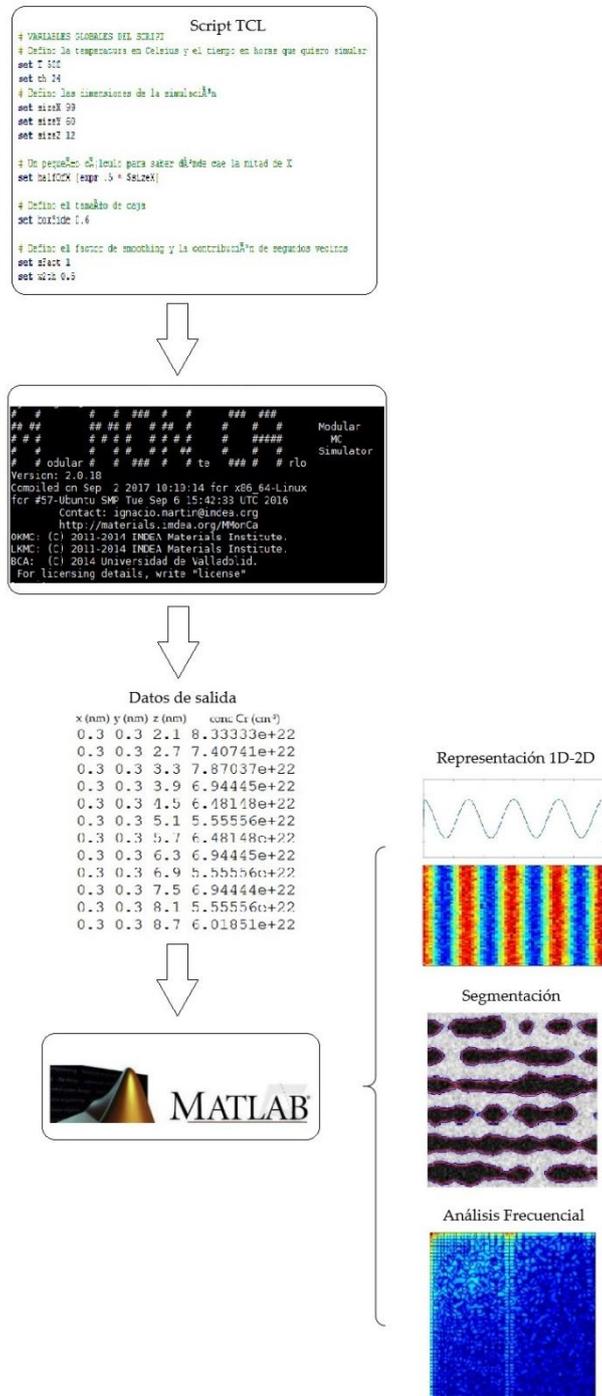


Figura 2. 7. Flujo de trabajo seguido en esta tesis.



# **III – FENOMENOLOGÍA Y SIMULACIÓN DE LAS ALEACIONES DE FeCr**



### III – FENOMENOLOGÍA Y SIMULACIÓN DE LAS ALEACIONES DE FeCr

#### 3.1 DIAGRAMA DE FASES EN ALEACIONES METÁLICAS

La composición química y la microestructura determinan las propiedades físicas de una aleación metálica. Respecto a la microestructura, se puede establecer la mayor parte de las veces mediante el diagrama de fases de la aleación, que es capaz de resumir de una manera gráfica los márgenes de composición y temperatura de cada una de las fases que existen en condiciones de equilibrio termodinámico [Baker 1992]

Se puede definir una fase como una región homogénea de un sistema (aleación en este caso) que, aunque pueda estar en contacto con otras partes de dicho sistema, está separada por un límite bien definido. Se trata de una región del material con propiedades físicas y químicas homogéneas que difiere en su microestructura y/o composición, de otra región [Baker 1992]. Si una sustancia puede existir en dos o más formas (por ejemplo, el hierro, que puede cristalizar tanto en la estructura cúbica centrada en las caras, fcc, como en la cúbica centrada en el cuerpo, bcc) cada una de estas formas constituye una fase con diferentes propiedades físicas [Porter 1991].

Cuando una aleación presenta varias fases, podemos considerar que el sistema se encuentra en equilibrio si la energía libre (o energía libre de Gibbs) es mínima para condiciones fijadas de presión, composición y temperatura, lo que implica, en lo que a nivel macroscópico se refiere, que el sistema se mantendrá estable. Un sistema que presente más de una fase en equilibrio termodinámico, se dice que se encuentra en “equilibrio de fases” [Philibert 2012]. Tanto la energía libre como los diagramas de fases, proporcionan información sobre las características del equilibrio que presenta un determinado sistema, sin embargo, no proporcionan información sobre el tiempo requerido para llegar a dicho

equilibrio. Puede ocurrir que el estado de equilibrio nunca se alcance completamente debido a que la evolución del sistema sea muy lenta. Si esto ocurre, diremos que el sistema se encuentra en una situación de no equilibrio o metaestable [Baker 1992]. Al observar el diagrama de fases de una aleación, es importante identificar el gap de miscibilidad, que se corresponde con un rango de temperaturas y composición donde una fase, que es estable, a temperaturas más altas se descompone en dos o más fases [Baghsheikhi 2009].

Los diagramas de fases de las aleaciones metálicas se pueden obtener de forma teórica y/o experimental, sin embargo, la gran mayoría de ellos se han obtenido de esta última forma debido a la falta de datos termodinámicos [Danoix 2000, Dubiel 1987, Xiong 2010, Capdevila 2012]. Conocer estos diagramas permite a científicos poder elegir a priori las condiciones iniciales y finales de los procesos donde entran en juego las aleaciones metálicas. Se puede establecer, por tanto:

- Los elementos de partida y las condiciones necesarias convenientes para un determinado proceso.
- La proporción de las fases que componen posibles situaciones intermedias y finales del producto, en función de temperatura, presión, etc.
- La solubilidad de una fase en otra.
- Las transformaciones que puede sufrir un material en función de la temperatura, presión y entorno.
- Las previsiones sobre la estructura microscópica, y, en consecuencia, algunas de sus propiedades.

Cuando un metal sólido se disuelve en otro metal, la fase resultante es denominada solución sólida. En dicha solución sólida, se mantiene la estructura

cristalina original del disolvente, siendo éste, el metal que se encuentra en mayor proporción dentro de la solución [Petrucci 2010].

Los metales obtenidos de forma industrial son policristalinos, es decir, están formados por pequeños cristales donde cada uno de ellos presenta una estructura atómica periódica [Petrucci 2010]. Cuando se centra la observación de un metal o aleación en tamaños del orden de micras, se dice que se está observando la microestructura del material. Cuando la escala de observación es del orden del nanómetro, se puede usar, el término menos convencional pero más específico de “nanoestructura”. En adelante utilizaremos dichos términos de manera indiferente, salvo casos puntuales que requieran de una aclaración. La microestructura de las aleaciones metálicas se caracteriza por el número de fases presentes y por la proporción y distribución de las mismas.

### 3.2 MECANISMOS DE SEPARACIÓN DE FASES

La descomposición espinodal es un proceso por el cual una aleación se descompone espontáneamente en las diferentes fases que la componen en una situación de equilibrio. Aparece cuando no hay una barrera termodinámica para esta descomposición. Dentro del gap de miscibilidad se distinguirán dos regiones: una en la que no hay barrera para la transformación, que será la región con descomposición espinodal, y otra en la que sí existe barrera, por lo que será una región en la que la aleación es metaestable y que, refiriéndose al proceso que tendrá lugar, denominaremos región de nucleación/crecimiento.

Cahn determinó que la descomposición espinodal posee dos propiedades: (1) Ocurre en todas partes dentro de la muestra, con la excepción de imperfecciones estructurales en las que la velocidad o el mecanismo pueden ser diferentes, y (2) la amplitud de las fluctuaciones de la composición crecerá hasta alcanzar un equilibrio metaestable [Cahn 1961].

Desde el punto de vista termodinámico, la región espinodal será aquella en la que la curvatura de la energía libre es negativa [Cahn 1961]. La frontera con la región de crecimiento/nucleación vendrá dada por aquellos puntos que cumplen con la condición de que la segunda derivada de la energía libre es cero. La figura 3.1 muestra un diagrama de la región espinodal en función de la concentración.

En la descomposición espinodal en aleaciones metálicas, el mecanismo que consigue la separación de fases es la difusión [Philibert 2012]. Cuando hay descomposición espinodal y hay movimientos atómicos, los átomos tienden a juntarse con los de su misma especie dando lugar a una difusión “cuesta arriba”. Aquí el flujo de átomos seguirá el mismo sentido que el gradiente, mientras que en los procesos de difusión estándar el flujo va en sentido contrario al gradiente. En consecuencia, el movimiento atómico en condiciones de descomposición espinodal puede describirse por una difusión con coeficiente de difusión negativo [Mehrer 2007]. Supongamos una aleación que presente 2 fases, A y B (que pueden ser rica en Fe y rica en Cr), en la región de descomposición espinodal, cualquier pequeña fluctuación de la composición aumenta, haciendo que las regiones ricas en A se hagan más ricas en A y ocurriendo lo mismo para B. Este proceso conduce a una disminución de la energía libre.

Grosso modo, la secuencia de la descomposición espinodal a partir de una aleación inestable uniforme genérica AB, queda ilustrada en la figura 3.2 [Martin-Bragado 2013a] y sería: (1) En un momento inicial, se produce una fluctuación aleatoria (figura 3.2.a), (2) a partir de esta fluctuación se dispara el proceso de descomposición espinodal aumentando la concentración de las zonas ricas y disminuyendo la concentración de las zonas pobres del elemento en cuestión aumentando la amplitud de la fluctuación (figura 3.2.b). (3) Cuando las concentraciones llegan al borde de la zona estable, se satura la amplitud y comienza a aumentar la extensión de las regiones (figura 3.2.c). La morfología de estas regiones es intrincada y se asemeja a unas venas (“*vein-like*”). (4) A partir de aquí, el proceso, que será lento, consistirá en minimizar fronteras, redondeando

esquinas, fusionando zonas análogas vecinas y creciendo los dominios de cada una de las fases (figura 3.2.d).

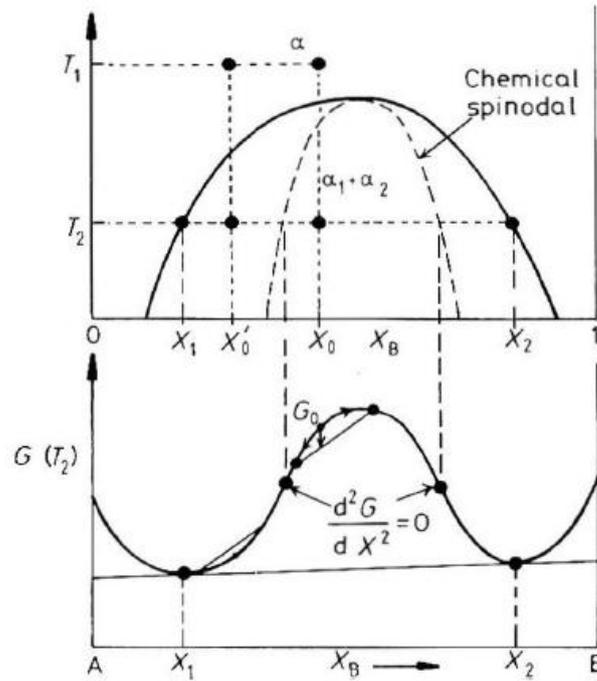


Figura 3.1. Región de descomposición espinodal en función de la concentración [Porter 1991].

La nucleación/crecimiento es otro mecanismo de descomposición de una aleación en sus fases de equilibrio que ocurre cuando la curvatura de la energía libre es positiva, pero se encuentra en la región metaestable del diagrama de fases [Ayers 2012]. La nucleación es un proceso no espontáneo que requiere de una semilla inicial en forma de fluctuaciones localizadas en la composición que son lo suficientemente grandes para entrar localmente en la zona de descomposición espinodal dando comienzo a la descomposición de fases. En la figura 3.3 [Martin-Bragado 2013a, Findik 2012] se representa la simulación del proceso de crecimiento en una aleación binaria genérica  $AB$  a partir de un punto de

nucleación inducido artificialmente (figura 3.3.a). Como se puede observar, la zona rica en B (amarillo) que crece lo hace a costa del vaciar de átomos B las zonas limítrofes (morado  $\rightarrow$  negro) en las cuales dará lugar a un gradiente y un flujo de átomos B que conducirá hacia la zona en crecimiento (figura 3.3.b-c-d), reproduciendo el mecanismo de nucleación/crecimiento clásico descrito en la literatura.

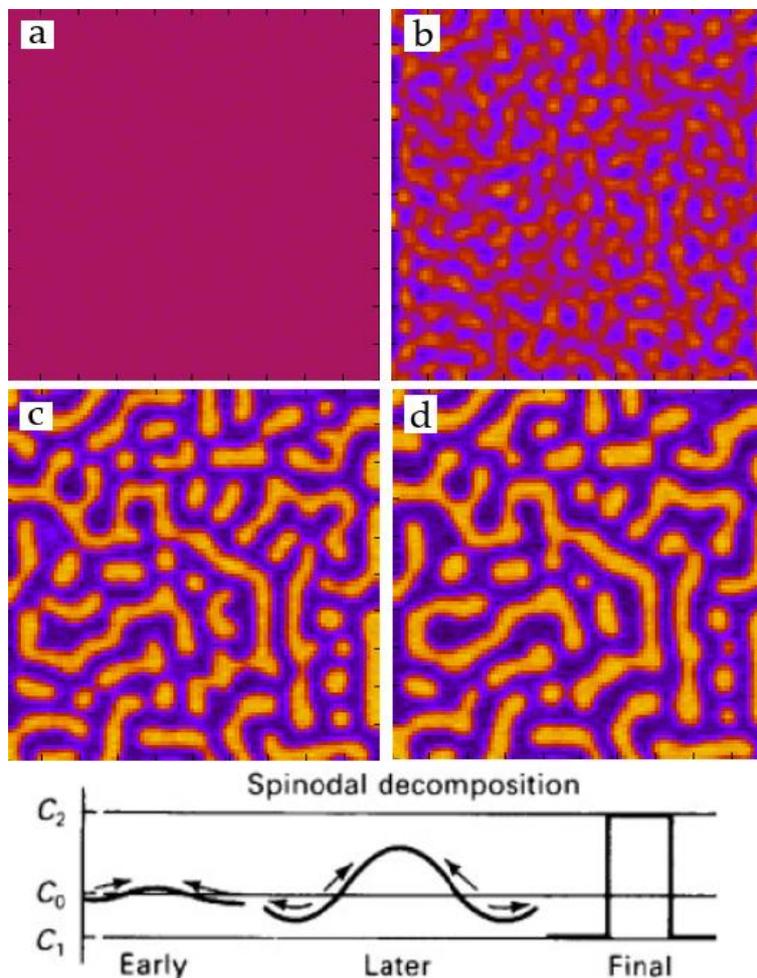


Figura 3.2. Secuencia de separación de fases por descomposición espinodal. Superior: simulación OKMC [Martin-Bragado 2013a] superior. Inferior: esquema conceptual [Findik 2012]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2012.

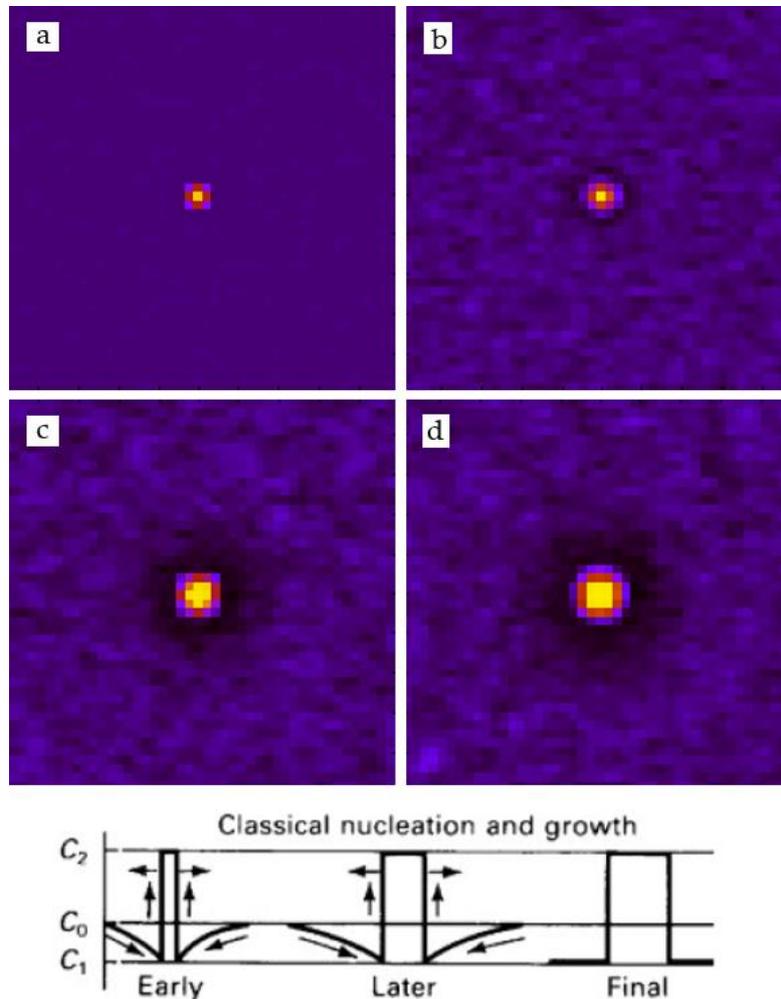


Figura 3.3. Secuencia de separación de fases por nucleación y crecimiento. Superior: simulación OKMC [Martin-Bragado 2013a] superior. Inferior: esquema conceptual [Findik 2012]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2012.

La nucleación y crecimiento puede ser entendido como una transformación de fase "discontinua", mientras que la descomposición espinodal es una transformación de fase "continua" [Ayers 2012]. Desde el punto de vista del modelado y la simulación, la aparición de discontinuidades supone una dificultad para los modelos de carácter continuo en los que la evolución viene dada por ecuaciones en las que aparecen los gradientes, donde la zona de discontinuidad

aparecería con gradiente infinito. Sin embargo, para modelos atomísticos esto no supone dificultad [Erdelyi 2011].

### 3.3 SEPARACIÓN DE FASES EN FeCr

Un caso particular de aleación metálica binaria, que es la que nos ocupa en esta tesis, es la de FeCr. El Fe y el Cr muestran una solubilidad total en estado líquido. Por otro lado, en el estado sólido, a temperaturas intermedias y bajas (típicamente inferiores a 600 °C), existe un gap de miscibilidad dentro del cual coexisten una fase rica en hierro ( $\alpha$ ) y una fase rica en cromo ( $\alpha'$ ) [Bonny 2008]. En el caso de la aleación de FeCr, la separación de fases no implica un cambio del sistema cristalográfico, pues ambas fases tienen estructura cristalina cúbica centrada en las caras (bcc), sino solamente de composición atómica. Sin embargo, la separación de fases conlleva cambios en las propiedades mecánicas del material, tales como resistencia, dureza, resistencia a la fractura y ductilidad. De hecho, la separación de fases introduce fragilidad en algunos aceros inoxidables cuando la temperatura de servicio está entre 200 y 550 °C, deteriorando sus propiedades. Esto puede tener gran importancia tecnológica ya que el sistema FeCr constituye la base de la familia del acero inoxidable, que se encuentra entre los materiales de ingeniería más importantes. Por tanto, es importante entender el mecanismo de separación de fases para resolver dicho problema [Baghsheikhi 2009]. Como contrapunto, la separación de fases en FeCr puede tener consecuencias positivas en procesos de envejecimiento cuidadosamente diseñados para mejorar las propiedades de la aleación [Ayers 2012]. La forma y los límites del gap de miscibilidad, así como de los mecanismos de descomposición espinodal y nucleación/crecimiento en las aleaciones de FeCr han sido objeto de una amplia investigación en los últimos cincuenta años.

Williams y Paxton [Williams 1957] publicaron un estudio sistemático sobre el gap de miscibilidad en el FeCr en 1957. Utilizando mediciones de dureza, resistividad y magnéticas, mostraron que el gap de miscibilidad abarcaba un

rango amplio y era simétrico, con una temperatura crítica de alrededor de 560 °C en torno al 50-60 % de contenido en Cr que luego se extendía hasta el 5-10 % de Cr en el lado rico en Fe y hasta el 90-95 % de Cr en el lado rico en Cr a una temperatura de 300 °C. Por otro lado, se conoce que una fase intermetálica, llamada  $\sigma$ , se forma en un rango de temperaturas que va desde los 700 °C hasta los 400-430 °C, y, por lo tanto, puede existir simultáneamente con fases ricas en Fe y Cr. Sin embargo, como se ha constatado posteriormente, la cinética de la formación de fases de  $\sigma$  es muy lenta en comparación con la de  $\alpha$  y  $\alpha'$  [Danoix 2000].

Vintaykin et al. [Vintaykin 1969] estudiaron la cinética de la descomposición a baja temperatura después de los tratamientos a diferentes temperaturas de envejecimiento en el rango de 600 a 1300 °C. Demostraron, usando dispersión de neutrones de ángulo pequeño, que la velocidad de descomposición era mayor para tratamientos a temperaturas más baja, como ha sido posteriormente confirmado por resultados posteriores [LaSalle 1986, Zhou 2016].

En 1971 Chandra y Schwartz [Chandra 1971] estimaron los límites de la línea espinodal. Sabiendo que las regiones ricas en Cr son paramagnéticas a temperatura ambiente, aplicaron la Espectroscopia Mössbauer y lograron distinguir entre los mecanismos denominados espinodales y nucleatorios por este método. Sin embargo, la Espectroscopia de Mössbauer tiene dos inconvenientes: por un lado, no es capaz de proporcionar ninguna información sobre la morfología y por otro, no puede seguir fácilmente las fluctuaciones en la composición, especialmente durante las primeras etapas de la separación de fases [Brenner 1982].

Brenner et al. [Brenner 1982] aplicaron Microscopía de Iones de Campo (FIM), Tomografía de Sonda Atómica (APT) y prueba de microdureza de Vickers para estudiar la evolución de la microestructura en un sistema FeCr con 32 % de Cr envejeciendo una muestra a 470 °C durante tiempos que llegaron hasta las

11000 horas. Observaron que las regiones ricas en Cr crecieron en tamaño a medida que aumentaba el tiempo de envejecimiento y que la morfología de la estructura consistía en finas venas de forma irregular de la fase  $\alpha'$  que se extendían a través del grueso del material. Los precipitados estaban interconectados, especialmente durante las etapas iniciales de la separación de fases y no se encontró evidencia que indicara una orientación preferencial para  $\alpha'$ , es decir, esta fase estaba orientada al azar. También mencionaron que la variación en los picos de composición se debe al muestreo simultáneo de los átomos de las regiones adyacentes  $\alpha$  y  $\alpha'$ , además de las variaciones introducidas por la dispersión estadística. Otra observación notable fue que, aunque la composición de las regiones de  $\alpha'$  alcanzó su contenido de equilibrio después de unas 670 horas, el ancho promedio de las regiones de  $\alpha'$  siguió aumentando hasta el tiempo máximo investigado de 11000 horas. Sin embargo, la velocidad de engrosamiento era muy lenta, lo que indicaba una energía de intercara entre las regiones  $\alpha$  y  $\alpha'$  relativamente baja. Como conclusión a su investigación, llegaron a que esta composición de FeCr con 32 % de Cr a 470 °C se encontraba dentro de la región espinodal.

En 1982 la última versión del diagrama de fases de FeCr era la de Kubaschewski [Kubaschewski 1982], ver figura 3.4.a. Más tarde, Andersson y Sundman [Andersson 1987] optimizaron todos los datos experimentales disponibles hasta 1987 y construyeron otra versión del diagrama de fases de FeCr. Este diagrama de fases era bastante diferente al de Kubaschewski, sin embargo, no hicieron ningún comentario sobre la frontera de descomposición espinodal, posiblemente debido al hecho de que la región espinodal no es realmente parte del diagrama de fases. Las figuras 3.4 a y b también contienen los resultados de un estudio realizado por Dubiel e Inden que tenía por objeto una mejor caracterización de la línea del gap de miscibilidad [Dubiel 1987].

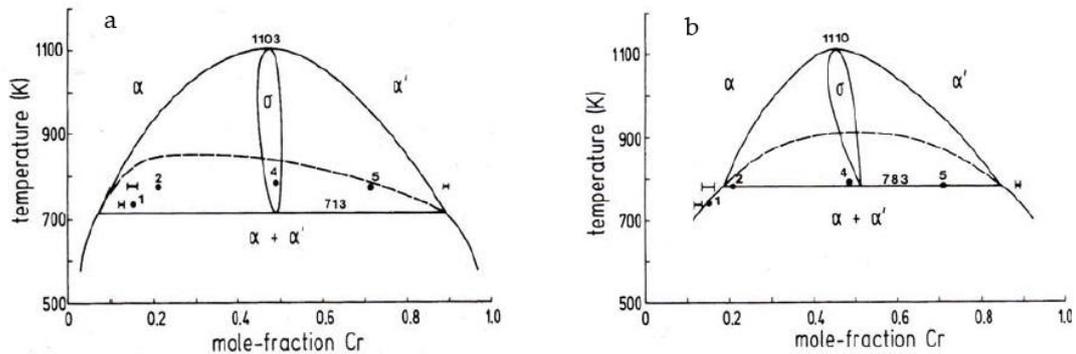


Figura 3.4. Diagrama de fases del FeCr: a) Kubaschewski, b) Andersson y Sundman [Dubiel 1987].

Debido al éxito que tuvo la implementación de FIM y APT en composiciones intermedias, estas técnicas despertaron un mayor interés por parte de diferentes investigadores. Con el objetivo de proporcionar resultados experimentales que sirvieran de base para futuras simulaciones, Miller et al. [Miller 1995] aplicaron APT, FIM y microdureza de Vickers para analizar una serie de aleaciones de FeCr de 17, 19, 24, 32 y 45 % de Cr envejecidas a temperaturas de 400-650 °C y tiempos que llegaron hasta las 1000 horas. La figura 3.5 muestra la evolución de la microestructura para una aleación de FeCr con un 45 % de Cr envejecida a 500 °C para diferentes tiempos. Las zonas oscuras se corresponden con la fase  $\alpha$  y las claras con la fase  $\alpha'$ . Se puede apreciar claramente el aumento de la escala de la separación de fases a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento.

En 1998, Cieslak y Dubiel [Cieslak 2000] afirmaron que es posible distinguir entre los mecanismos que producen la separación de fases, es decir, la nucleación y la descomposición espinodal, por medio de la espectroscopia de Mössbauer, y concluyeron que a 415 °C el límite espinodal se sitúa entre el 16 y el 19,2 % de Cr.

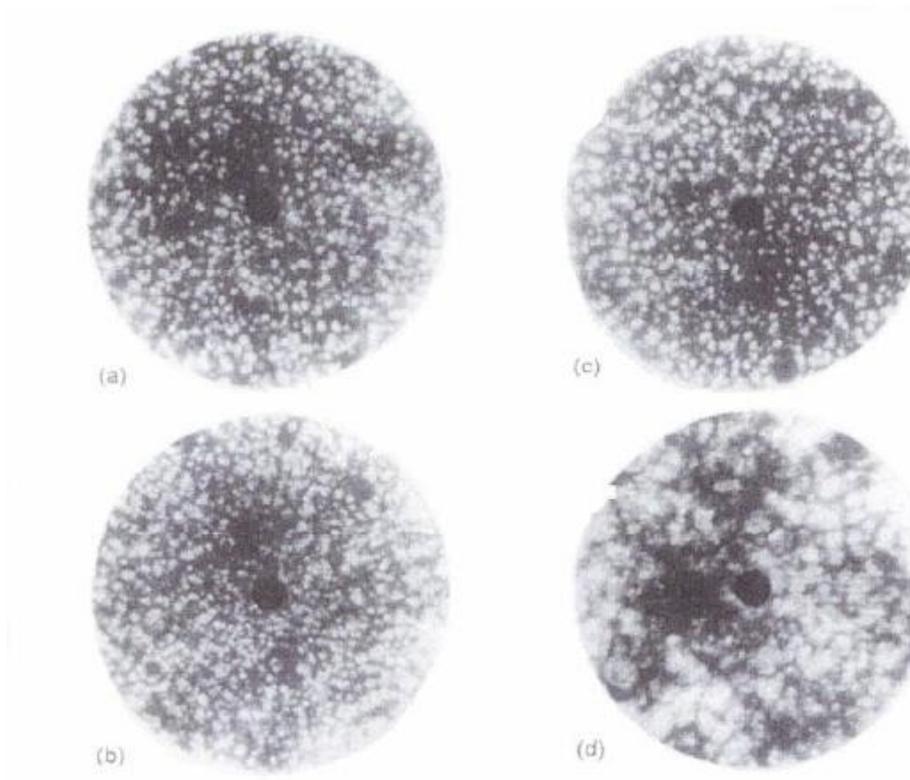


Figura 3.5. FIM para una aleación de FeCr al 45 % en Cr a 500 °C para (a) 4 h (b) 24 h (c) 100 h y (d) 500 h [Miller 1995]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 1995.

En 2008, Novy et al. [Novy 2009] utilizaron en sus experimentos APT, que proporcionó resultados precisos sobre la evolución de la separación de fases, tamaño, morfología y densidad numérica en una aleación de FeCr al 20 % en Cr y envejecida a 500 °C para tiempos de hasta 1000 horas. Su trabajo demostró que el contenido de Cr de la fase  $\alpha'$  evolucionaba con el tiempo de envejecimiento según un mecanismo de nucleación no clásico produciendo antes de las 1000 horas de envejecimiento un régimen de engrosamiento no constante en dicha fase.

En 2008 aparece también una versión del diagrama de fases para FeCr actualmente aceptado [Malerba 2008]. La figura 3.6 muestra una parte de este

diagrama. Se observa la aparición de una fase  $\sigma$  (cristalográficamente diferente) a alta temperatura y concentraciones cercanas al 50 % en Cr, que hace que el gap de miscibilidad  $\alpha - \alpha'$  sea metaestable por encima de una determinada temperatura.

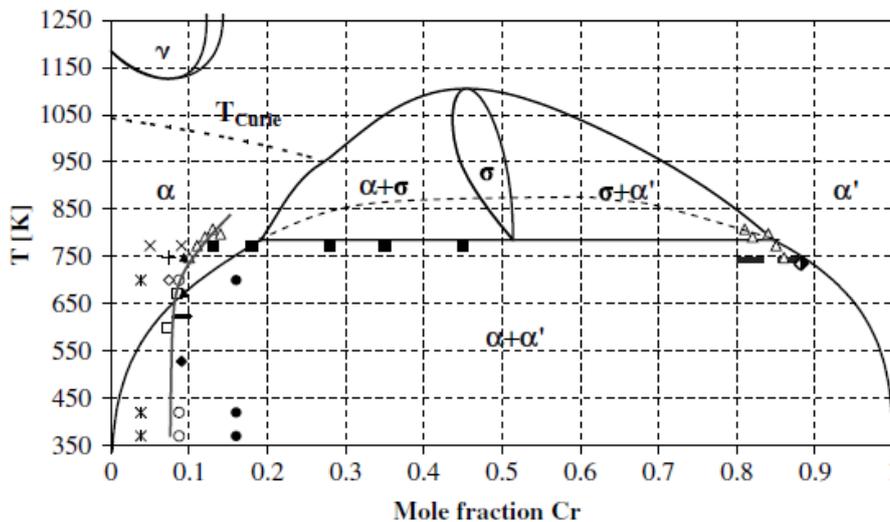


Figura 3.6. Diagrama de fases de un sistema de FeCr [Malerba 2008]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2008.

Un gran número de observaciones experimentales avalan el hecho de que la exposición a la irradiación de aleaciones FeCr, o de aceros basados en éstas, acelera su evolución estructural [Mathon 2003, Anderson 2017]. El comportamiento frente a la radiación viene condicionado en gran medida por su contenido en Cr [Terentyev 2011]. La formación de precipitados ricos en Cr de tamaño nanométrico es conocida desde hace tiempo como la causa del endurecimiento y fragilización de los aceros de alto contenido en Cr (superior al 14 % de Cr) después del envejecimiento térmico (475 °C) [Mathon 2003]. Además de estos efectos, que podrían ser vistos como una anticipación de los fenómenos que ocurrirían en condiciones de equilibrio, en presencia de radiación, se producen además defectos extensos asociados a intersticiales o vacantes que dan lugar a una compleja fenomenología que se salen de los límites de este trabajo [Malerba 2008].

### 3.4 SIMULACIÓN DE ALEACIONES DE FeCr

Los métodos *Ab initio* han sido utilizados para calcular la energía de mezcla en función de la concentración,  $E_{mix}(x)$ , en aleaciones de  $Fe_{1-x}Cr_x$ . La energía de mezcla obtenida por estos métodos es casi parabólica para concentraciones altas de Cr, pero tiene una anomalía para  $x < 0.1$ , con cambio de signo en  $E_{mix}$  [Olson 2003, Olsson 2007, Bonny 2011, Levesque 2011]. Esta anomalía está relacionada con los efectos magnéticos y es consistente con medidas experimentales de separación de fases a baja concentración de Cr y baja temperatura [Bonny 2009]. Sin embargo, en la región de altas temperaturas el diagrama de fases obtenido directamente a partir de los cálculos *Ab initio* difiere bastante del comúnmente aceptado [Bonny 2011]. Esto puede ser atribuible a que los cálculos proporcionan de forma más o menos fiable la entalpía de mezcla a baja temperatura ( $T \approx 0 K$ ) pero presentan dificultades para calcular la entropía de vibración, que afecta a la dependencia de la energía de mezcla con la temperatura.

Los cálculos *Ab initio* también dan información sobre las energías de formación y de migración de los defectos y su dependencia con la composición de la aleación [Soisson 2007, Olsson 2007, Choudhury 2011, Martinez 2011]. No obstante, las incertidumbres en los valores de las energías y la dificultad para calcular prefactores hacen que los valores obtenidos sirvan sólo de orientación y deban ser armonizados con los datos experimentales de las difusividades en equilibrio. Estas técnicas *Ab initio* [Terentyev 2004, Levesque 2011], así como las técnicas basadas en el modelo de *Tight Binding* [Soulairol 2016], han sido también empleadas para calibrar potenciales empíricos usados en Dinámica Molecular o para proporcionar información sobre los parámetros de entrada en simulaciones de Monte Carlo.

La técnica de MD con potenciales empíricos ha sido utilizada para estudiar la difusividad en aleaciones FeCr [Terentyev 2004] y la generación del daño producido por radiación [Zang 2017], pero presenta limitaciones técnicamente

insalvables para simular la separación de fases, ya que ésta ocurre en tiempos de horas o miles de horas a las temperaturas de interés con escalas espaciales típicas en las decena o centenares de micrómetros.

Por su parte, el algoritmo de Metrópolis Monte Carlo es adecuado para conducir el sistema FeCr hacia el equilibrio termodinámico [Malerba 2008]. Sin embargo, a lo largo del camino seguido hacia el equilibrio, las configuraciones visitadas utilizando MMC no representan una trayectoria física ni dan información de la escala de tiempos, por lo que no resulta útil para simular la evolución estructural.

Como consecuencia de lo anterior, las simulaciones de descomposición estructural en FeCr se suelen realizar o mediante modelos continuos o mediante la técnica Monte Carlo Cinético. Las simulaciones mediante modelos continuos se basan en la resolución de la ecuación de Cahn–Hilliard–Cook [Cahn 1959, Cook 1970] y pueden incluir las contribuciones de diferentes efectos [Maugis 1995, L'vov 2018, Zhu 2018]. Sin embargo, la conexión entre los parámetros de este modelo y los parámetros microscópicos es poco directa y el efecto de los defectos en la evolución estructural queda implícito. En consecuencia, aunque estas simulaciones sirven de ayuda para interpretar la fenomenología observada son poco predictivas, por lo que un número creciente de investigadores opta por simulaciones KMC.

La técnica KMC atómica fue usada por Wallenius et al, tomando como base las energías proporcionadas por un potencial empírico, para mostrar que era capaz de reproducir la separación de fases y para estudiar la pervivencia de los defectos generados por irradiación [Wallenius 2004]. Posteriormente la técnica AKMC ha sido utilizada para estudiar la segregación inducida por radiación [Soisson 2006], la separación de fases [Bonny 2009] y el ordenamiento en aleaciones de FeCr diluidas [Pareige 2011].

El uso de AKMC para la simulación de la evolución estructural de experimentos reales fue demostrado por Martínez et al [Martinez 2012]. En este trabajo partieron de una dependencia de la energía de mezcla basada en *Ab initio* que fue modelizada mediante interacciones de corto alcance, hasta segundos vecinos. Para conseguir un buen acuerdo con los diagramas de fase experimentales, añadieron una contribución ajustable de la entropía vibracional. En las simulaciones, asignaron a la vacante parámetros dependientes del entorno local que reproducían las difusividades experimentales de los átomos tanto de Fe como de Cr en cristales de hierro y cristales de cromo [Iijima 2005, Mehrer 2007]. Dichos parámetros eran también consistentes con los cálculos *Ab initio* para la vacante [Soisson 2007]. Con este procedimiento, fueron capaces de ajustar los experimentos de APT para la nucleación de la fase  $\alpha'$  en Fe<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub> [Novy 2009]. No obstante, el método tenía limitaciones de diversa índole. Por ejemplo, en la simulación no se consideraba superficie libre para establecer la concentración de defectos de equilibrio, sino que se introducía una única vacante en una caja de simulación periódica. En consecuencia, se usaba un factor de conversión de tiempo para que la difusividad equivalente fuera la de equilibrio. Por otro lado, la precisión venía avalada sólo por el mismo experimento usado para el calibrado. Por último, la eficiencia computacional no era grande. [Martinez 2012].

La técnica KMC sin red (OKMC), con diferentes implementaciones, ha sido aplicada en aleaciones FeCr con el propósito de simular experimentos reales de separación de fases con mayor eficiencia computacional que AKMC sin perder la conexión con la información microscópica [Becquart 2010, Garnier 2013, Caturla 2016]. En algunos de estos modelos, no se incluía explícitamente los defectos en el proceso de difusión, sino que intervenían implícitamente en la frecuencia de los procesos de intercambio entre átomos [Garnier 2013]. Una de las dificultades que, en principio, presentan los modelos OKMC para simular la separación de fases (y, en particular, la separación de las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  en FeCr) es que, a priori, no incluyen las interacciones entre las diferentes cajas en las que se divide la simulación, pero estas son imprescindibles para reproducir el engrosamiento ("*coarsening*") y la coalescencia de las regiones correspondientes a cada una de las fases.

El modelo OKMC seleccionado en nuestro estudio [Dopico 2015] comparte alguna de las ideas del modelo AKMC de Martínez et al., pero con un esquema sin red: se parte de una dependencia de la energía de mezcla basada en cálculos *Ab initio*, se toma una contribución ajustable de la entropía vibracional, y los parámetros de formación de los defectos (vacantes y, si fuera el caso, intersticiales) se ajustan a la información experimental o teórica disponible. Además, la hipótesis de que las interacciones ocurren entre átomos que son primeros o segundos vecinos es usada en este caso para cuantificar de forma simplificada las interacciones entre cajas adyacentes. Este método demostró ser eficaz para reproducir el engrosamiento y la coalescencia de las zonas precipitadas sin que aparezcan artificios relacionados con el tamaño de las cajas de la simulación. Por otro lado, en el modelo se consideraba explícitamente la superficie como fuente y sumidero de defectos, lo que servía para establecer de forma realista la concentración de defectos en equilibrio, sin necesidad de factores de conversión o suposiciones adicionales. Aunque la difusividad venía dominada por el efecto de las vacantes, el modelo incluía también los intersticiales [Dopico 2015].

Los resultados de las simulaciones realizadas con ese modelo mostraron muy buen acuerdo con los datos experimentales tanto de nucleación [Novy 2009, Chen 2014] como de descomposición espinodal [Brenner 1982]. Además, la eficiencia computacional del modelo era cerca de 500 veces mayor que la del modelo AKMC de referencia [Martínez 2012, Dopico 2015]. Como contrapartida, la mejor resolución espacial conseguible con este modelo OKMC era del orden de 0.6 nm [Dopico 2015].

Adicionalmente, una de las aportaciones metodológicas del trabajo de Dopico et al. fue el uso de superredes de FeCr para determinar de forma numérica el diagrama de fases correspondiente al modelo [Dopico 2015]. Para ello se suponía inicialmente una aleación de FeCr en el rango de descomposición espinodal, pero cuya concentración estaba modulada periódicamente en una dirección. Al simular el recocido térmico, el sistema evolucionaba fácilmente

hacia la fase  $\alpha$  en las zonas en las que el perfil inicial era rico en Fe y hacia la fase  $\alpha'$  en las zonas en las que el perfil inicial era rico en Cr. De este modo se podía cuantificar con poca ambigüedad mediante simulación las concentraciones de las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  en los bordes del gap de miscibilidad. Se proponía, asimismo, la posibilidad de usar un método análogo para determinar experimentalmente de forma sistemática el gap de miscibilidad.

Dada la complementariedad entre las diferentes técnicas, el paradigma hacia el que se tiende en las simulaciones del sistema FeCr es la simulación multiescala, en la que se combinan resultados procedentes de las distintas técnicas [Olsson 2003, Levesque 2011]. En la actualidad, se sigue avanzando en esa dirección con diversos esquemas [Castin 2018, Thuinet 2018].

### 3.5 SUPERREDES DE FeCr DE PERIODO ULTRACORTO

Recientemente, en lugar de las aleaciones usuales de FeCr masivas, se ha probado a utilizar experimentalmente láminas delgadas de FeCr con modulación de composición unidimensional, constituyendo una superred [Maugis 2015]. El motivo de usar superredes es que resulta más sencillo analizar una única dirección de variación de la concentración, tanto experimentalmente como a través de herramientas de simulación, y el que ésta sea periódica ayuda a la precisión de la medida.

En los experimentos llevados a cabo con superredes de FeCr, se depositaron películas delgadas de FeCr de unos 100 nm de espesor sobre sustratos de Silicio. Utilizando la técnica ATP, se confirmó que la composición resultante de la película delgada fabricada mostraba una modulación en la dirección perpendicular a la superficie con perfil de concentración casi sinusoidal y con periodo de  $6 \pm 1$  nm (figura 3.7.a). La amplitud de dichas sinusoides fue de  $\pm 25\%$  sobre el valor promedio de Cr ( 50 %). El crecimiento de la muestra incorporó de

forma no intencionada una cierta proporción de oxígeno sobre todo en las zonas ricas en Cr, con una concentración promedio del orden del 2% (figura 3.7.b).

La muestra fue envejecida a 500 °C durante tiempos de 1, 2, 4 y 7 días. Entre los 4 y los 7 días, la modulación inicial sufrió una evolución hacia la inestabilidad del sistema mediante la aparición de un patrón tridimensional y mostrando un patrón de evolución diferente a los resultados publicados sobre la descomposición tridimensional de los sistemas de FeCr (figura 3.8) [Maugis 2015].

Los resultados experimentales fueron interpretados por esos mismos autores a la luz de simulaciones de tipo continuo, usando el modelo de campo medio [Maugis 1995, 2015]. Dichas simulaciones conseguían reproducir la inestabilidad observada experimentalmente. Sin embargo, los parámetros usados en el modelo eran de tipo fenomenológico ajustados ad hoc para el experimento. Adicionalmente, al tratarse de simulaciones unidimensionales, no daban información sobre los posibles patrones tridimensionales que se producían después de la desestabilización de la superred [Maugis 2015].

Este hecho nos llevó a aplicar el modelo físico descrito por Dopico et al. [Dopico 2015] a superredes de FeCr para estudiar su evolución, intentando reproducir en nuestro simulador las condiciones experimentales y poder contrastar y comparar resultados. El capítulo siguiente (Capítulo IV) lo dedicaremos a la descripción detallada de dicho modelo, mientras que en el Capítulo V expondremos los resultados de las simulaciones que se obtienen con el modelo para superredes FeCr de diferentes periodos.

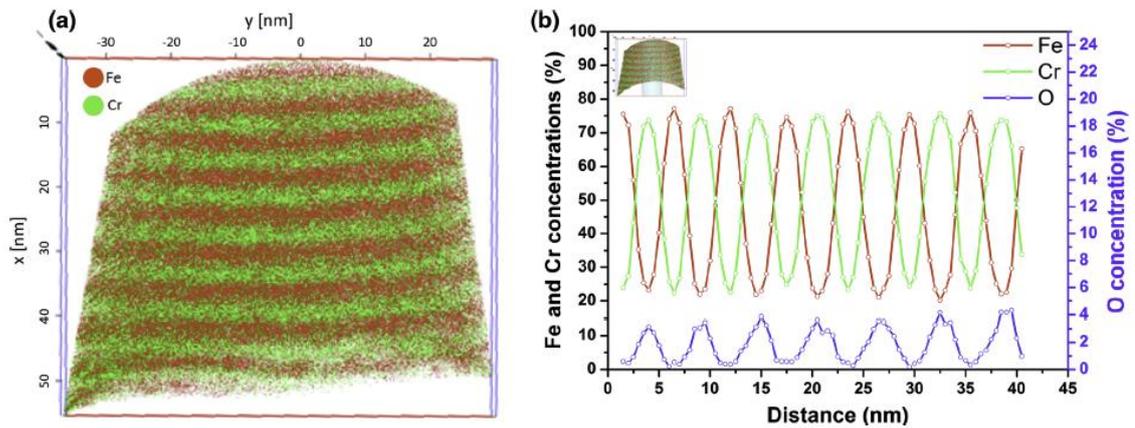


Figura 3. 7. Películas delgadas de FeCr de unos 100 nm de espesor sobre sustratos de Silicio (a). Modulación en la dirección perpendicular a la superficie con perfil de concentración casi sinusoidal (figura 3.7.b) [Maugis 2015]. Reproducido con permiso de Springer Nature. Copyright 2015.

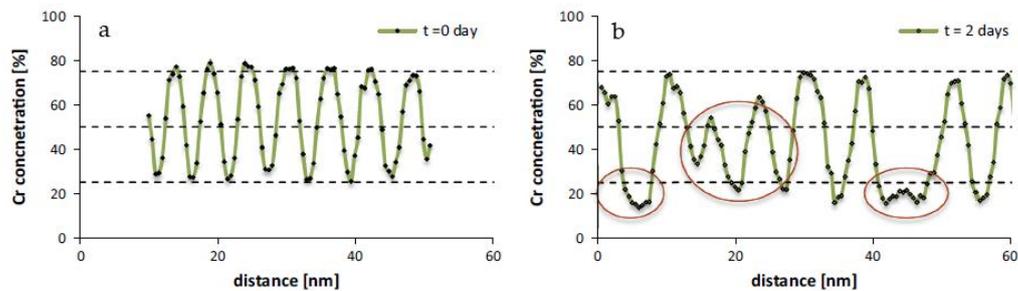


Figura 3. 8. Perfil de concentración unidimensional de los resultados experimentales inicial (a) y tras dos días de recocido (b) [Maugis 2015]. Reproducido con permiso de Springer Nature. Copyright 2015.

## **IV – MODELO FÍSICO**



## IV – MODELO FÍSICO

### 4.1 INTRODUCCIÓN

En esta parte de la tesis, se va a describir el modelo físico aplicado a los sistemas de FeCr que se ha tenido en cuenta para realizar las simulaciones de las superredes, pero antes, es conveniente tener claros algunos conceptos de aquello que va a ser modelizado (defectos y difusión). Esta revisión no pretende resultar exhaustiva ni definitiva, aunque sí servir como referencia para entender mejor la posterior descripción del modelo atomístico que utilizaremos para las simulaciones.

Partiendo de una consideración termodinámica básica, a cualquier temperatura  $T > 0 K$ , cualquier sistema cristalino contiene una cierta concentración de defectos puntuales nativos (intersticiales ( $I$ ) y vacantes ( $V$ )) propios de equilibrio. Estos defectos puntuales juegan un papel fundamental en la difusión de los átomos.

Una vacante es un sitio de red en el que falta un átomo. Debido a la reconstrucción local de la red, puede adoptar diferentes configuraciones dependiendo del entorno (tensión mecánica o, si fuera el caso, nivel de Fermi). Un intersticial (“*self-interstitial*”) es un átomo extra del propio material insertado en la red. Al igual que la vacante, podría adoptar distintas configuraciones.

Las energías de formación y migración de cada defecto son entradas fundamentales de los simuladores OKMC. Lo habitual es considerar una única configuración “efectiva” para cada defecto que describe las propiedades promedio de todas las configuraciones posibles del defecto [Jaraiz 1998, Castrillo 2011]. De forma simplificada, la energía de formación de, por ejemplo, la vacante, establece su concentración de equilibrio, mientras que la energía de migración

determina su difusividad. En algunos casos es posible estimar los valores de dichas energías a partir de cálculos *Ab initio*, pero como medida alternativa se pueden obtener estos parámetros a partir de experimentos en los que se midan tanto concentraciones como difusividades. Hay que tener en cuenta que la versión “simplista” dada se complica con la presencia de los prefactores, que incluirán términos de entropía [Fahey 1989]. Las contribuciones subyacentes de diferentes configuraciones microscópicas podrían hacer que las energías y los prefactores efectivos dependieran del rango de temperatura [Martin-Bragado 2005, Marqués 2005].

Los movimientos de átomos en metales cristalinos son debidos principalmente a la migración de defectos [Seeger 1972, Mehrer 2007], siendo las vacantes quienes dominan en condiciones cercanas al equilibrio, mientras que los intersticiales pueden ser relevantes en condiciones de irradiación [Mehrer 2007]. En cuanto a las aleaciones, la difusión atómica puede modificar las concentraciones locales y, en consecuencia, las propiedades intrínsecas del material (energía de formación de los defectos y de la propia red cristalina). La difusión se ve afectada por la energía de las configuraciones microscópicas resultantes tendiendo a minimizar la energía de formación de la red, lo que podría dar lugar a una descomposición de fases [Philibert 2012]. Por lo tanto, el modelo físico que describe la evolución estructural de las aleaciones, debe construirse a partir de una descripción correcta de las energías de difusión de los defectos y de la energía de formación de aleación.

El modelo físico con el que vamos a trabajar [Dopico 2015] hereda las ideas sobre la difusión de defectos desarrolladas en un trabajo anterior para las aleaciones de semiconductores [Castrillo 2011] al que añade la descripción de las energías de formación de dichas aleaciones para reproducir el diagrama de fases y la descomposición en los sistemas de FeCr de interés para este trabajo. Este modelo se basa en un tratamiento atomístico de los defectos, siguiendo sus posiciones (coordenadas) y la evolución de la aleación y lleva cuenta del número de átomos de cada especie (pero no las posiciones concretas de éstos) en cada

región local o caja. Estas cajas se generan dividiendo todo el dominio de simulación utilizando una malla simple y uniforme. Como hemos dicho, el modelo no distingue entre diferentes tipos de vacantes o de intersticiales, agrupando a todos ellos en configuraciones efectivas de vacantes o intersticiales [Marqués 2005]. Se supone también que las propiedades de los defectos pueden depender de la composición de la aleación, pero no de la configuración microscópica local. En metales, la dependencia respecto del nivel de Fermi es insignificante y, por lo tanto, no se considerarán efectos de carga sobre la difusión en el modelo.

A diferencia de otros modelos OKMC [Garnier 2013], en nuestro modelo, la difusión de los átomos está directamente promovida por los defectos de tal manera que los movimientos de los átomos serán vinculados a movimientos de un defecto particular en el entorno en el que se encuentra.

#### 4.2 MODELO PARA ALEACIONES HOMOGÉNEAS

En aleaciones homogéneas, los defectos se mueven (saltan) de forma aleatoria con una frecuencia de migración activada térmicamente con una dependencia de Arrhenius. Si denominamos  $K$  a los defectos, siendo  $K$  una vacante  $V$  o un intersticial  $I$ , podemos escribir [Castrillo 2011]:

$$\nu_K = \nu_{0K} \exp\left(-\frac{E_{mK}}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

donde  $\nu_{0K}$  y  $E_{mK}$  son, respectivamente, el prefactor y la energía de migración.

La difusividad,  $D_K$ , está relacionada con la frecuencia de migración por:

$$D_K = \frac{\lambda^2}{6} \nu_K = D_{0K} \exp\left(-\frac{E_{mK}}{k_B T}\right), \quad (4.2)$$

donde  $D_{0K}$  es el prefactor de difusividad y  $\lambda$  es la distancia de salto que se selecciona para que se encuentre en los órdenes del parámetro de red del cristal [Jaraiz 1998]. En condiciones de equilibrio, las concentraciones de defectos  $C_K^{eq}$  vienen dadas por:

$$C_K^{eq} = C_{0K}^{eq} \exp\left(-\frac{E_{fK}}{k_B T}\right), \quad (4.3)$$

donde  $C_{0K}^{eq}$  es el prefactor de concentración en el equilibrio, y  $E_{fK}$  es la energía de formación.

Durante su movimiento, los defectos inducen la difusión de átomos. En las aleaciones de FeCr, las frecuencias de migración de los átomos  $A$  (para  $A=Fe$  o  $Cr$ ), escrita según el tipo de defecto  $\nu_A^K$ , están relacionadas con las frecuencias de migración de los defectos mediante [Castrillo 2011, Dopico 2015]:

$$f^K \nu_K C_K = \nu_{Fe}^K C_{Fe} + \nu_{Cr}^K C_{Cr}, \quad (4.4)$$

donde  $C_K$  es la concentración de defectos,  $C_A$  es la concentración de átomos de Fe o Cr y  $f^K$  es el factor de correlación para el salto de átomos que viene dado por el movimiento de los defectos, con  $f^K \leq 1$  [Mehrer 2007]. Este factor de correlación expresa la eficiencia de cada tipo de defectos para mover átomos, y se puede

calcular mediante consideraciones de probabilidad para cada tipo de red. La difusividad de los defectos según tengamos regiones de Fe o Cr la obtenemos:

$$D_A^K = \frac{\lambda^2}{6} v_A^K. \quad (4.5)$$

La diferencia entre la capacidad que tienen los defectos para mover los átomos de Fe o de Cr, se puede ver como el cociente entre sus difusividades,  $\zeta^K$  [Castrillo 2011, Dopico 2015]:

$$\zeta^K = \frac{v_{Cr}^K}{v_{Fe}^K} = \frac{D_{Cr}^K}{D_{Fe}^K}. \quad (4.6)$$

Los parámetros de entrada correspondientes a los defectos  $K$ , se seleccionan de forma que guarden relación con  $D_K C_K^{eq}$  (por ejemplo:  $C_{0K}^{eq}, E_{fK}, D_{0K}, E_{mK}$ ) y  $\zeta^K$ . Suponemos que  $\zeta^K$  también presenta una dependencia tipo Arrhenius, con prefactor  $\zeta_0^K$  y energía de activación  $E_\zeta^K$ .

Respecto a la dependencia con la concentración, suponemos que en la aleación  $Fe_{1-x}Cr_x$  las energías cambian linealmente con la composición (fracción molar de Cr,  $x$ ):

$$E_{fk}(x) = (1 - x)E_{fk}(0) + xE_{fk}(1), \quad (4.7)$$

siendo  $E_{fk}(0)$  la energía correspondiente a Fe puro y  $E_{fk}(1)$  a Cr puro. Lo mismo ocurriría para  $E_{mk}$  y  $E_\zeta^K$ . Suponemos que los prefactores cambian exponencialmente de la forma:

$$C_{0K}^{eq}(x) = (C_{0K}^{eq}(0))^{1-x} (C_{0K}^{eq}(1))^x, \quad (4.8)$$

siendo  $(C_{0K}^{eq}(0))^{1-x}$  el prefactor correspondiente al Fe puro y  $(C_{0K}^{eq}(1))^x$  el correspondiente a Cr puro. Esta dependencia exponencial, implica una dependencia lineal de las entropías con la composición. De este modo, cada parámetro de la aleación conllevará dos parámetros de entrada en el modelo correspondientes a los de los materiales puros en condiciones cercanas a las de equilibrio [Jönsson 1995, Mehrer 2007].

Usando las ecuaciones 4.4 y 4.6, podemos reescribir las difusividades de los defectos en las regiones de Fe o de Cr en una aleación de FeCr ( $Fe_{1-x}Cr_x$ ) en condiciones cercanas al equilibrio,  $D_{Fe}^K$  y  $D_{Cr}^K$ , como:

$$D_{Fe}^K = \frac{f^K}{1-x+\zeta^K x} \frac{D_K C_K^{eq}}{C_{tot}}, \quad (4.9.a)$$

$$D_{Cr}^K = \frac{f^K \zeta^K}{1-x+\zeta^K x} \frac{D_K C_K^{eq}}{C_{tot}}, \quad (4.9.b)$$

donde  $x$  es la fracción molar de Cr y  $C_{tot}$  es la concentración atómica total. En metales cercanos a las condiciones de equilibrio, las vacantes dominan sobre los intersticiales ( $D_V C_V^{eq} \gg D_I C_I^{eq}$ ) y, por consiguiente, la contribución de los intersticiales se puede despreciar, aunque formalmente son considerados para poderlos incluir en el modelo físico bajo condiciones de irradiación, aunque no es explícitamente objeto de esta tesis.

La tabla 4.1 muestra los parámetros de entrada para el modelo. En materiales de Cr puro, las difusividades de los átomos de Fe y Cr,  $D_{Fe}^V$  y  $D_{Cr}^K$ , se han seleccionado iguales debido a la incertidumbre sobre los datos experimentales disponibles, por lo que  $\zeta^V = 1$ . El valor de  $f^V$  corresponde al factor de correlación de una bcc ( $f^V = 0.727$ ). Para aleaciones con composición intermedia,  $Fe_{1-x}Cr_x$ , se ha asumido que tanto energías como entropías siguen una dependencia lineal con  $x$  [Castrillo 2011] que implica una dependencia exponencial para los prefactores.

	$C_{0V}^{eq}[cm^{-3}]$	$E_{fV}[eV]$	$D_{0V}[cm^2/s]$	$E_{mV}[eV]$	$\zeta_0^V$	$E_{\zeta^V}[eV]$	$C_{tot}[cm^{-3}]$
Fe	5e27	2.5	1e-2	0.68	170	0.32	8.77e22
Cr	4e23	2.0	1.2e-3	0.60	1	0	8.77e22

Tabla 4.1. Parámetros del modelo para la difusión de átomos impulsados por vacantes en Fe puro y Cr puro.

### 4.3 MODELO PARA ALEACIONES NO HOMOGÉNEAS

El caso de estudio de esta tesis, se centra en aleaciones no homogéneas de FeCr que se pueden ver como un grupo de cajas homogéneas de tamaño nanométrico donde (utilizando un modelo cuasi-atómico sin red) los defectos móviles son tratados como partículas atómicas que se caracterizan por su tipo ( $V$  o  $I$ ) y posición. No se registra la posición de los átomos individuales de la red ( $Fe$  o  $Cr$ ) interesándonos sólo el número de cada tipo en cada caja [Castrillo 2011]. El dominio de simulación se dividirá en una malla cúbica uniforme de tamaño nanométrico con una separación entre ellas,  $L$ . La composición local, caracterizada en términos de la fracción molar de Cr, viene dada por:

$$X_j = \frac{n_{Cr_j}}{n_{Fe_j} + n_{Cr_j}}. \quad (4.10)$$

donde  $n_{Fe_j}$  y  $n_{Cr_j}$  hacen referencia al número de átomos de Fe y Cr en cada caja respectivamente. De esta manera, se conserva la naturaleza discreta de los átomos, pero se tienen en cuenta las características relevantes de la estructura. Para una concentración de defectos baja, se puede suponer que el número total de átomos en cada caja es el mismo.

Las propiedades del material en cada caja (energía de mezcla de la aleación, energía de migración de defectos, energía de formación de defectos) dependen de los átomos vecinos y, por consiguiente, de las cajas vecinas. Dicho esto, una composición efectiva  $x_i$  de una caja, puede obtenerse a partir de las composiciones reales  $X_j$  de las cajas vecinas y de su propia inclusión.

$$x_i = \sum_j w_{ij} X_j, \quad (4.11)$$

donde los términos  $w_{ij}$  (pesos) denotan la probabilidad de que un átomo de la caja  $i$  (caja propia) tenga un átomo vecino de la caja  $j$  (caja adyacente) y pueden obtenerse a partir del número de interacciones entre los átomos de las cajas  $i$  y  $j$ .

Consideremos una red bcc dividida a su vez en cajas cúbicas y donde cada caja está formada por  $N^3$  cajas unidad. Cada caja contiene un total de  $2N^3$  átomos, siendo  $N$  un número natural. En una red bcc, cada átomo tiene 8 primeros vecinos y 6 segundos vecinos, por lo tanto habrá  $\frac{1}{2} \cdot 8 \cdot 2N^3 = 8N^3$  interacciones de primeros vecinos y  $\frac{1}{2} \cdot 6 \cdot 2N^3 = 6N^3$  interacciones de segundos vecinos por caja. Es posible mostrar que en cada caja se producen  $6(2N - 1)^2$  interacciones de primeros vecinos con cajas adyacentes que comparten una cara del cubo,  $6(2N - 1)$  interacciones con cajas que comparten un borde del cubo y 2 interacciones con cajas que comparten una esquina del cubo. Por este motivo, las contribuciones de primeros vecinos en cara, borde y esquina serán, respectivamente,  $3(2N - 1)^2$ ,  $3(2N - 1)$  y 1 de un total de  $8N^3$ . En lo que a las interacciones de segundos

vecinos se refiere, la contribución de las cajas que comparten una cara es de  $6N^2$  sobre un total de  $6N^3$  considerando que no hay interacciones de segundos vecinos con cajas que comparten un borde o una esquina. Llamaremos  $p$  al peso de una interacción de segundos vecinos en relación a una interacción de primeros vecinos, con  $0 \leq p \leq 1$ . Por lo tanto, si la caja  $j$  es una de las 6 cajas de cara adyacentes a la caja  $i$ , el valor de  $w_{ij}$  se obtiene como:

$$w_{ij} = w_{cara} = \frac{1}{6} \cdot \frac{3(2N-1)^2 + 6pN^2}{8N^3 + 6pN^3} = \frac{r(4 + 2p - 4r + r^2)}{4(4 + 3p)}, \quad (4.12)$$

donde  $r = 1/N = a/L$ , siendo  $a$  el parámetro de red y  $L$  el tamaño del cubo. Si  $j$  es una caja de borde,  $w_{ij}$  será:

$$w_{ij} = w_{borde} = \frac{1}{12} \cdot \frac{3(2N-1)}{8N^3 + 6pN^3} = \frac{r^2(2-r)}{8(4+3p)}, \quad (4.13)$$

que se corresponde realmente con el peso promedio de las 12 cajas de borde. Análogamente, si la caja adyacente es de esquina,  $w_{ij}$  será el peso promedio de las 8 cajas de esquina existentes [Dopico 2015]:

$$w_{ij} = w_{esquina} = \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{8N^3 + 6pN^3} = \frac{r^3}{16(4+3p)}. \quad (4.14)$$

El peso de una caja sobre sí misma lo podemos obtener a partir de  $w_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i} w_{ij}$ .

Las frecuencias de salto de los defectos a través de los límites entre las cajas  $i$  y  $j$ , (llamando  $\nu_{K_{i \rightarrow j}}$  de la caja  $i$  a la caja  $j$ , y  $\nu_{K_{j \rightarrow i}}$  de la caja  $j$  a la  $i$ ) deben

satisfacer las condiciones de reversibilidad microscópica en equilibrio (cada proceso se tiene que cancelar exactamente con su inverso) [Castrillo 2011]:

$$v_{K_i \rightarrow j} C_{K_i}^{eq} = v_{K_j \rightarrow i} C_{K_j}^{eq}. \quad (4.15)$$

Hacemos uso de un algoritmo “de escalón” o “de barrera”, que simplifica la problemática de los saltos. Los átomos de la caja “alta” saltarán siempre mientras que los átomos de la caja “baja” pueden encontrarse una barrera y, por consiguiente, su probabilidad de que el salto sea rechazado dependerá de la altura de la barrera. En particular, cuando  $D_{K_i} C_{K_i}^{eq} > D_{K_j} C_{K_j}^{eq}$ , las frecuencias de salto de una caja a otra vendrán dadas por:

$$v_{K_i \rightarrow j} = \frac{D_{K_j} C_{K_j}^{eq}}{D_{K_i} C_{K_i}^{eq}} v_{K_i}, \quad (4.16.a)$$

$$v_{K_j \rightarrow i} = v_{K_j}. \quad (4.16.b)$$

donde  $v_{K_i}$ ,  $v_{K_j}$  son las frecuencias de salto dentro de cada caja y están relacionadas con la difusividad en los correspondientes materiales masivos (*bulk*).

Una vacante saltando de la caja  $i$  a la caja  $j$ , desplaza un átomo de la caja  $j$  a la  $i$ . En las aleaciones de FeCr, la relación entre los flujos de átomos de Cr y de Fe inducidos por los saltos de las vacantes de  $j$  a  $i$  ( $J_{Cr_{j \rightarrow i}}^V$  y  $J_{Fe_{j \rightarrow i}}^V$ ) dependerá de la concentración relativa en la caja  $j$  pero también de la capacidad que tenga la vacante para mover un átomo de Cr o de Fe según:

$$\frac{J_{Crj \rightarrow i}^V}{J_{Fej \rightarrow i}^V} = \zeta_{j \rightarrow i}^V \frac{X_j}{1 - X_j}, \quad (4.17)$$

donde:

$$\zeta_{j \rightarrow i}^V = \frac{v_{Crj \rightarrow i}^V}{v_{Fej \rightarrow i}^V}. \quad (4.18)$$

Como consecuencia, la proporción de átomos de Cr movidos por el efecto de las vacantes de la caja  $j$  a la  $i$  y que denotamos como  $X_{j \rightarrow i}^V$  la obtenemos como:

$$X_{j \rightarrow i}^V = \frac{J_{Crj \rightarrow i}^V}{J_{Fej \rightarrow i}^V + J_{Crj \rightarrow i}^V} = \frac{\zeta_{j \rightarrow i}^V X_j}{1 - X_j + \zeta_{j \rightarrow i}^V X_j}. \quad (4.19)$$

Aquí,  $\zeta_{j \rightarrow i}^V$  no solo dependerá de la relación entre las difusividades  $\zeta^V$  de la ecuación 4.6 sino también de la diferencia entre las correspondientes modificaciones energéticas:

$$\zeta_{j \rightarrow i}^V = \sqrt{\zeta_i^V \zeta_j^V} \exp\left(\frac{\delta E_{Fej \rightarrow i}^{V_{i \rightarrow j}} - \delta E_{Crj \rightarrow i}^{V_{i \rightarrow j}}}{2k_B T}\right), \quad (4.20)$$

donde  $\delta E_{A_{j \rightarrow i}}^{V_{i \rightarrow j}}$  representa la modificación de la energía total del sistema asociada al movimiento de un átomo A (Fe o Cr) de  $j$  a  $i$  debido al salto de una vacante de  $i$  a  $j$  y donde  $\sqrt{\zeta_i^V \zeta_j^V}$  es igual al valor de  $\zeta^V$  para una composición  $x = (x_i + x_j)/2$ . La ecuación 4.20 representa el movimiento de átomos debido a defectos mediante un

algoritmo tipo rampa, utilizado porque se ha detectado que se trata de un salto en la frontera.

La diferencia de energías dada por  $\delta E_{Fe_{j \rightarrow i}}^{V_{i \rightarrow j}} - \delta E_{Cr_{j \rightarrow i}}^{V_{i \rightarrow j}}$  en la ecuación 4.20 se puede interpretar como la modificación energética asociada al intercambio entre un átomo de Fe de la caja  $j$  con un átomo de Cr de la caja  $i$ . Esta diferencia de energías, resulta crítica para modelar la descomposición de fases en las aleaciones de FeCr, ya que controla el mecanismo de difusión mediante la separación o descomposición en las fases ricas en Fe (fase  $\alpha$ ) y ricas en Cr (fase  $\alpha'$ ).

Podemos escribir finalmente la energía total en una caja de la aleación con una composición determinada  $x$  de la siguiente forma:

$$E_{total} = (n_L + n_I - n_V)E_{bulk}(x) + n_I E_{fI} + n_V E_{fV}(x), \quad (4.21)$$

donde  $E_{bulk}$  es la energía interna masiva (*bulk*) por átomo en un cristal con composición  $Fe_{1-x}Cr_x$  y libre de defectos y donde  $n_L$ ,  $n_I$  y  $n_V$  son el número de lugares de red, intersticiales y vacantes, respectivamente, en cada caja. La energía interna por átomo,  $E_{bulk}$ , se puede escribir como:

$$E_{bulk} = (1 - x)E_{bulk}(0) + xE_{bulk}(1) + E_{mix}(x), \quad (4.22)$$

donde  $E_{bulk}(0)$  y  $E_{bulk}(1)$  hacen referencia a los valores para Fe puro y Cr puro respectivamente, mientras que  $E_{mix}(x)$  es la denominada energía de mezcla.

Partiendo de las ecuaciones 4.21 y 4.22 y asumiendo una aproximación de primer orden para  $n_L \gg 1$ , podemos escribir la diferencia de energías  $\delta E_{Fej \rightarrow i}^{V_{i \rightarrow j}} - \delta E_{Crj \rightarrow i}^{V_{i \rightarrow j}}$  de la siguiente forma:

$$\delta E_{Fej \rightarrow i}^{V_{i \rightarrow j}} - \delta E_{Crj \rightarrow i}^{V_{i \rightarrow j}} = \sum_l (w_{lj} - w_{li}) E'_{mix}(x_l), \quad (4.23)$$

siendo  $E'_{mix}(x_l)$  la derivada primera de  $E_{mix}$  respecto de la composición efectiva  $x$ .

Se podría obtener un razonamiento similar para los movimientos de los intersticiales y los átomos de la red, pero con los defectos y los átomos moviéndose en la misma dirección [Dopico 2015]. En ambos casos (V e I), la ecuación 4.20 queda:

$$\zeta_{j \rightarrow i}^K = \sqrt{\zeta_i^K \zeta_j^K} \exp\left(\frac{\sum_l (w_{lj} - w_{li}) E'_{mix}(x_l)}{2k_B T}\right). \quad (4.24)$$

Puede postularse, adicionalmente, que la energía de mezcla,  $E_{mix}$ , además de su dependencia con la composición efectiva, también presenta dependencia con la temperatura [Martinez 2012]:

$$E_{mix}(x, T) = \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right) E_{mix}(x, 0), \quad (4.25)$$

donde  $E_{mix}(x, 0)$  es la energía de mezcla a la temperatura de 0 K (ver figura 4.1) y  $\Theta$  la temperatura crítica de separación. Esta dependencia permite compaginar el diagrama de fases de la aleación con las energías de mezcla calculadas por los

métodos *Ab initio* para temperatura baja. Para una aleación binaria ideal, la energía libre de mezcla para una temperatura  $T$  determinada, viene dada por:

$$G_{mix} = E_{mix}(x, T) + k_B T [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)], \quad (4.26)$$

donde, en este caso, la energía de mezcla  $E_{mix}$  es igual a la entalpía de mezcla, ya que se ha asumido una presión constante y nula. El último término de la ecuación 4.26 representa la entropía configuracional para una aleación binaria ideal [Martinez 2012]. En el modelo que hemos utilizado, dicho término surge de las estadísticas atómicas (véase la ecuación 4.17) y, por lo tanto, a diferencia de la  $E_{mix}$ , no debe incluirse en las probabilidades relativas de salto de los átomos individuales (ecuaciones 4.20 y 4.24).

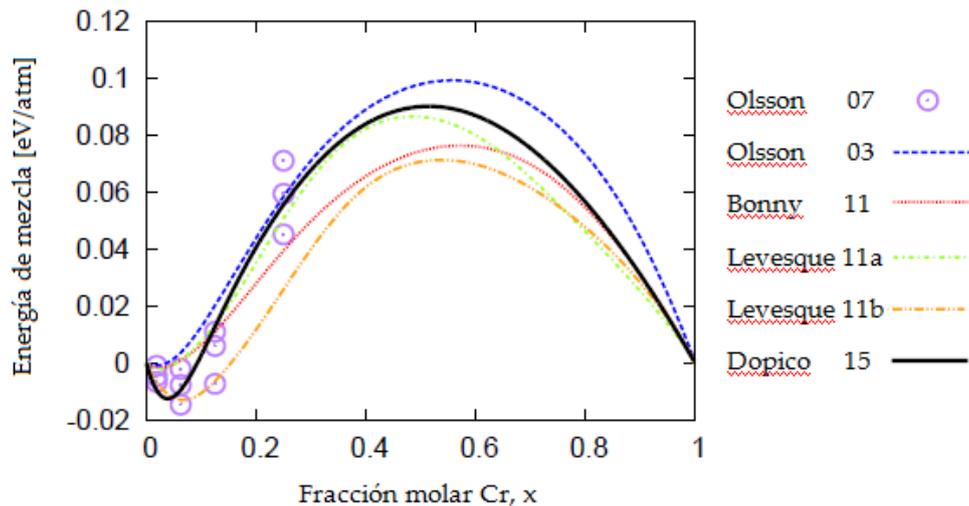


Figura 4.1. Energía de mezcla a la temperatura de 0 K según diferentes autores [Bonny 2011, Dopico 2015, Levesque 2011, Olsson 2003, Olsson 2007]. Figura tomada de [Dopico 2015]. Reproducido con permiso de Elsevier. Copyright 2015.

La aleación se vuelve inestable para la condición  $G''_{mix} < 0$  [Philibert 2012], donde  $G''_{mix}$  representa la segunda derivada de  $G_{mix}$  respecto a  $x$  y la descomposición espinodal espontánea aparece para  $T < T_{sp}$ , con:

$$T_{sp}(x) = \left( \frac{1}{\Theta} - \frac{k_B}{x(1-x) E''_{mix}(x, T=0)} \right)^{-1}. \quad (4.27)$$

La coexistencia de las fases entre la composición en equilibrio de la fase rica en Fe,  $x_\alpha$ , y la composición en equilibrio de la fase rica en Cr,  $x_{\alpha'}$ , a una temperatura determinada  $T$ , debe satisfacer con la condición de que la primera derivada de  $G_{mix}$  tiene que ser igual para las dos zonas ( $G'_{mix}(x_\alpha) = G'_{mix}(x_{\alpha'})$ ) y que la energía libre de mezcla total del sistema tiene que hacerse mínima, que también equivale a minimizar su valor medio  $\bar{G}_{mix}$ .

$$\bar{G}_{mix} = \frac{x_{\alpha'} - \bar{x}}{x_{\alpha'} - x_\alpha} G_{mix}(x_\alpha) + \frac{\bar{x} - x_\alpha}{x_{\alpha'} - x_\alpha} G_{mix}(x_{\alpha'}). \quad (4.28)$$

Aplicando las condiciones que acabamos de mencionar a la ecuación 4.28, obtenemos:

$$G'_{mix}(x_\alpha) = G'_{mix}(x_{\alpha'}) = \frac{G_{mix}(x_{\alpha'}) - G_{mix}(x_\alpha)}{x_{\alpha'} - x_\alpha}, \quad (4.29)$$

que acaba siendo equivalente al conocido como método de las tangentes [Philibert 2012]. Todos los puntos  $(x, T)$  que satisfacen con la ecuación 4.29, constituyen una curva que separa la región de comportamiento estable de la aleación de la región de comportamiento metaestable.



## **V - RESULTADOS**



## V – RESULTADOS

### 5.1 IMPLEMENTACIÓN

En este capítulo de la tesis, presentaremos los resultados más relevantes obtenidos de las simulaciones llevadas a cabo para superredes de FeCr. Hemos utilizado el modelo OKMC utilizado por Dopico et al. [Dopico 2015], explicado en el capítulo IV. El modelo ya había sido incorporado previamente al simulador MMonCa [Martin-Bragado 2013b, Dopico 2015].

En nuestras simulaciones, la composición inicial se ha modulado espacialmente en una sola dirección. Como el modelo es intrínsecamente tridimensional, esta condición inicial no impone una restricción para la evolución posterior del sistema. Con el fin de reproducir las condiciones físicas de los experimentos publicados, en las simulaciones que usaremos como referencia se han seleccionado perfiles de fracción molar de Cr sinusoidales con una amplitud de 0.25, un promedio de 0.5 y una temperatura de 500 °C para el recocido [Maugis 2015]. Hemos considerado diferentes periodos espaciales ( $\lambda$ ) para las superredes, comprendidos entre 4 nm y 45 nm, con el objetivo de estudiar la estabilidad o inestabilidad de la red función del espesor de la misma.

El dominio de simulación ha sido dividido en cajas cúbicas de lado  $L = 0,6$  nm. Este tamaño de caja está cerca del límite inferior del modelo ( $L \geq 2a \approx 0.57$  nm, siendo  $a$  el parámetro de la red) [Dopico 2016]. Además, la celda de simulación tiene dimensiones de 60 x 60 x 12 nm para las simulaciones de muestras que contienen una única superred y 99 x 60 x 12 nm para la muestra que contiene tres regiones diferentes ( $\lambda = 5, 4$  y 6 nm). Se han seleccionado estas dimensiones para las celdas por ser múltiplos del tamaño de caja (0.6 nm) y para así tener un número entero de cajas simuladas. Se ha colocado una superficie libre al principio del dominio espacial, que será responsable de establecer la concentración de defectos de equilibrio en las simulaciones y, también, un plano de cajas relleno de

aire paralelo a esta superficie por su lado izquierdo. En las direcciones laterales se han establecido condiciones de contorno periódicas mientras que en el fondo del dominio de simulación se han impuesto condiciones de contorno de tipo espejo.

Para las simulaciones hemos asumido un predominio de las concentraciones de vacantes en equilibrio (con contribución de intersticiales insignificante) [Mehrer 2007]. La concentración de vacantes cercana al equilibrio se establecerá automáticamente en cada caja debido al balance entre emisiones y capturas de vacantes en la superficie libre y a la probabilidad de los saltos de vacantes entre cajas [Dopico 2015, Castrillo 2011]. No se ha tenido en cuenta en las simulaciones a presencia de impurezas de oxígeno, puesta de manifiesto en los experimentos [Maugis 2015]. Se ha utilizado el conjunto de parámetros de [Dopico 2015] con la modificación del parámetro  $\Theta$  del valor 1400 K a 1300 K para compensar las diferencias de las composiciones del precipitado en [Maugis 2015] con respecto a la calibración original.

Como parte de los resultados de las simulaciones para cada configuración, podemos extraer perfiles y mapas de composición espacial que son aptos para ser comparados con los experimentos APT. Para poder realizar esta comparación, la composición final de la aleación se promedia dentro de un volumen similar al sondeado en los experimentos, en los cuales se ha utilizado una sonda con un diámetro de 0.5 nm y una profundidad de penetración de 8 nm [Maugis 2015] que podemos equiparar aproximadamente a un conjunto de 7 cajas cúbicas de lado 0.6 nm de nuestras simulaciones. De este modo, los mapas (o perfiles) de composición simulados se construyen analizando el dominio de simulación dentro de un plano (o fila) y promediando a lo largo del correspondiente volumen sondeado en la dirección perpendicular (ver figura 5.1).

Para cuantificar la estabilidad termodinámica del sistema utilizaremos la media de la energía libre de mezcla por átomo  $\langle G_{mix} \rangle$  de todas las cajas del sistema. La interacción entre cajas, es cuantificada con un modelo sencillo que no

tiene en cuenta posibles interacciones a larga distancia y sin parámetros ajustables. Esta  $\langle G_{mix} \rangle$  será aproximadamente igual a la energía libre de mezcla total por átomo si se supone, como parece razonable en sistemas con separación de fases, que la entropía configuracional inter-cajas es relativamente pequeña. De este modo:

$$G_{mix} \approx \langle G_{mix} \rangle = \sum_i G_{mix_i}/N, \quad (5.1)$$

donde  $N$  hace referencia al número total de cajas en la simulación.  $G_{mix_i}$  es la energía libre de mezcla por átomo en la caja  $i$  que, aplicando la discretización en cajas a la ecuación 4.26, viene dada por:

$$G_{mix_i} = E_{mix}(x_i) \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right) + k_B T [X_i \ln X_i + (1 - X_i) \ln (1 - X_i)], \quad (5.2)$$

donde  $E_{mix}$  es la energía de mezcla a 0 K,  $T$  es la temperatura absoluta,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $x_i$  y  $X_i$  son las fracciones molares de Cr efectiva y sin ponderar de la caja  $i$ , respectivamente [Dopico 2015]. La concentración real (sin ponderar)  $X_i$  se usa en la contribución correspondiente a la entropía, que depende del número de átomos de Fe y Cr que pueden ser movidos. La concentración efectiva  $x_i$  es usada para evaluar las propiedades que dependen de la composición química y que vendrán afectadas por los enlaces. Las composiciones de las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  serán aquellas que minimizarían la energía libre de mezcla para una temperatura determinada en el sistema masivo sin intercaras (*bulk*).

## 5.2 RESULTADOS DE SIMULACIÓN

En este apartado, se pretende analizar el comportamiento de las superredes en cuanto a términos de estabilidad se refiere en función del periodo  $\lambda$  de las mismas. Analizaremos su evolución mostrando tanto perfiles unidimensionales como mapas de composición bidimensionales (2D) en función del tiempo de recocido. Los tiempos mostrados se han seleccionado atendiendo a los cambios sufridos por el sistema. Justificaremos la evolución estructural en términos de la energía de mezcla y del volumen de las intercaras. Analizaremos también dicha evolución en el dominio de la frecuencia espacial con el fin de identificar desde otra perspectiva los diferentes estados por los que pasa el sistema. Finalmente, se compararán los resultados de simulación con los resultados experimentales.

Para facilitar la comprensión, agruparemos las superredes según su fenomenología:

- **Superredes de periodo ultra corto**, que serán inestables.
- **Superredes de periodo medio**, cuyo perfil de composiciones se remarcará dando lugar a separación de fases determinadas por el perfil de concentración inicial.
- **Superredes de periodo largo**, que se comportarán como la alternancia de regiones *bulk* de composición promedio gradual.

### 5.2.1 Superredes de periodo medio

En primer lugar, vamos a presentar los resultados obtenidos para las simulaciones de las superredes FeCr de “periodo medio”. A la hora de mostrar resultados, nos centraremos en una superred de periodo  $\lambda = 15 \text{ nm}$ , mucho más largo que el de las superredes en las que se ha observado experimentalmente la

aparición de inestabilidad ( $\lambda = 6 \pm 1$  nm). No esperamos que estas superredes de periodo intermedio se vuelvan inestables en un periodo de tiempo semejante a los que se pueden alcanzar experimentalmente en tratamientos térmicos. Lo previsto en este caso, es que, debido a la descomposición espinodal, las zonas ricas en hierro se vuelvan más ricas en Fe y de igual forma para las zonas ricas en Cr. La figura 5.1.a nos muestra el perfil inicial sinusoidal utilizado para modular en profundidad la superred de  $\lambda = 15$  nm, con una fracción molar de Cr que oscila entre 0.25 y 0.75 (amplitud 0.5) a una temperatura de recocido de 500 °C . La figura 5.1.b presenta el mapa de composición (visualizada con escala de color) en 2D de la misma composición inicial. Para estos mapas de composición, se ha aplicado un promediado de concentraciones en profundidad para emular el volumen sondeado con la microscopía experimental (las zonas rojas corresponden a regiones ricas en Cr mientras que las zonas azules corresponden a regiones ricas en Fe).

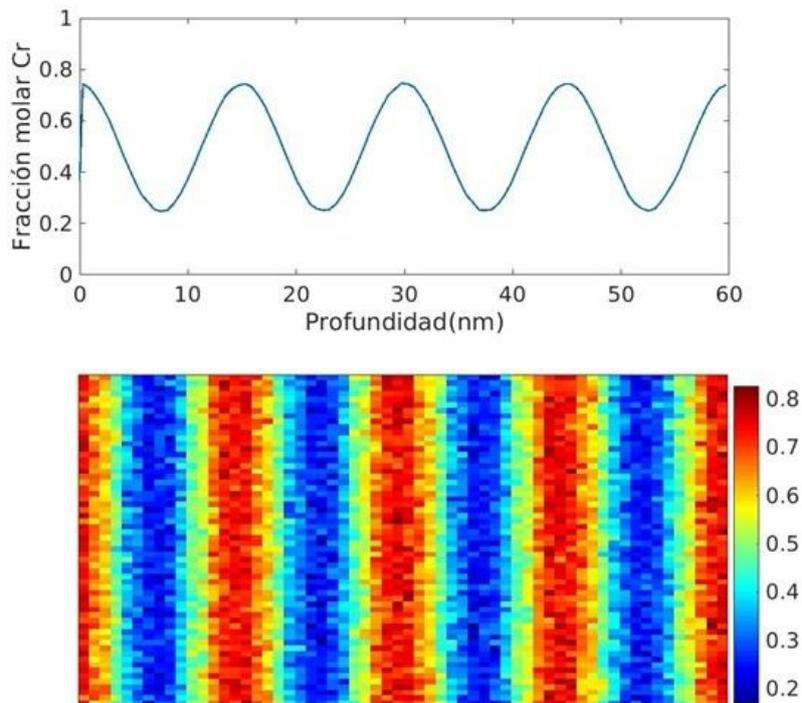


Figura 5.1. Perfil de composición inicial sinusoidal utilizado para modular en profundidad la superred de  $\lambda = 15$  nm (a, figura superior). Mapa de composición inicial en 2D de la misma superred de  $\lambda = 15$  nm (b, figura inferior).

La figura 5.2 muestra los resultados de simulación para la superred de FeCr y  $\lambda = 15 \text{ nm}$  con la composición inicial de la figura 5.1.a y para tiempos de recocido que van desde los 5 días hasta los 75 días (5 días figura 5.2.b, 15 días figura 5.2.c, 30 días figura 5.2.d, 75 días figura 5.2.e). En la figura 5.2.a, podemos ver la evolución de los perfiles de composición unidimensionales en función del tiempo. Se ve cómo dicho perfil evoluciona desde la forma sinusoidal inicial a una forma de onda cuadrada con las regiones ricas en Fe haciéndose más ricas en Fe (precipitando a la fase  $\alpha$ ) y las regiones ricas en Cr haciéndose también más ricas en Cr (precipitando a la fase  $\alpha'$ ). Este efecto lo observamos en los mapas de composición bidimensionales (figuras 5.2.b a 5.2.e) por la planarización que sufren las intercaras. Obsérvese que los colores rojo y azul que representan las concentraciones se van haciendo más intensos y uniformes, poniendo de manifiesto la precipitación hacia las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$ . Al mismo tiempo, las zonas rugosas de la frontera van desapareciendo, haciéndose más lisas, minimizando la extensión espacial de la intercara entre las dos fases, lo que minimizará también la energía libre de mezcla. Para el tiempo de recocido de 75 días a 500 °C (figura 5.2.e) la fracción molar de Cr en la región plana del perfil de concentraciones se estabiliza cerca de los valores de concentración previstos de forma analítica para las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$ . El resto de mapas de composición de la figura, muestran la evolución que sigue el sistema hasta llegar a este punto. Podemos decir que las superredes de periodos medios tienden a estabilizarse conforme aumenta el tiempo de recocido de la muestra, dando lugar a regiones de fases separadas cuya posición espacial viene determinada por el perfil inicial de concentración de la muestra. De este modo, las zonas ricas en Fe sirven de semilla para la aparición de la fase  $\alpha$  mientras que las ricas en Cr determinan la aparición de la fase  $\alpha'$ .

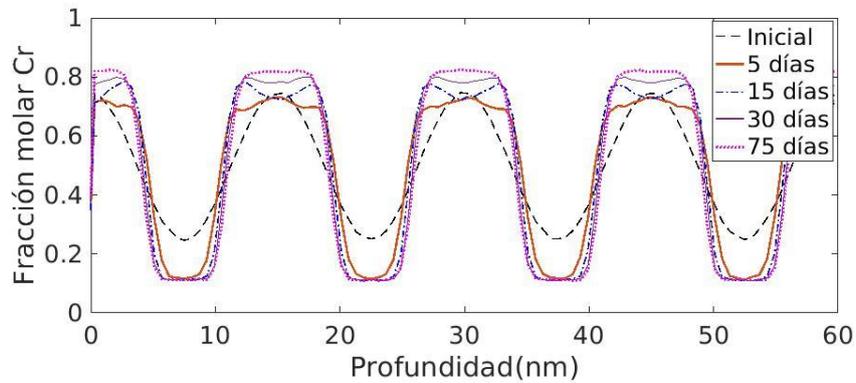
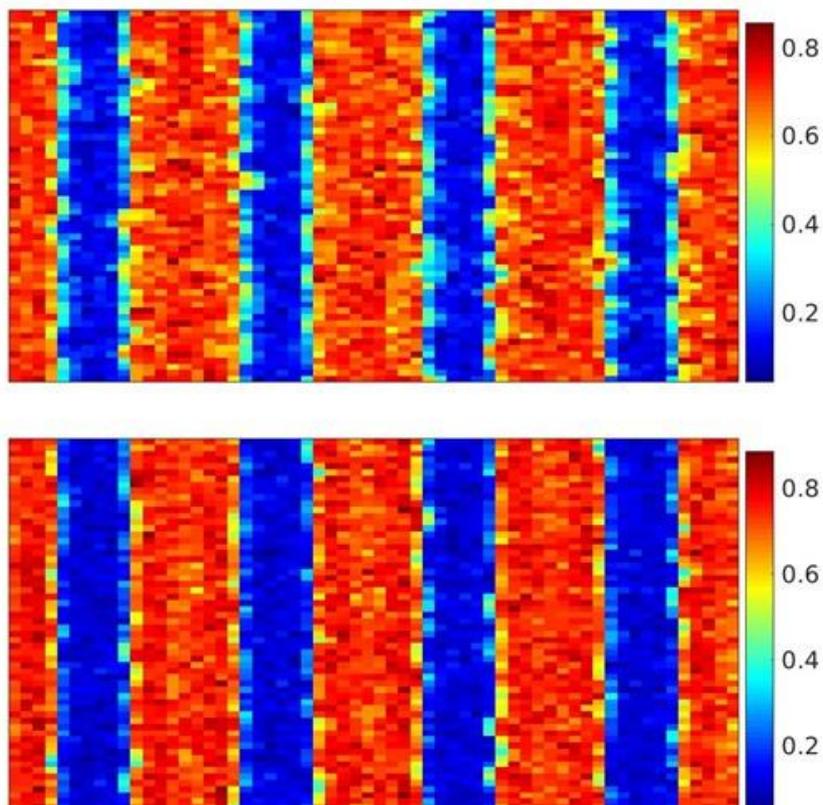
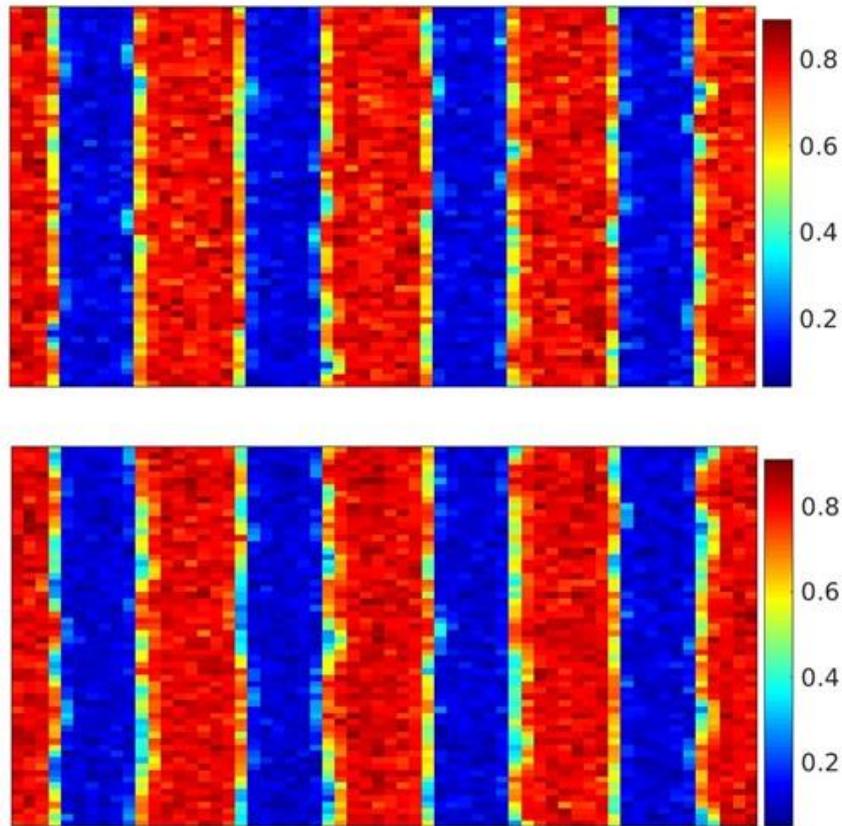


Figura 5.2.a Evolución de los perfiles de composición unidimensionales en función del tiempo de recocido para la superred de  $\lambda = 15$  nm con la composición inicial de la figura 5.1.a.



Figuras 5.2.b y 5.2.c. Resultados de simulación (mapas de composición 2D) para la superred de  $\lambda = 15$  nm para tiempos de recocido de 5 días (5.2.b, superior) y 15 días (5.2.c, inferior).



Figuras 5.2.d y 5.2.e. Resultados de simulación (mapas de composición 2D) para la superred de  $\lambda = 15 \text{ nm}$  para tiempos de recocido de 30 días (5.2.d, superior) y 75 días (5.2.e, inferior).

### 5.2.2 Superredes de periodo ultracorto

Pasamos ahora a analizar el comportamiento de superredes con periodos ultracorto, en las que tendría que reproducirse la inestabilidad observada experimentalmente. Con el fin de ver la dependencia de la estabilidad de la superred con el periodo dentro de una misma simulación, hemos considerado una muestra con tres regiones diferentes de  $\lambda = 5, 4$  y  $6 \text{ nm}$  respectivamente para una temperatura de recocido también de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . La figura 5.3.a muestra el perfil de modulación unidimensional de la concentración inicial para la muestra con

fracciones molares de Cr también comprendidas entre 0.25 y 0.75. La separación de las zonas para cada periodo viene determinada por la línea de puntos vertical que se aprecia en la imagen. La figura 5.3.b muestra el mapa de composición 2D para la misma composición inicial.

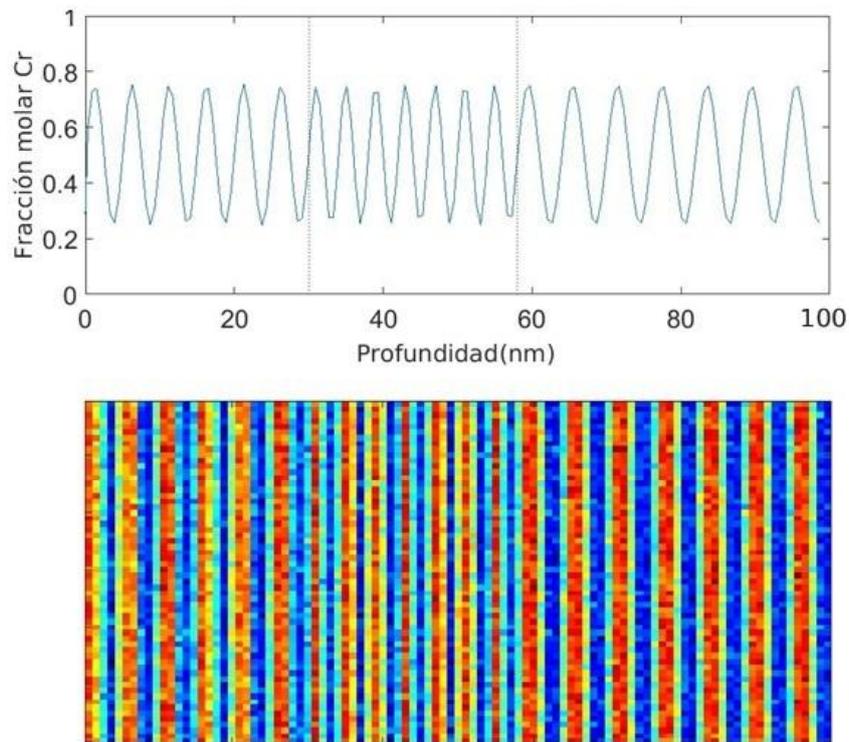


Figura 5.3. Perfil de modulación unidimensional utilizado para modular en profundidad la muestra de  $\lambda = 5, 4$  y  $6 \text{ nm}$  (a, figura superior). Mapa de composición inicial en 2D para la misma superred de  $\lambda = 5, 4$  y  $6 \text{ nm}$  (b, figura inferior).

Después de 4 días de recocido (figura 5.4.a) la región de periodo más corto ( $\lambda = 4 \text{ nm}$ ) comienza a presentar zonas de inestabilidad, con una tendencia totalmente diferente a la observada en la figura 5.2 para  $\lambda = 15 \text{ nm}$ . Esta evolución recuerda el comportamiento inestable observado en los experimentos para  $\lambda = 6 \pm 1 \text{ nm}$ , con modificaciones irregulares del perfil de concentración [Maugis 2015]. Sin embargo, a diferencia del citado experimento, se puede

observar como en la región de  $\lambda = 4 \text{ nm}$  no se produce una conservación de la amplitud de la concentración para la mayoría de los periodos representados. Para tiempos de recocido mayores, el perfil de modulación unidimensional para los 4 nm, va desapareciendo y se va formando en su lugar un patrón tridimensional (bidimensional en la imagen 2D), como se puede observar para 15 y 30 días en las figuras 5.4.b y 5.4.c. Si aumentamos el tiempo de recocido (figuras 5.4.d y 5.4.e) la región evoluciona hacia una morfología tridimensional con formas similares a las venas (*vein like*) de una manera muy parecida a la que resulta de la descomposición espinodal en las aleaciones homogéneas [Brenner 1982, Dopico 2015].

En las simulaciones, la región de periodo espacial  $\lambda = 5 \text{ nm}$  presenta un retardo en el comienzo de la inestabilidad en comparación con la región de  $\lambda = 4 \text{ nm}$ . Para esta región de 5 nm, el perfil sinusoidal de la modulación inicial parece conservarse para los recocidos a 4 y 15 días, tal y como puede apreciarse en las figuras 5.4.a y 5.4.b. Para estos tiempos, la concentración máxima apenas aumenta, mientras que los mínimos van disminuyendo de una forma muy similar a como lo hace el perfil en las etapas iniciales de los experimentos para  $\lambda = 6 \text{ nm}$  [Maugis 2015]. Si nos fijamos en el recocido a los 30 días (figura 5.4.c) se puede apreciar un crecimiento de la rugosidad de las intercaras causando irregularidades en zonas locales y dando lugar al comienzo de la inestabilidad, que ya puede apreciarse en los tiempos de recocido de 75 días y 140 días (figuras 5.4.d y 5.4.e) con la aparición de las morfologías tridimensionales de forma análoga a la región de  $\lambda = 4 \text{ nm}$  y en concordancia cualitativa con los resultados experimentales.

Si nos fijamos ahora en la región de  $\lambda = 6 \text{ nm}$ , podemos apreciar un comportamiento que se encuentra entre la región de  $\lambda = 5 \text{ nm}$  y la superred de  $\lambda = 15 \text{ nm}$ . La amplitud de la modulación aumenta ligeramente durante los 30 primeros días de recocido y los valores máximos y mínimos de concentración se acercan a los de las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  (figuras 5.4.a, 5.4.b y 5.4.c) aunque no se pueden apreciar zonas planas de forma tan clara a como ocurrió para la superred de

$\lambda = 15 \text{ nm}$ . Para tiempos mayores de recocido (figura 5.4.d), esta región comienza a mostrar una rugosidad que nos lleva a predecir que se volverá inestable llegando a presentar morfologías tridimensionales tal y como se aprecia para un tiempo de 140 días (figura 5.4.e).

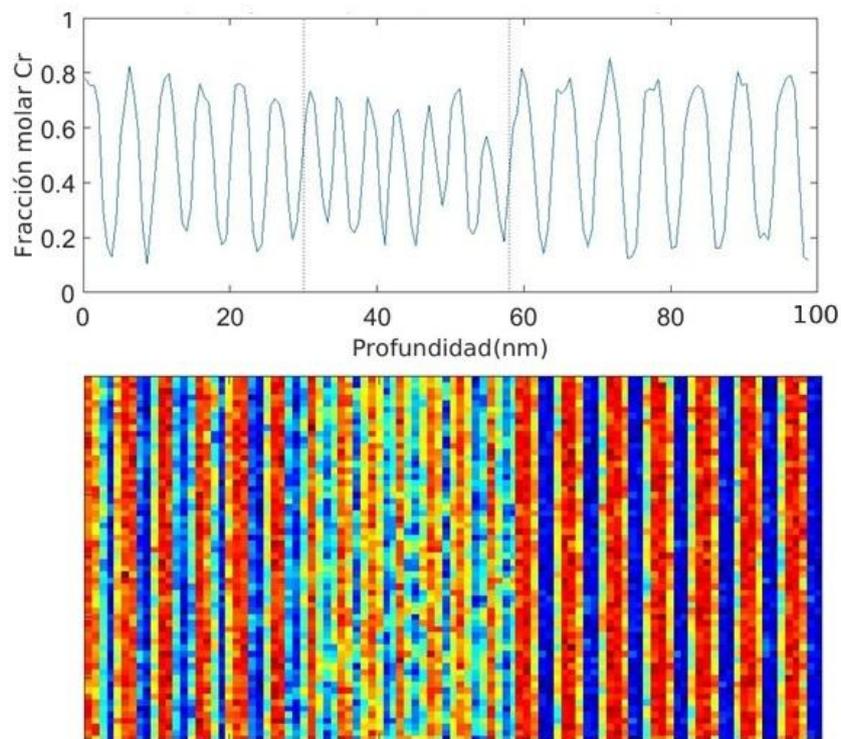


Figura 5.4.a. Resultados de simulación para la superred de  $\lambda = 5, 4$  y  $6 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 4 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior.

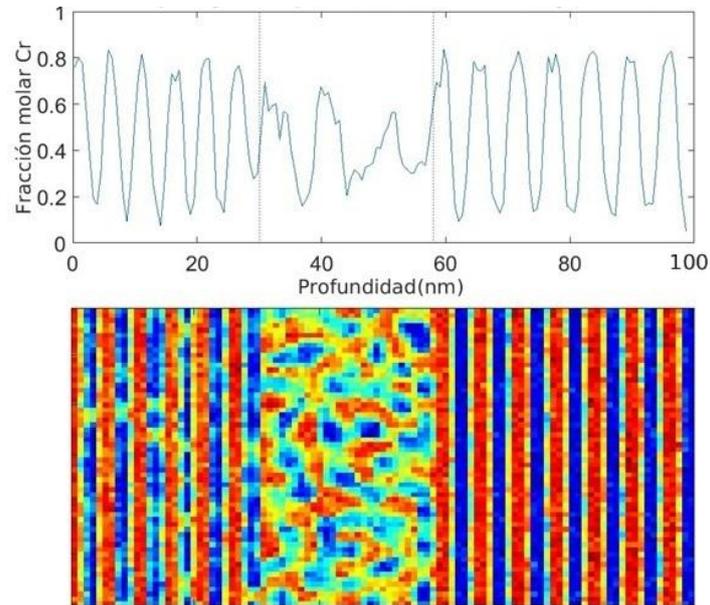


Figura 5.4.b. Resultados de simulación para la superred de  $\lambda = 5, 4$  y  $6 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 15 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior.

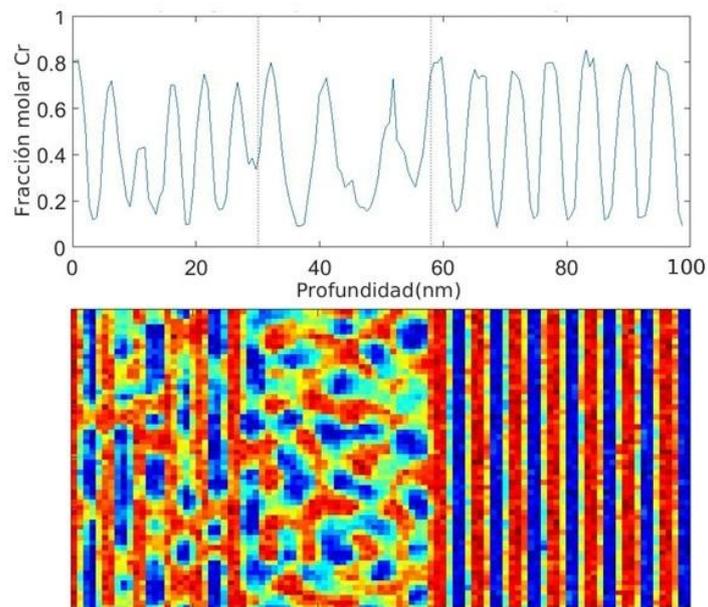


Figura 5.4.c. Resultados de simulación para la superred de  $\lambda = 5, 4$  y  $6 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 30 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior.

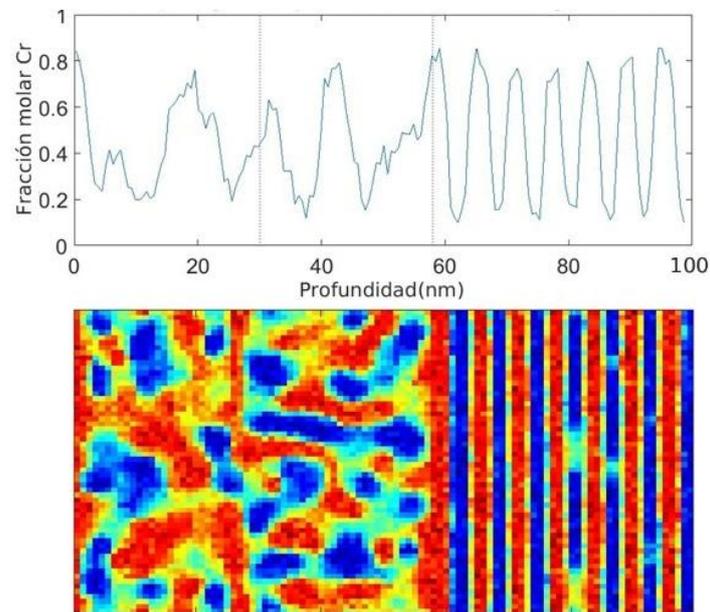


Figura 5.4.d. Resultados de simulación para la superred de  $\lambda = 5, 4$  y  $6 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 75 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior.

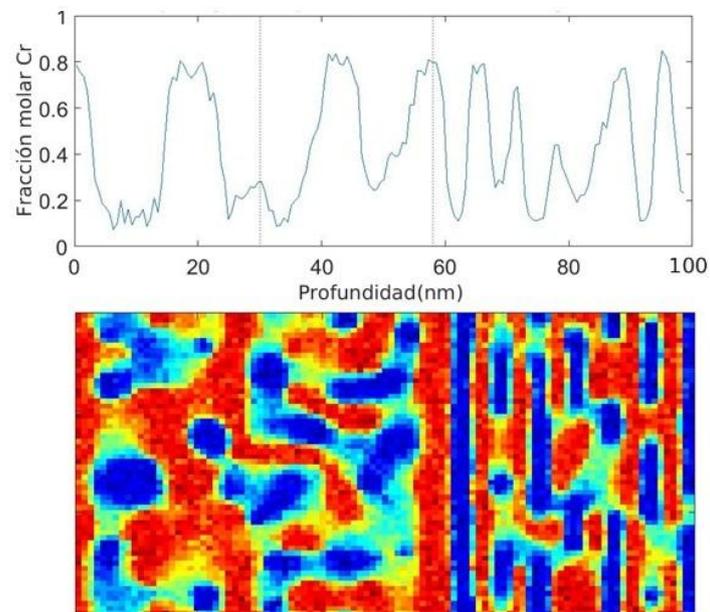


Figura 5.4.e. Resultados de simulación para la superred de  $\lambda = 5, 4$  y  $6 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 140 días. Perfil unidimensional de composición en figura superior y mapa de composición en 2D en figura inferior.

### 5.2.3 Otras superredes de FeCr

Se han realizado también simulaciones de superredes de periodo largo, así como simulaciones de superredes con diferente amplitud de modulación inicial.

La figura 5.5 muestra los resultados de la simulación de una superred de periodo  $\lambda = 45 \text{ nm}$  con la misma amplitud de modulación que las superredes anteriores (0.5) para un tiempo de recocido de 30 días a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si comparamos este resultado con el obtenido para la superred de  $\lambda = 15 \text{ nm}$  (periodo medio, ver figura 5.2.d) podemos apreciar claramente una intercara mucho más rugosa en la superred de  $\lambda = 45 \text{ nm}$ . La morfología de la intercala recuerda más a la que se origina por descomposición espinodal en aleaciones masivas que a la intercara planar de las superredes de periodo medio. Esto es consecuencia de que, al aumentar el periodo, el flujo de átomos entre las regiones ricas en Fe y las regiones ricas en Cr es menor. En el límite, para periodo suficientemente largo, cada zona precipitaría de forma independiente, como si se tratara de una aleación masiva. También es de destacar las diferencias entre las zonas ricas en Cr (en color rojo en la figura), que forman un dominio prácticamente conexo, y las zonas ricas en Fe (en azul), con una morfología más intrincada. Esta diferencia es debida a que, en los diagramas de fases, las zonas ricas en Fe y las zonas ricas en Cr no son simétricas.

La figura 5.6 muestra los resultados obtenidos al simular superredes de periodo ultracorto ( $\lambda = 4, 6 \text{ nm}$ , figura 5.6.a) y de periodo medio ( $\lambda = 10, 15 \text{ nm}$ , figura 5.6.b) con una fracción molar de Cr de amplitud 0.3 (entre 0.35 y 0.65). Si comparamos estos resultados con los obtenidos en los apartados 5.2.1 y 5.2.2 (en los que la amplitud era 0.5) podemos observar cómo el efecto de la desestabilización de las superredes ocurre para tiempos de recocido menores cuando la amplitud de la modulación inicial es 0.3. Este hecho se debe a que, en un principio, la formación de fases para las superredes de amplitud 0.3 es más lenta como consecuencia de que el flujo entre regiones vecinas es más lento al

haber menor gradiente. Por otro lado, la menor amplitud de la modulación, provoca una mayor rugosidad de la intercara que hace que la coalescencia sea más rápida y se formen antes los puentes que interconectan las regiones ricas en Fe con regiones ricas en Fe y las regiones ricas en Cr con regiones ricas en Cr.

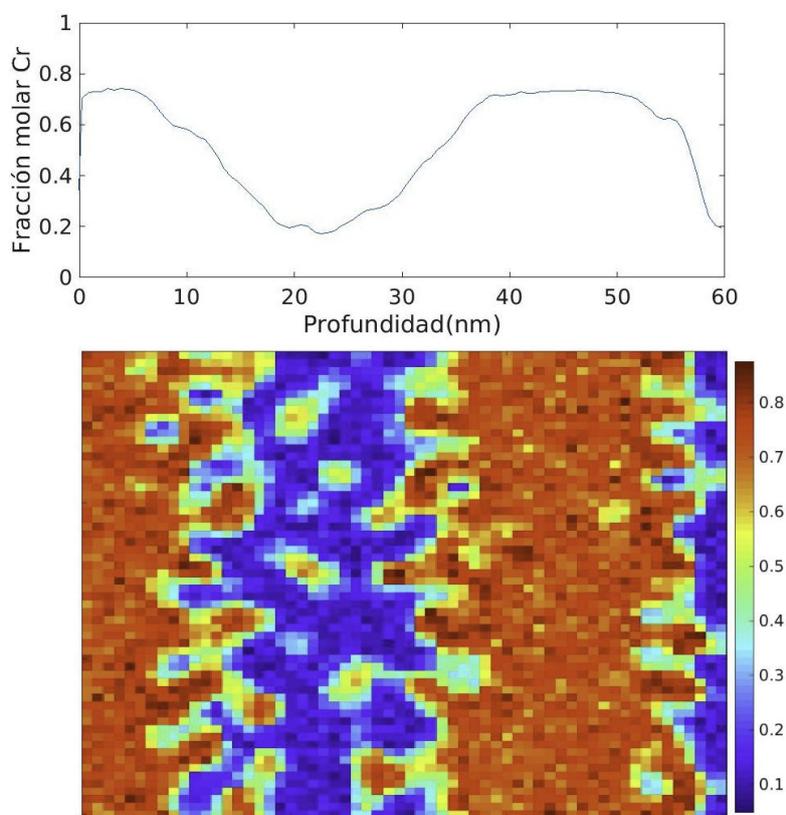


Figura 5.5. Resultados de simulación de una superred de periodo largo ( $\lambda = 45 \text{ nm}$ ) para un tiempo de recocido de 30 días a una temperatura de 500 °C.

Para concluir este apartado, se ha considerado una superred de periodo largo ( $\lambda = 30 \text{ nm}$ ) con una modulación inicial de amplitud 0.3. Este tipo de superred, para un tiempo de recocido de 20 días, se muestra en la figura 5.7. Se puede apreciar de forma clara el efecto observado, por un lado, en las superredes

de periodo largo con la existencia una intercara muy rugosa que nunca llega a planarizar y donde el sistema se comporta como superposición de sistemas masivos y, por otro lado, el efecto observado en las superredes de amplitud 0.3 donde la mayor rugosidad de la intercara provoca una formación más rápida de los puentes que interconectan regiones diferentes.

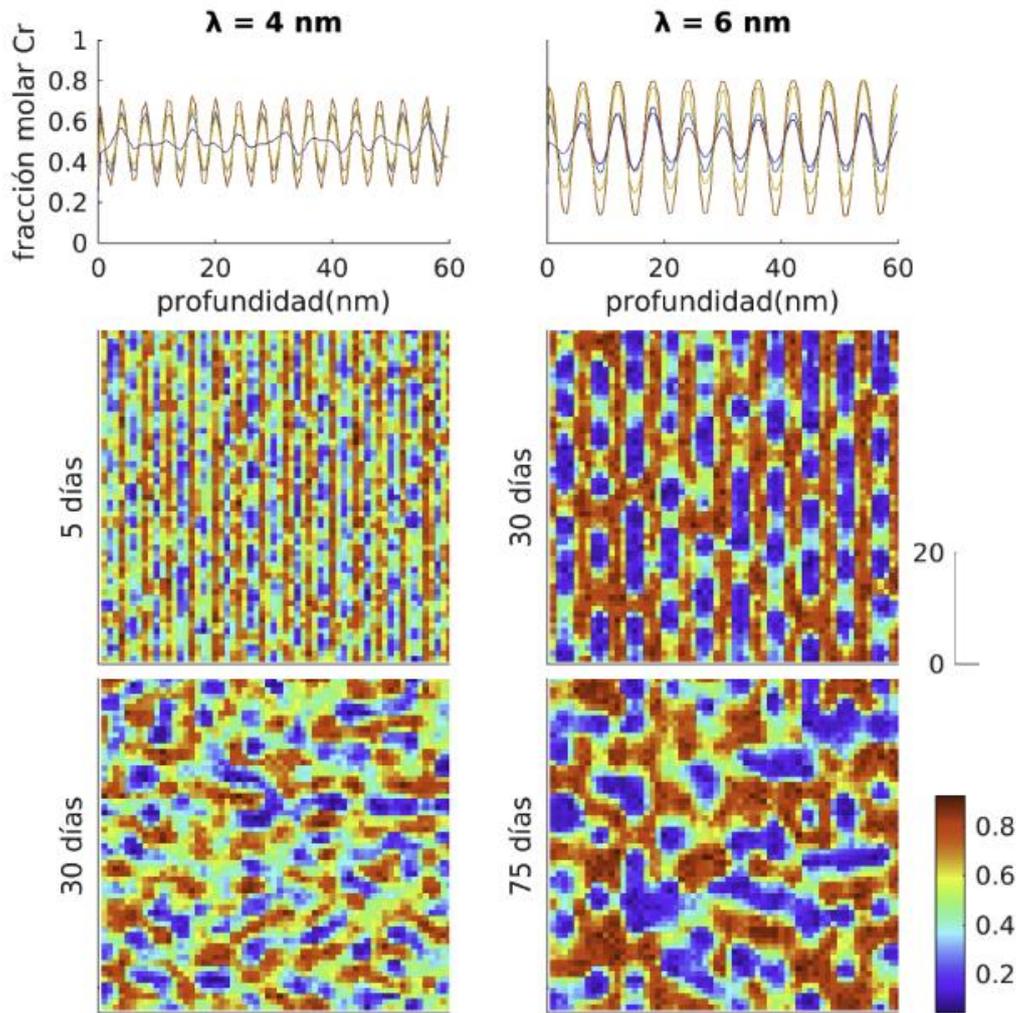


Figura 5.6.a. Resultados de simulación para superredes de periodo ultracorto ( $\lambda = 4$  y  $6 \text{ nm}$ ), con perfil de modulación inicial de amplitud 0.3, para diferentes tiempos de recocido a una temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

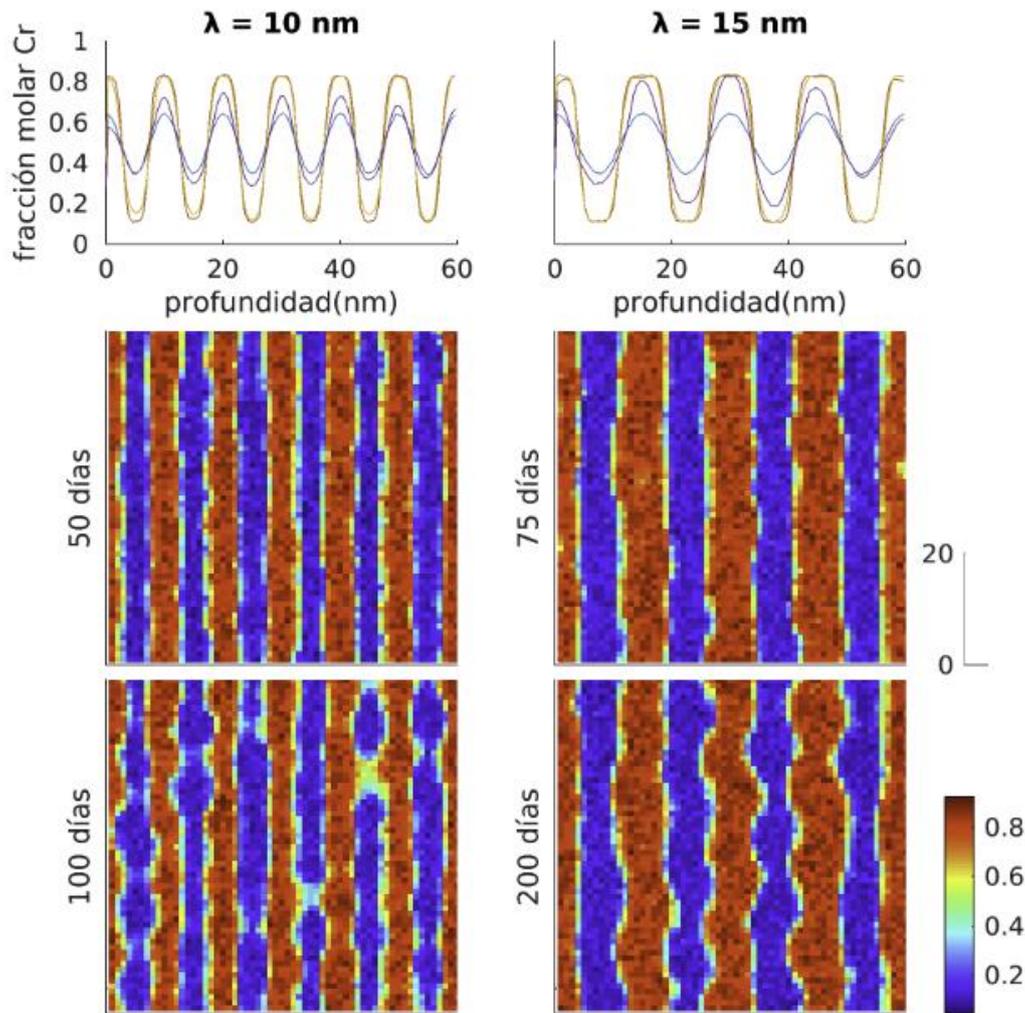


Figura 5.6.b. Resultados de simulación para superredes de periodo medio ( $\lambda = 10$  y  $15$  nm), con perfil de modulación inicial de amplitud 0.3, para diferentes tiempos de recocido a una temperatura de  $500$  °C.

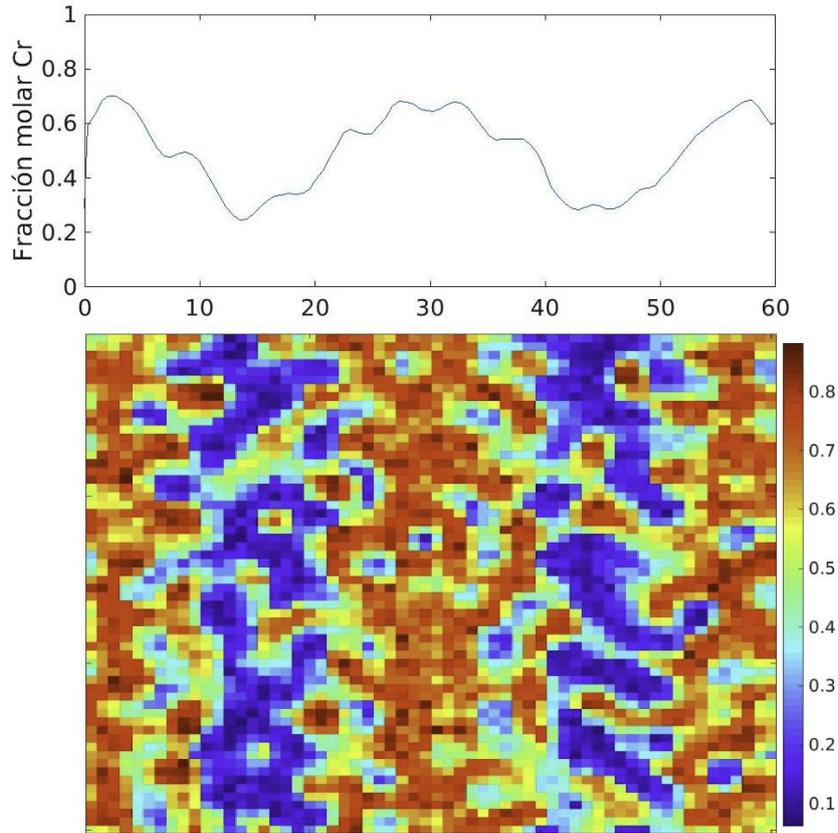


Figura 5.7. Resultados de simulación para una superred de periodo largo ( $\lambda = 30 \text{ nm}$ ) con perfil de modulación inicial de amplitud 0.3 para un tiempo de recocido de 20 días a una temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 5.2.4 Energía libre de mezcla

La diferencia de comportamiento en cuanto a estabilidad del sistema se refiere que hemos apreciado entre las superredes de periodo medio ( $\lambda = 15 \text{ nm}$ ) y las de periodo ultracorto ( $\lambda = 4, 5 \text{ y } 6 \text{ nm}$ ) se puede explicar en términos de la energía libre de mezcla  $G_{mix}$ , ya que el sistema tiende a evolucionar de forma que se minimice dicho potencial termodinámico. Tal como se comentó en el apartado 5.1, la energía libre de mezcla promedio de las cajas de simulación  $\langle G_{mix} \rangle$ , expresada en las ecuaciones 5.1 y 5.2, puede ser una buena aproximación de  $G_{mix}$

en nuestras simulaciones. Para poder analizar la evolución de la  $\langle G_{mix} \rangle$  y, como posteriormente veremos, la evolución en el dominio de la frecuencia del sistema, se han realizado simulaciones específicas de superredes con periodo 4, 5 y 6 nm, presentadas junto con la de periodo de 15 nm. En la figura 5.8, se representa la evolución temporal de esta energía de mezcla a la temperatura de 500 °C para dichas superredes.

Para las superredes de periodo medio, el camino más eficiente para la minimización de  $G_{mix}$  pasa por la formación de regiones planares de fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  y la disminución del volumen de las zonas de las intercaras entre fases. En la figura 5.8, para  $\lambda = 15 \text{ nm}$ , la evolución de la  $\langle G_{mix} \rangle$  comienza con un rápido decaimiento, correspondiente a la formación de regiones con composición casi homogénea, correspondiente a las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  (ver figuras 5.2 y 5.4). Seguidamente, se observa una estabilización de  $\langle G_{mix} \rangle$  asociada a la planarización de las zonas de intercara.

Para  $\lambda = 6 \text{ nm}$ , la evolución es cualitativamente similar a la de  $\lambda = 15 \text{ nm}$ . Sin embargo, el valor de  $\langle G_{mix} \rangle$  para la superred de 6 nm se encuentra por encima del valor para la superred de 15 nm. Este hecho lo podemos explicar por el mayor número de fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  que tienen lugar en la superred de periodo ultracorto. La pendiente inicial de la superred de 6 nm también se aprecia más abrupta que la de 15 nm y es debido a los gradientes de composición más altos en esta superred corta, lo que genera mayor flujo de átomos.

Para  $\lambda = 5 \text{ nm}$ ,  $\langle G_{mix} \rangle$  comienza también con una rápida disminución y una estabilización de su valor (ver figura 5.8), aunque dicho valor es todavía más alto que para la superred de 6 nm. Sin embargo, la evolución inicial es más lenta que en el citado caso de 6 nm debido a la inexistente precipitación parcial en fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  que observamos en la figura 5.4. Además, para este periodo de superred se ve un punto de inflexión aproximadamente a los 24 días y la  $\langle G_{mix} \rangle$  comienza nuevamente a decrecer. Este tiempo coincide con la completa formación de

puentes que conectan las zonas ricas en Cr y Fe y que constituye el comienzo de la evolución hacia las morfologías tridimensionales.

La superred de  $\lambda = 4 \text{ nm}$  presenta un comportamiento bastante diferente a las anteriores (ver figura 5.8). Inicialmente apenas disminuye su  $\langle G_{mix} \rangle$ , aproximadamente sobre los 7 días presenta una zona de estabilización, a partir de los 10 días de recocido comienza con un rápido descenso para acabar estabilizándose para los recocidos a largo plazo. La débil caída inicial que presenta la  $\langle G_{mix} \rangle$  se debe a que esta superred no llega a planarizar sus regiones de intercara debido al poco espesor que presentan y a un volumen relativamente alto de estas regiones. La zona de estabilización que ocurre aproximadamente a la semana del comienzo del recocido se asocia con la evolución del sistema al comienzo de las morfologías tridimensionales que acabarán desestabilizándolo. La caída que presenta la  $\langle G_{mix} \rangle$  a partir del décimo día se debe al crecimiento de estas morfologías. Esta evolución puede correlacionarse con la analizada para la superred de 5 nm a partir de aproximadamente los 24 días de recocido.

La figura 5.8 nos muestra también un efecto curioso para las superredes de  $\lambda = 4$  y  $5 \text{ nm}$  y que posiblemente se puede extender para las otras superredes. La curva para  $\lambda = 5 \text{ nm}$  es sobrepasada por la curva de 4 nm, indicándonos un comportamiento metaestable para los 5 nm y anunciando una posible inestabilidad para tiempos de recocido mayores. La curva para 6 nm tiene también un comportamiento similar. De hecho, la inestabilidad de estos sistemas la hemos comprobado en la figura 5.4 para tiempos de recocido que se salen del rango de la figura 5.8. También debemos señalar que, en realidad, incluso la superred de 15 nm después de 30 días (ver figura 5.2.d) es un sistema metaestable. De hecho, para que la energía alcanzara un mínimo absoluto, la estructura debería estar formada por dos regiones con una sola intercara  $\alpha$  y  $\alpha'$  de área mínima. Por consiguiente, todas las demás configuraciones conforman sistemas metaestables, y no evolucionarán hacia esta estructura de mínima energía absoluta para tiempos de envejecimiento realistas.

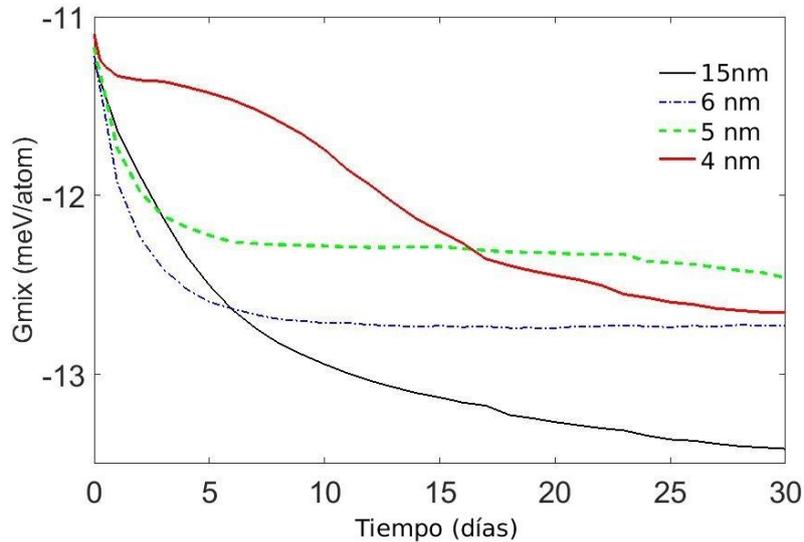


Figura 5.8. Evolución temporal de la energía libre de mezcla ( $G_{mix}$ ) a la temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  para las superredes de  $\lambda = 4, 5, 6$  y  $15\text{ nm}$ .

Puede ser interesante también estudiar la velocidad de descomposición de la superred en función de la pendiente o variación inicial de la energía libre de mezcla ( $-\frac{dG_{mix}(0)}{dt}$ ). La figura 5.9 muestra esta pendiente inicial de la energía libre de mezcla en función del periodo de la superred. Para poder estudiar y analizar la influencia de este parámetro, se han simulado superredes de periodos  $\lambda = 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30$  y  $45\text{ nm}$  y de ellas se ha obtenido el valor que nos interesa. En la gráfica podemos distinguir tres regiones con diferente comportamiento. La primera de ellas llega hasta aproximadamente  $\lambda = 6\text{ nm}$  (superredes de periodo ultracorto). Aquí la curva se eleva hasta alcanzar el máximo de su valor indicando una rápida evolución hacia la descomposición y la aparición de las morfologías tridimensionales, donde predomina la inestabilidad de la superred. La segunda región la situamos entre los periodos  $\lambda = 7\text{ nm}$  y  $\lambda = 20\text{ nm}$ , que constituyen las superredes de periodo medio. En esta zona, la pendiente inicial varía aproximadamente con  $\lambda^{-2}$ , lo que indica que viene gobernada por la ecuación de difusión, en este caso con coeficiente de difusión negativo, conduciendo hacia la separación de fases. En la tercera región, para superredes de periodo largo, la pendiente inicial a penas se ve afectada por el

periodo, lo que pone de manifiesto que la separación de fases está ocurriendo de forma independiente en cada capa, con contribución despreciable del flujo de átomos entre las zonas inicialmente ricas en Fe y las inicialmente ricas en Cr.

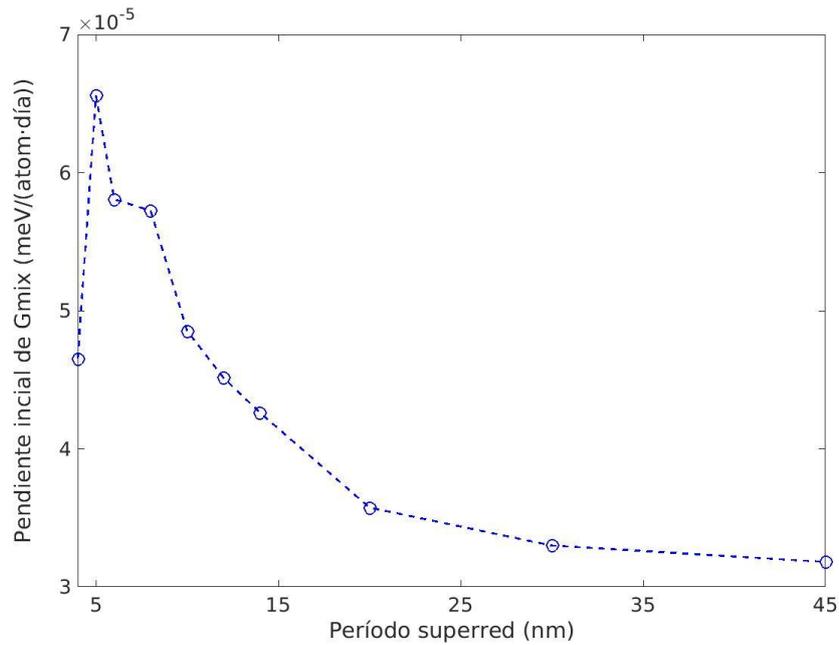


Figura 5.9. Pendiente inicial de la energía libre de mezcla ( $G_{mix}$ ) en función del periodo de la superred ( $\lambda = 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30$  y  $45$  nm).

### 5.2.5 Evolución del volumen de la intercara

Para distinguir con criterios objetivos las zonas de intercara y las zonas masivas, se ha utilizado un algoritmo de segmentación basado en modelos deformables implícitos [Berenguer-Vidal 2011, 2012] (ver sección 2.6.2). Como resultado, las cajas de la simulación quedarán clasificadas en “ricas en Fe”, “ricas en Cr” e “intercara” atendiendo a su composición y a sus cajas vecinas.

La figura 5.10 muestra los resultados de la evolución temporal del volumen de las intercaras para superredes de periodos  $\lambda = 4, 6, 10$  y  $15 \text{ nm}$  a una temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y tiempos de hasta 150 días. La evolución observada es cualitativamente similar a la evolución temporal de la energía de mezcla (ver figura 5.8). Esto indica que la evolución dentro de las regiones que dan lugar a las regiones ricas en Fe o ricas en Cr es bastante parecida en todas las muestras, reforzando la idea de que son dominios de fase homogéneos semejantes a dominios masivos.

Las superredes de periodos ultracorto presentan mayores zonas de intercara debido al gran número de periodos presentes en la muestra, lo que se traduce en una mayor energía del sistema por unidad de volumen que a su vez hace que el sistema sea metaestable. Para tiempos de recocido largos, el sistema intenta minimizar su  $\langle G_{mix} \rangle$  (ver figura 5.8) por lo que tiende a minimizar el volumen de las intercaras, cosa que consiguen desestabilizándose y evolucionando rápidamente hacia las morfologías tridimensionales. Estas morfologías presentan menos volumen de intercara al no tener esquinas ni secciones rectas, además, las "bolitas" ("dots"), que inicialmente comienzan con un tamaño pequeño, habiendo por lo tanto muchas, van aumentando este tamaño y reduciendo su número (minimizando el volumen), dando lugar al conocido fenómeno de coalescencia [Novy 2009, Dopico 2015]. Este proceso comienza de forma bastante rápida, como pudimos apreciar en la figura 5.9, y es el motivo del brusco descenso de la curva (ver figura 5.10) en sus etapas iniciales. Para tiempos de recocido mayores, el proceso comienza a encontrar barreras para aumentar las zonas ricas en Fe y en Cr y se vuelve muy lento, cosa que apreciamos en una estabilización de la curva.

Las superredes de periodo medio presentan una energía de mezcla inicial inferior debido al menor número de intercaras por unidad de volumen. Conforme avanza el tiempo de recocido, se pudo observar como el perfil de composición evolucionaba hacia regiones ricas en Cr y regiones ricas en Fe, planarizando sus zonas de intercara (ver figura 5.2) y disminuyendo por tanto el volumen de dichas intercaras, que pasa a mantenerse constante durante un tiempo

considerable de recocido (el sistema es metaestable). Para tiempos largos, hay una pequeña probabilidad de que, por medio de suaves fluctuaciones de la intercara, se establezcan puentes entre capas adyacentes, lo cual, al consumirse la coalescencia, dará lugar a una ulterior reducción del volumen de intercara.

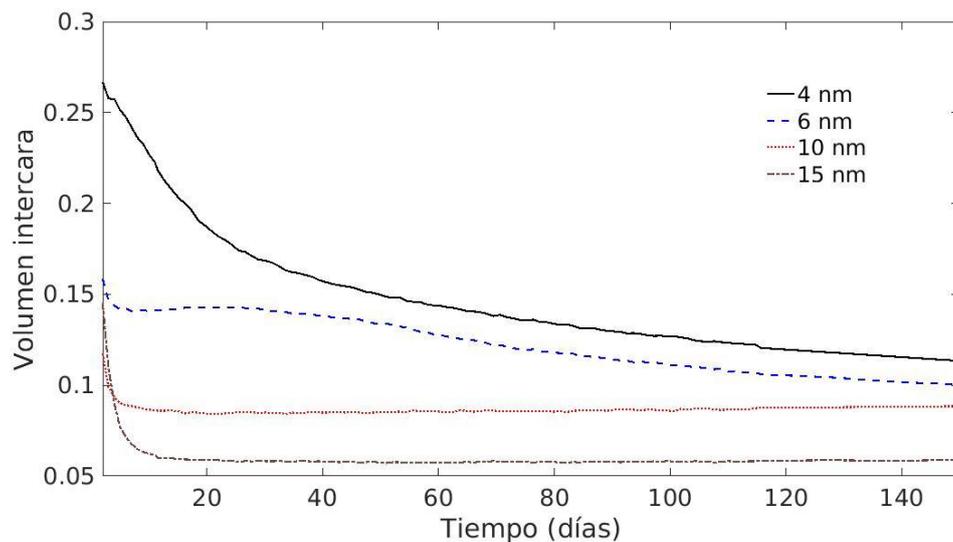


Figura 5.10. Resultados de la evolución del volumen de las intercara para cuatro superredes de periodos  $\lambda = 4, 6, 10$  y  $15 \text{ nm}$  a una temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y tiempos de recocido de hasta 150 días.

Para ilustrar mejor este efecto de la disminución del volumen de la intercara como un camino para minimizar la energía libre de mezcla, se ha seleccionado una superred de periodo  $\lambda = 10 \text{ nm}$  para los tiempos de recocido de 60, 115 y 160 días (figuras 5.11.a, 5.11.b y 5.11.c respectivamente) que corresponden con las etapas de planarización, comienzo de la rugosidad y desestabilización del sistema. Para cada uno de estos tiempos se muestra un corte aleatorio de la muestra. En cada figura están marcadas las zonas “ricas en Fe” (negro), “ricas en Cr” (gris) e “intercaras” (entre las líneas azules y rojas). Como muestra la figura 5.11.a, esta región de intercara para la fase de planarización es bastante amplia, conforme avanza el tiempo de recocido, la rugosidad de las intercara aumenta hasta el punto de provocar puentes que unen zonas ricas en Fe con zonas ricas en

Fe y zonas ricas en Cr con zonas ricas en Cr (figura 5.11.b) con la consiguiente disminución de su volumen. Para tiempos de recocido muy largos (figura 5.11.c), las morfologías tridimensionales que aparecen consiguen claramente una menor región de la intercara al eliminar las zonas planas y, por lo tanto, también un menor volumen de dicha intercara.

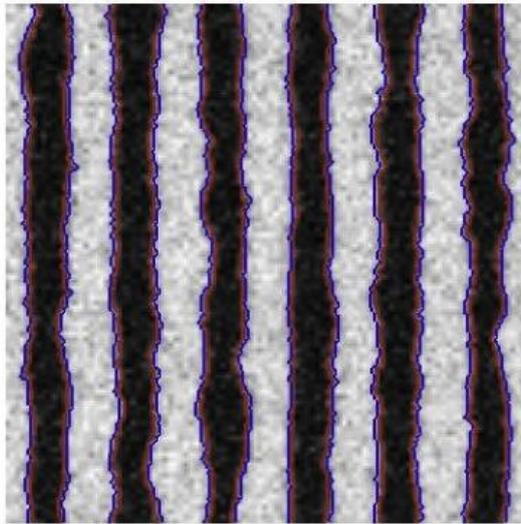


Figura 5.11.a. Segmentación y evolución de las regiones de intercara para la superred de periodo  $\lambda = 10 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 60 días.

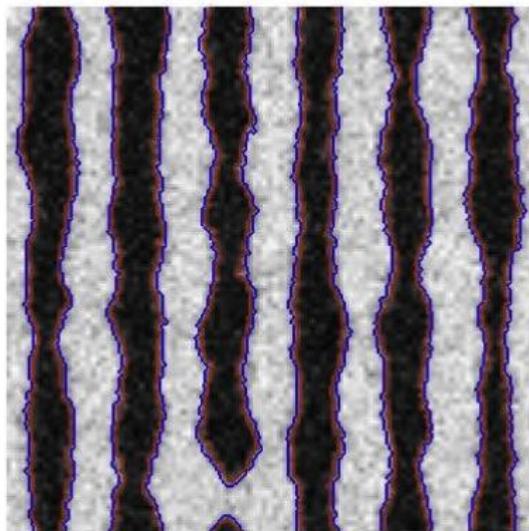


Figura 5.11.b. Segmentación y evolución de las regiones de intercara para la superred de periodo  $\lambda = 10 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 115 días.

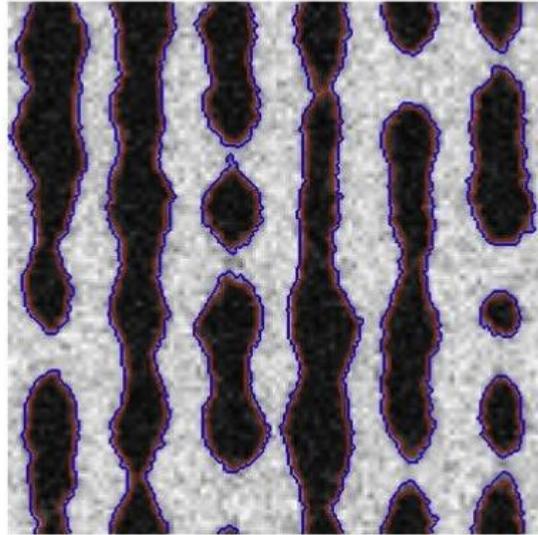


Figura 5.11.c. Segmentación y evolución de las regiones de intercara para la superred de periodo  $\lambda = 10 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 160 días.

### 5.2.6 Análisis frecuencial

Por último y una vez analizada la evolución de las superredes en el dominio espacial, es interesante realizar un análisis de Fourier para ver qué ocurre con esta evolución en el dominio de la frecuencia (entendiendo por frecuencia al recíproco del espacio). Hemos seleccionado para esto la superred de periodo  $\lambda = 5 \text{ nm}$ . La figura 5.12 muestra para esta superred los dominios espacial y frecuencial. Se han seleccionado 4 tiempos de recocido (1, 10, 30 y 80 días) que muestren la evolución del sistema hasta su desestabilización.

Como se puede apreciar en la figura 5.12, los primeros instantes (1 día) en el dominio de la frecuencia vienen determinados por la periodicidad inicial de la muestra (figura 5.12.a) que se traducen en una frecuencia central predominante de  $1/(5 \text{ nm}) = 200 \mu\text{m}^{-1}$ . Para los 10 días de recocido (figura 5.12.b) comienzan a formarse los puentes que acabarán uniando las diferentes fases y que frecuencialmente podemos apreciar por un aumento de la rugosidad muy visible

sobre todo a la izquierda de la frecuencia central y en la parte superior, con radio de  $\sim 150 \mu m^{-1}$ , poniendo de manifiesto la aparición de un patrón isótropo del orden de los 7 nm. Para tiempo de recocido mayores, como son los 30 días, comienzan a aparecer claramente en el dominio espacial las morfologías tridimensionales que indican la desestabilización del sistema, que en el dominio de la frecuencia se manifiesta en una especie de aureola (figura 5.12.c) con radio  $\sim 120 \mu m^{-1}$  en la parte superior izquierda de la figura indicando la periodicidad dominante ( $\sim 8 - 9 \text{ nm}$ ) y la evolución del sistema hacia una configuración predominantemente isotrópica. Por último, para tiempos de recocido aún más grandes (80 días) y con las morfologías tridimensionales ya formadas y el sistema desestabilizado, vemos como la frecuencia dominante disminuye (el periodo espacial aumenta) y el radio de la aureola de la parte superior izquierda de la figura 5.12.d se hace más pequeño.

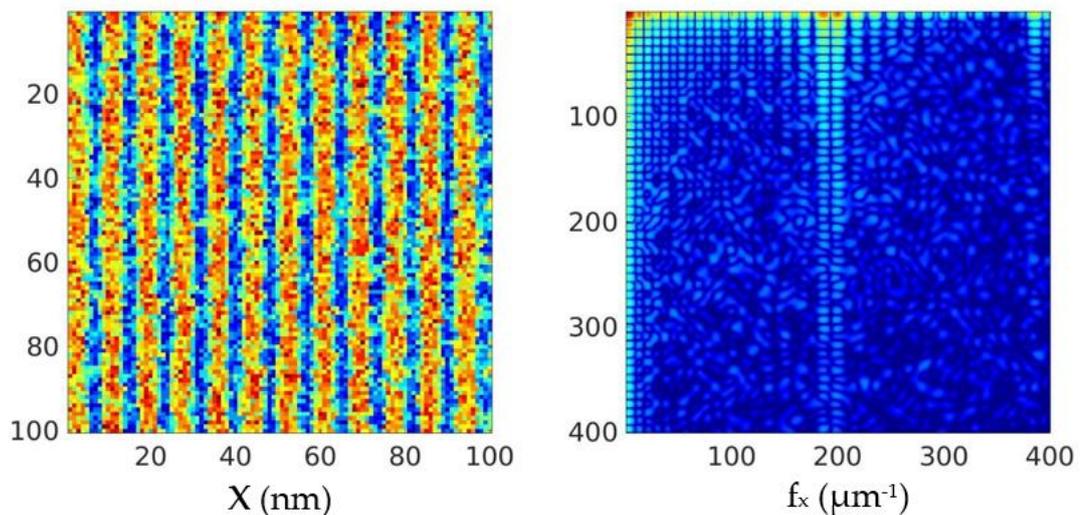


Figura 5.12.a. Representación en los dominios espacial (izquierda) y frecuencial (derecha) de una superred de periodo  $\lambda = 5 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 1 día.

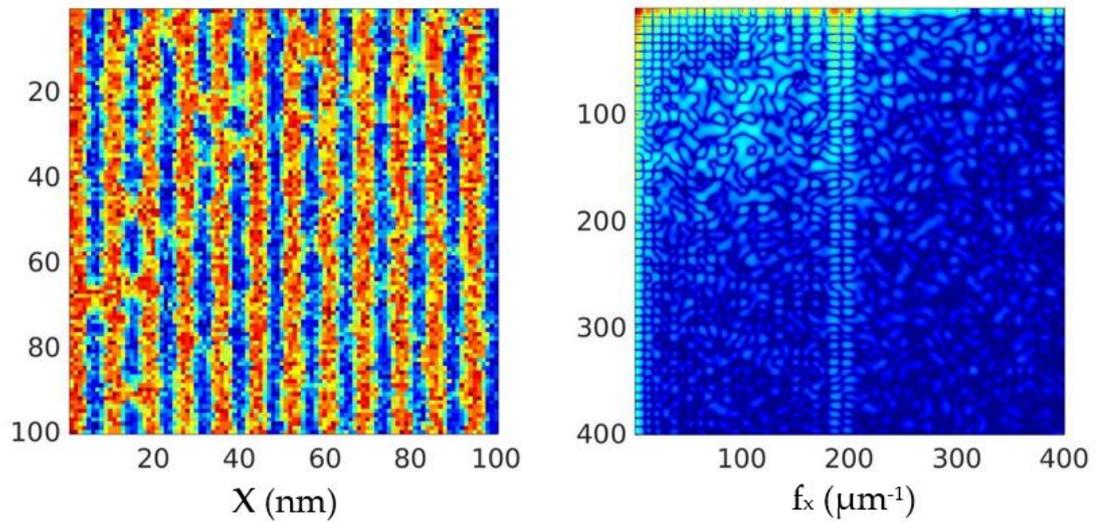


Figura 5.12.b. Representación en los dominios espacial (izquierda) y frecuencial (derecha) de una superred de periodo  $\lambda = 5 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 10 días.

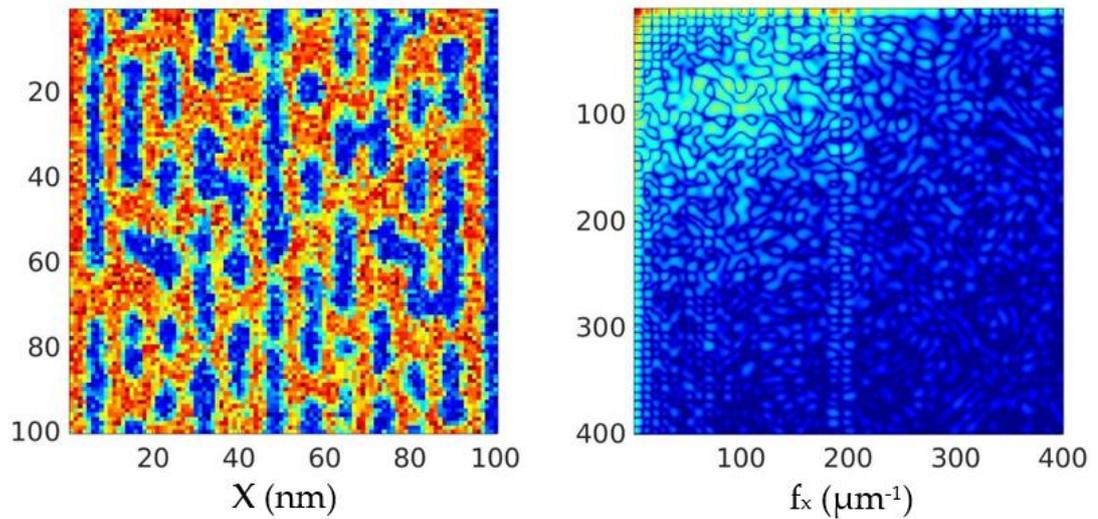


Figura 5.12.c. Representación en los dominios espacial (izquierda) y frecuencial (derecha) de una superred de periodo  $\lambda = 5 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 30 días.

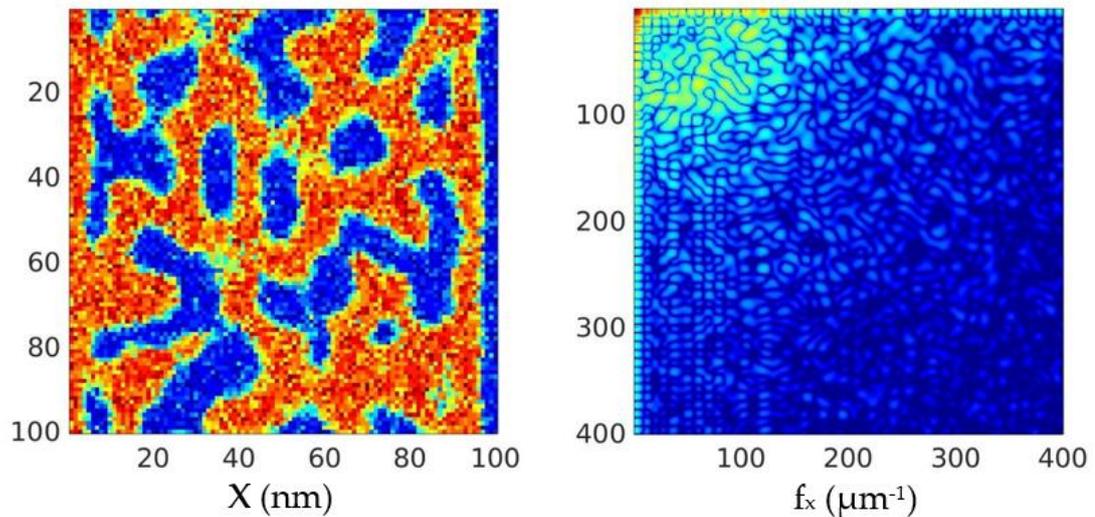


Figura 5.12.d. Representación en los dominios espacial (izquierda) y frecuencial (derecha) de una superred de periodo  $\lambda = 5 \text{ nm}$  para un tiempo de recocido de 80 días.

### 5.3 COMPARACIÓN CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

En los apartados precedentes, hemos analizado el comportamiento y la evolución de superredes de FeCr predicho por nuestro modelo. Una vez hecho esto, vamos a proceder a comparar nuestros resultados con los datos experimentales existentes para superredes de periodo ultracorto [Maugis 2015], que mostraron una evolución de algún modo sorprendente.

La figura 5.13 muestra los perfiles de concentración unidimensionales para la superred usada en los experimentos de  $\lambda = 6 \pm 1 \text{ nm}$  para los tiempos de recocido de 1 día, 2 días y 4 días. El perfil de composición inicial utilizado es prácticamente sinusoidal con un valor promedio de fracción molar de Cr de 0.5 y una amplitud de 0.25 (igual al usado en nuestras simulaciones). La muestra incorpora un pequeño porcentaje de oxígeno (sobre un 3 % de media) durante la deposición sobre todo en las zonas ricas en Cr y es recocida a la temperatura de 500 °C durante un tiempo de 7 días. La figura 5.13.a muestra la evolución de la

superred para un tiempo de 1 día. Se puede apreciar en la zona próxima a los 20 nm una modificación del perfil de concentración en forma de eliminación de uno de sus máximos. La figura 5.13.b muestra la evolución de la superred para un tiempo de 2 días donde se aprecia claramente una modificación irregular del perfil de concentración indicando el comienzo de la desestabilización del sistema. Esta inestabilidad es interpretada por los autores como un modelo de campo medio unidimensional [Maugis 1995, 2015].

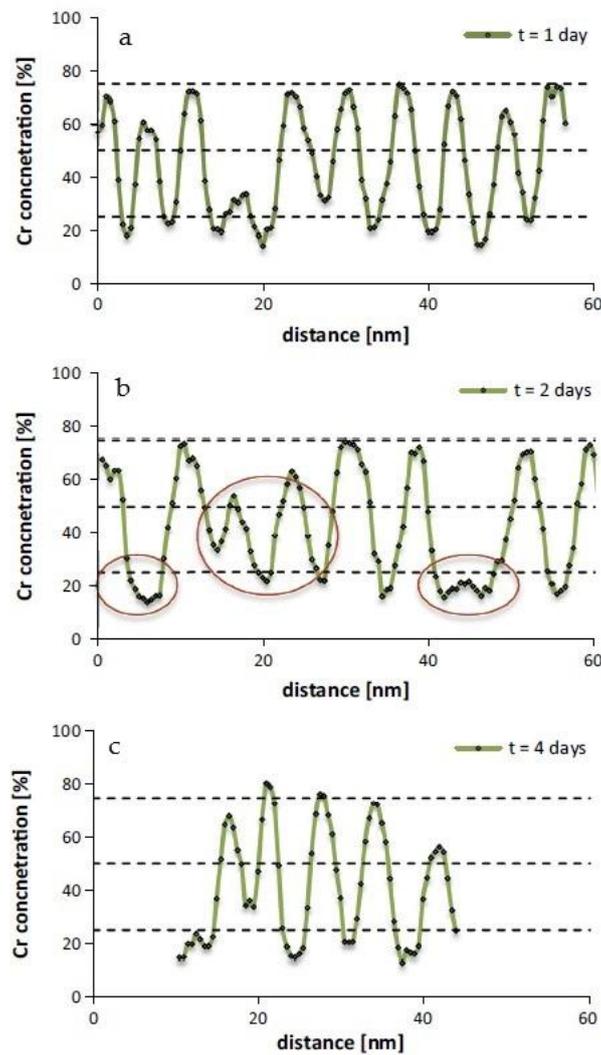


Figura 5.13. Resultados experimentales para un periodo de superred de  $\lambda = 6 \pm 1 \text{ nm}$ . Perfil unidimensional para un tiempo de recocido de 1 día (a), 2 días (b) y 4 días (c) [Maugis 2015].

Las figuras 5.14, 5.15 y 5.16 muestran el perfil de concentración unidimensional para las superredes de periodo ultracorto simuladas (4, 5 y 6 nm) en tiempos de recocido en el que estos sistemas evolucionan hasta presentar el comportamiento inestable: 2 días, 5 días y 7 días para  $\lambda = 4 \text{ nm}$  (figura 5.14), 5 días, 7 días y 30 días para  $\lambda = 5 \text{ nm}$  (figura 5.15) y, 15 días, 30 días y 60 días para  $\lambda = 6 \text{ nm}$  (figura 5.16). Podemos comprobar como nuestras simulaciones OKMC reproducen cualitativamente los resultados experimentales: las superredes de periodo ultracorto tienden a una rápida desestabilización, aunque apreciamos discrepancias cuantitativas: los tiempos en que se desestabilizan no son iguales para el mismo periodo, coincidiendo aproximadamente los de nuestra superred de 4 nm con los de la observación experimental de la superred 6 nm. En particular, partiendo de una base de escala atómica, el modelo usado en las simulaciones predice de forma correcta la rápida inestabilidad del sistema para las superredes de periodo ultracorto.

No obstante, como queda de manifiesto, se observan diferencias cuantitativas entre los resultados de las simulaciones y los datos experimentales, de modo que la inestabilidad experimental es más rápida que la simulada. Estas diferencias se pueden atribuir a diferentes causas:

- Una primera razón puede estar en que la interacción entre cajas vecinas en el modelo OKMC está tratada de forma simplificada y sin parámetros ajustables. Esta simplificación en el tratamiento de las intercaras podría ser una causa de la discrepancia en el periodo de superred para el que se produce el comienzo de la inestabilidad para un tiempo determinado (6 nm para los experimentos y 4 nm para las simulaciones, para desestabilización en 2 días a 500 °C).
- Una segunda razón podría ser que en la muestra experimental hubiera una concentración de vacantes superior a la de equilibrio, que puede estar relacionada con un crecimiento epitaxial defectuoso de dicha muestra

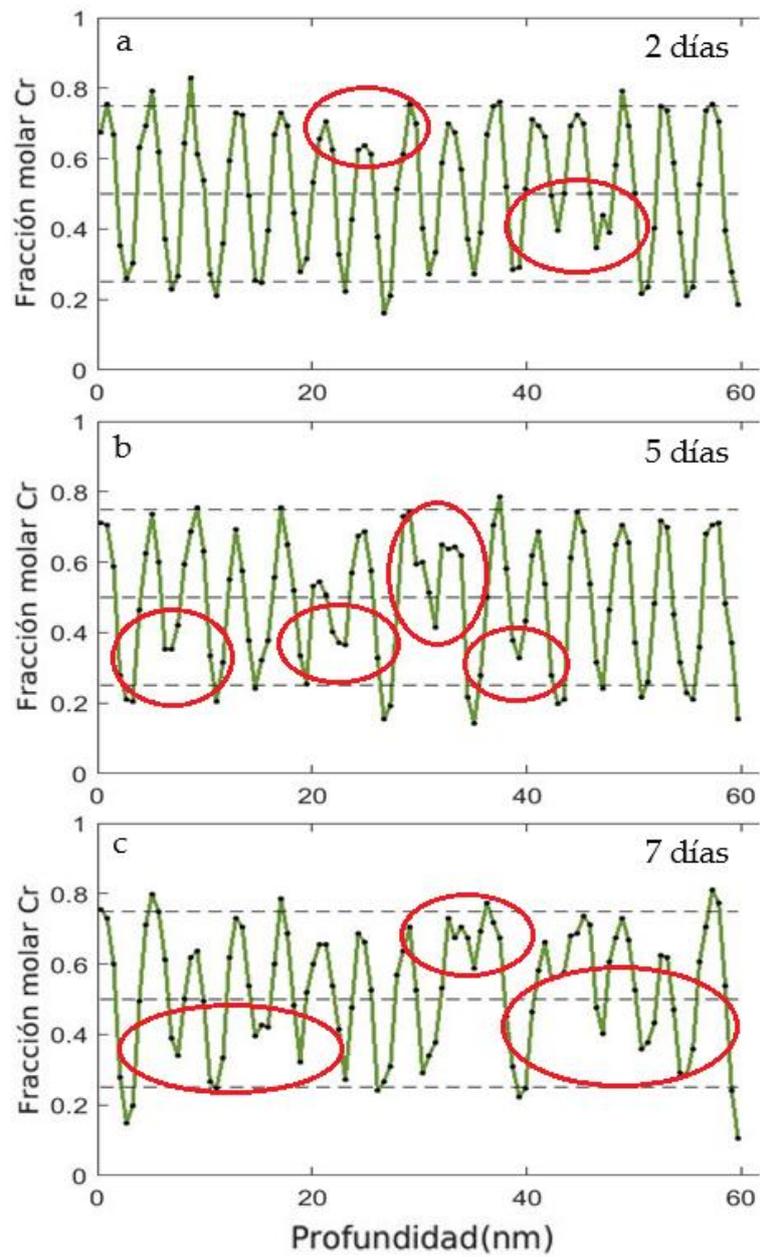
experimental, lo que daría lugar a una cinética acelerada de los experimentos respecto a las simulaciones. Si esta fuera la causa, la supersaturación de vacantes atribuible sería de un factor aproximadamente 15 (2 días en los experimentos, 30 días en las simulaciones para desestabilización de superredes de 6 nm).

- Un tercer motivo lo podemos encontrar en la presencia (y el efecto que pueden causar) de impurezas en las muestras experimentales (como el oxígeno, alrededor de un 3 %). El efecto atribuible a esta alta concentración de oxígeno es de difícil cuantificación.

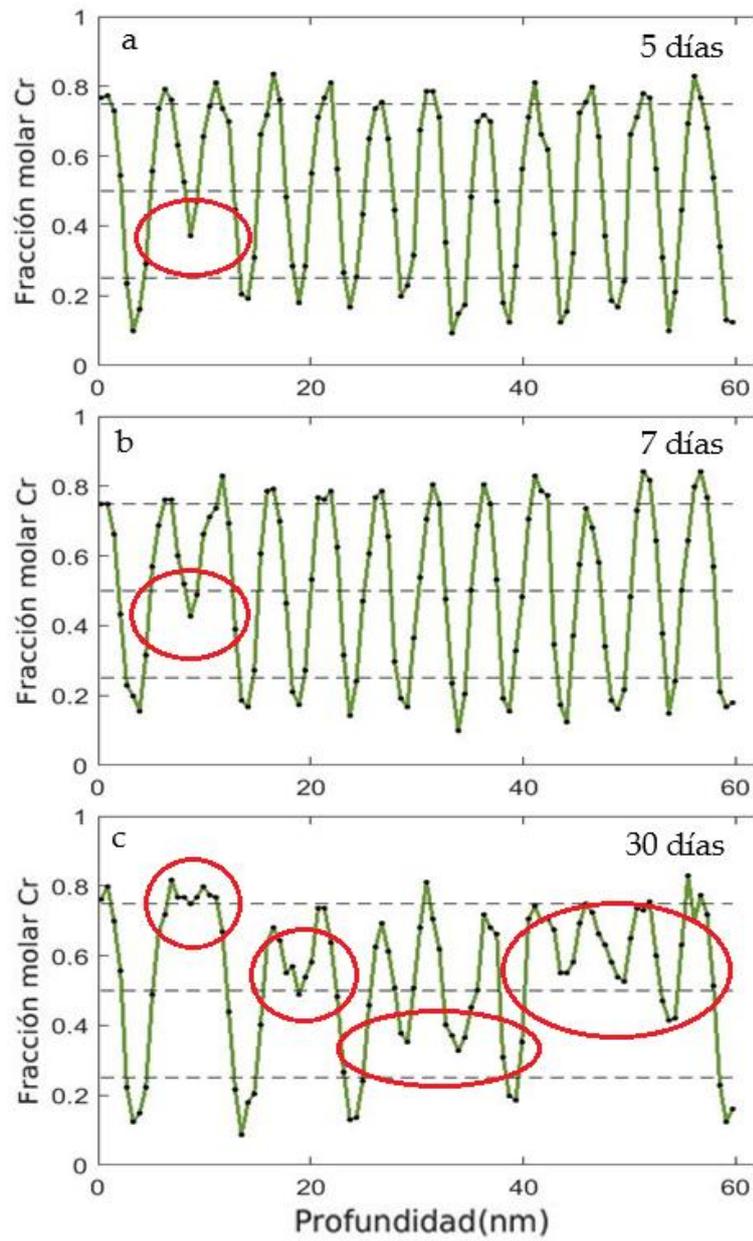
La tabla 5.1 muestra a modo de resumen el tiempo donde se observa el comienzo de la inestabilidad para la superred experimental y para las superredes simuladas.

	T = 500 °C	$\lambda$ (nm)	Inestabilidad
<b>Experimento</b>		6±1	2 días
		4	2 días
<b>Simulación</b>		5	5 días
		6	30 días

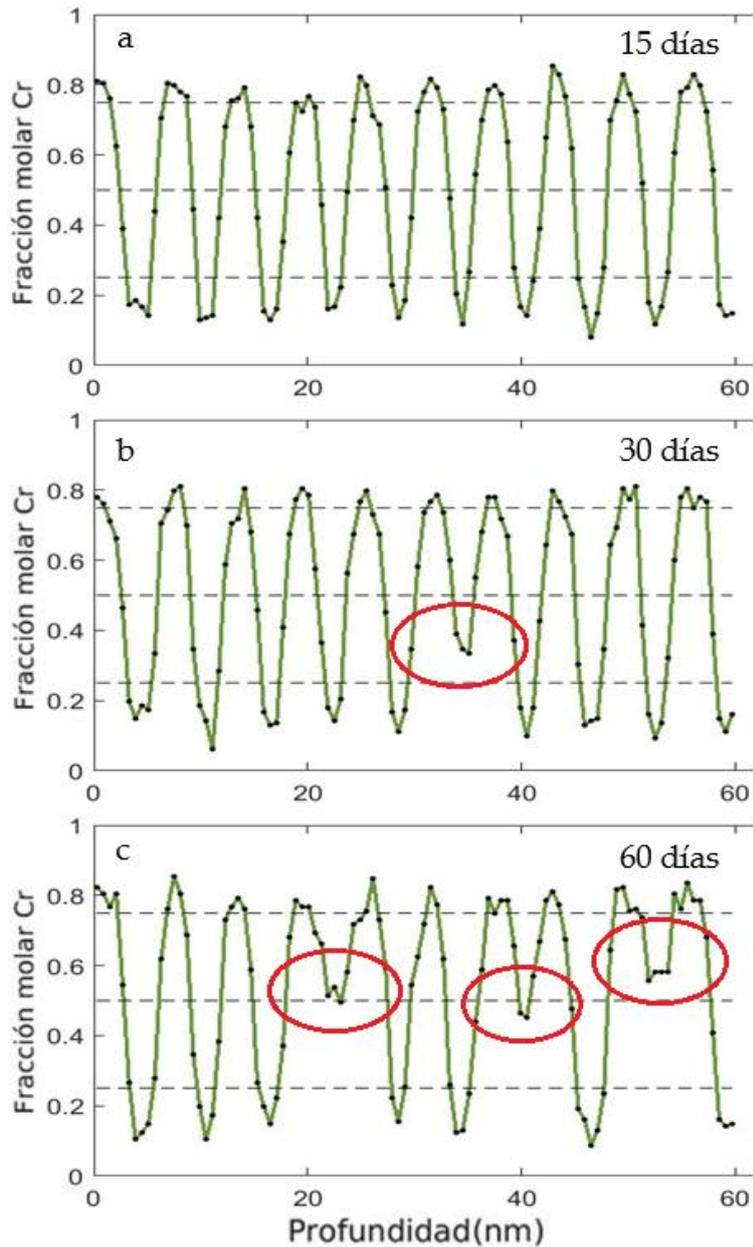
Tabla 5.1. Resumen de la comparación en el comienzo de la inestabilidad entre las simulaciones y los resultados experimentales.



5.14. Perfil de concentración unidimensional para una superred simulada de periodo  $\lambda = 4 \text{ nm}$  y tiempos de recocido de 2 días (a), 5 días (b) y 7 días (c).



5.15. Perfil de concentración unidimensional para una superred simulada de periodo  $\lambda = 5 \text{ nm}$  y tiempos de recocido de 5 días (a), 7 días (b) y 30 días (c).



5.16. Perfil de concentración unidimensional para una superred simulada de periodo  $\lambda = 6 \text{ nm}$  y tiempos de recocido de 15 días (a), 30 días (b) y 60 días (c).



## **VI – CONCLUSIONES**



## VI – CONCLUSIONES

- Se ha aplicado un modelo OKMC cuasi-atómico para simular la evolución estructural de superredes de FeCr de diferentes periodos a una temperatura de 500 °C y se han identificado una serie de estados en dicha evolución dependiendo del periodo de las superredes y de los tiempos de recocido.
- Partiendo de una base de escala atómica, el modelo utilizado predice correctamente la inestabilidad de las superredes de periodos ultracortos para tiempos de recocido del orden de días y la estabilización a las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  de las superredes de periodo medio para esos tiempos.
- Para tiempos de recocido suficientemente largos, las superredes de periodo medio pueden también llegar a presentar inestabilidad.
- La inestabilidad se pone de manifiesto en los mapas de composición por la aparición de las morfologías tridimensionales que conectan las zonas ricas en Fe con las zonas ricas en Fe y las zonas ricas en Cr con las zonas ricas en Cr, así como en la desaparición del perfil de modulación unidimensional.
- Se ha analizado la evolución de la energía libre de mezcla promedio para las estructuras estudiadas, así como su pendiente inicial como indicador de la velocidad del proceso de desestabilización.
- Se ha analizado cuantitativamente la evolución del volumen de la región de intercara entre las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$ , que guarda correlación con la energía libre de mezcla total. Para ello se ha recurrido a algoritmos de segmentación basados en modelos deformables que permiten clasificar las cajas en regiones: ricas en Fe, ricas en Cr e intercara.
- Los resultados indican que los diferentes patrones de evolución morfológica que siguen las superredes pueden ser vistos como vías alternativas para la reducción del volumen de intercara.
- En el modelo utilizado, la energía de mezcla asociada a las intercaras, y que en último término es responsable de la evolución de las superredes, viene

descrita por la interacción entre cajas vecinas que, a su vez, es cuantificada en base a un modelo cristalográfico simplificado de conteo de vecinos.

- Las simulaciones para diferentes amplitudes de modulación inicial y diferentes periodos presentan una rica fenomenología, pero toda ella es interpretable con las mismas ideas básicas anteriores.
- Se ha realizado el análisis de Fourier para analizar la inestabilidad del sistema en el dominio de la frecuencia espacial y poder identificar los diferentes estados por los que pasa la superred hasta su desestabilización.
- El comienzo de la inestabilidad es detectado en el dominio de la frecuencia por la aparición de una rugosidad que acaba convirtiéndose en una aureola (modulación isotropa) cuyo radio (en frecuencia espacial) va disminuyendo conforme aparecen las morfologías tridimensionales de anchura espacial creciente.
- Las simulaciones OKMC reproducen cualitativamente, aunque no cuantitativamente, los resultados experimentales publicados en [Maugis 2015].
- El desacuerdo cuantitativo con los resultados experimentales puede ser parcialmente atribuido a que la interacción entre cajas, responsable de la inestabilidad, es cuantificada con un modelo sencillo, que no tiene en cuenta posibles interacciones a larga distancia y sin parámetros ajustables.
- El desacuerdo también podría ser parcialmente debido a las dificultades de fabricación de las estructuras, que se pone de manifiesto en la contaminación con oxígeno y en la rugosidad inicial de las capas. La mayor rapidez en la evolución de las superredes observada en los experimentos podría ser debida a un exceso de defectos generado durante el crecimiento de la muestra.
- Esta tesis pone de manifiesto que el modelo de [Dopico 2015], dentro de su relativa simplicidad, proporciona un tratamiento físico unificado para el comportamiento de superredes de FeCr, incluyendo interdifusión, separación de fases (nucleación y descomposición espinodal) e inestabilidad para periodos ultracortos.

## **VII – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



**VII – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

[Alder 1959] B. J. Alder, T. E. Wainwright, "Studies in molecular dynamics. I. general method", *The Journal of Chemical Physics* 31, 459, 1959.

[Aliaga 2016] Maria J. Aliaga, Ignacio Dopico, Ignacio Martin-Bragado, Maria J. Caturla, "Influence of free surfaces on microstructure evolution of radiation damage in Fe from molecular dynamics and object kinetic Monte Carlo calculations", *Phys. Status Solidi A*, 1–5, 2016.

[Allen 2017] M. P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Oxford 2nd Ed, 2017.

[Andersson 1987] J. O. Andersson, Bo. Sundman, "Thermodynamic properties of the Cr-Fe system", *Calphad* 11, pp. 83-92, 1987.

[Anderson 2017] E. R. Anderson, G. R. Odette, N. Almirall, S. Tumey, "On the Dose Rate Dependence of Cr Clustering in Ion-Irradiated Fe-18Cr Alloys", *Proceedings of Microscopy and Microanalysis* 23, pp. 690-691, 2017.

[Ayers 2012] Lauren Ayers, "Spinodal Decomposition", 2012. <http://li.mit.edu/Stuff/PM/Termpaper/LaurenAyers22-71.pdf>.

[Baghsheikhi 2009] Saeed Baghsheikhi, Master's degree project "Spinodal decomposition in the binary Fe-Cr system", Royal Institute of Technology Stockholm, 2009.

[Baker 1992] H. Baker, "Introduction to alloy phase diagram", section 1 Alloy phase diagram, pp. 1-29, 1992.

[Bänsch 2003] E. Bänsch, F. Hauber, O. Lakkis, B. Li, A. Voigt, "Finite element method for epitaxial growth with attachment-detachment kinetics", Journal of Computational Physics 194, pp. 409-434, 2003.

[Becquart 2010] C. S. Becquart, A. Barbu, J. L. Bocquet, M. J. Caturla, C. Domail, C. C. Fu, S. I. Golubov, M. Hou, L. Malerba, C. J. Ortiz, A. Souidi, R. E. Stoller, "Modeling the long-term evolution of the primary damage in ferritic alloys using coarse-grained methods", Journal of Nuclear Materials 406, pp. 39-54, 2010.

[Berenguer-Vidal 2011] R. Berenguer-Vidal, R. Verdú-Monedero, J. Morales-Sánchez, J. Larrey-Ruiz, M. Bastida-Jumilla, "Characterization of three-dimensional data with multidimensional deformable models based on B-splines in the Fourier domain". Proc. of IEEE Int. Conf. Acoustics, Speech, Signal Processing, 709, 2011.

[Berenguer-Vidal 2012] R. Berenguer-Vidal, R. Verdú-Monedero, J. Morales-Sánchez, "Design of B-spline multidimensional deformable models in the frequency domain", Mathematical and Computer Modelling, 57(7-8), pp. 1942-1949, 2012.

[Bingsen 2013] W. Bingsen, E. Sherif, "Spectral Analysis of Matrix Converters Based on 3-D Fourier Integral," Power Electronics, IEEE Transactions 28(1), pp. 19-25, 2013.

[Björkas 2008] C. Björkas, K. Nordlund, L. Malerba, D. Terentyev, P. Olsson, "Simulation of displacement cascades in Fe<sub>90</sub>Cr<sub>10</sub> using a two band model potential", *Journal of Nuclear Materials* 372 pp. 312–317, 2008.

[Bonny 2008] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, " On the  $\alpha$ - $\alpha'$  miscibility gap of Fe–Cr alloys ", *Scripta Materialia* 59, pp. 1193-1196, 2008.

[Bonny 2009] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, and D. Van Neck, "Early stages of  $\alpha$ - $\alpha'$  phase separation in Fe-Cr alloys: An atomistic study", *Phys. Rev. B* 79, 104207, 2009.

[Bonny 2011] G. Bonny, R. C. Pasianot, D. Terentyev, L. Malerba, "Iron chromium potential to model high-chromium ferritic alloys", *Philosophical Magazine* 91, 2011.

[Brenner 1982] S. S. Brenner, M. K. Miller, W. A. Soffa, "Spinodal Decomposition of a Fe-32 at.%Cr at 470 °C", *Scripta Metallurgica* 16, pp. 831-836, 1982.

[Cahn 1959] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, "Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid", *The Journal of Chemical Physics* 31, 688, 1959.

[Cahn 1961] J.W. Cahn, "On spinodal decomposition", *Acta Metallurgica* 9, pp. 795–801, 1961.

[Capdevila 2012] C. Capdevila, M.K. Miller, J. Chao, "Phase separation kinetics in a Fe–Cr–Al alloy", *Acta Materialia* 60, pp. 4673–4684, 2012.

[Car 1985] R. Car, M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory", *Physical Review Letters* 55, 1985.

[Caro 2007] A. Caro, M. Caro, P. Klaver, B. Sadigh, E.M. Lopasso, and S.G. Srinivasan, "The Computational Modeling of Alloys at the Atomic Scale: From Ab Initio and Thermodynamics to Radiation-Induced Heterogeneous Precipitation", *Journal of Materials*, pp.52-57, 2007.

[Castin 2018] N. Castin, M. I. Pascuet, L. Messina, C. Domain, P. Olsson, R. C. Pasianot, L. Malerba, "Advanced atomistic models for radiation damage in Fe-based alloys: Contributions and future perspectives from artificial neural networks", *Computational Materials Science* 148, pp. 116-130, 2018.

[Castrillo 2011] P. Castrillo, R. Pinacho, M. Jaraiz, J.E. Rubio, "Physical modeling and implementation scheme of native defect diffusion and interdiffusion in SiGe heterostructures for atomistic process simulation". *Journal of Applied Physics* 109, 103502, 2011.

[Caturla 2016] M. J. Caturla, M. J. Aliaga, I. Martin-Bragado, I. Dopico, L. Malerba, M. Hernandez-Mayoral, "Microstructure Evolution in Fe and Fe-Cr Alloys with OKMC Methods", *EPJ Web of Conferences* 115, 2016.

[Chandra 1971] D. Chandra, L. Schwartz, "Mössbauer effect study on the 475 °C decomposition of Fe-Cr", *Metallurgical Transactions* 2, pp. 511-519, 1971.

[Chantasiriwan 1998] S. Chantasiriwan, F. Milstein, "Embedded-atom models of 12 cubic metals incorporating second- and third-order elastic-moduli data", *Physical Review B* 58, 1998.

[Chen 2014] D. Chen, A. Kimura, W. Han, "Correlation of Fe/Cr phase decomposition process and age-hardening in Fe-15Cr ferritic alloys", *Journal of Nuclear Materials* 455, pp. 436-439, 2014.

[Cieslak 2000] J. Cieslak, S. M. Dubiel, B. Sepiol, "Mössbauer-effect study of the phase separation in the Fe-Cr system", *J. Phys. Condens. Matter.* 12, pp. 6709-6717, 2000.

[Cook 1970] H. E. Cook, "Brownian motion in spinodal decompositionMouvement brownien dans la decomposition spinodaleBrownsche Bewegung bei der spinodalen Entmischung", *Acta Metallurgica* 18, pp. 297-306, 1970.

[Danoix 2000] F. Danoix, P. Auger, "Atom Probe Studies of the Fe-Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review", *Materials Characterization* 44, pp. 177-201, 2000.

[Dopico 2013] I. Dopico, P. Castrillo, I. Martín-Bragado, "Atomistic Modeling and Monte Carlo Simulation of Interdiffusion and Separation in FeCr Alloys", *IEA Fusion Modelling Workshop*, 2013.

[Dopico 2015] I. Dopico, P. Castrillo, I. Martin-Bragado, "Quasi-atomistic modeling of the microstructure evolution in binary alloys and its application to the FeCr case", *Acta Mater.* 95 (2015) 324-334, 2015.

[Domain 2004] C. Domain, C. Becquart, L. Malerba, "Simulation of radiation damage in Fe alloys: an object kinetic Monte Carlo approach", *J. Nucl. Mat.* 335, pp. 121-145, 2004.

[Dubiel 1987] S. M. Dubiel, G. Inden, "On the Miscibility Gap in the Fe-Cr System: A Mössbauer Study on the Long Term Annealed Alloys", *Z. Metallkde.*, Bd. 78 H. 8, pp. 544-549, 1987.

[Dudarev 2009] S.L. Dudarev et al., "The EU programme for modelling radiation effects in fusion reactor materials: An overview of recent advances and future goals", *Journal of Nuclear Materials* 386–388, pp. 1–7, 2009.

[Dunham 1999] S. T. Dunham, A. H. Gencer, S. Chakravarthi, "Modeling of Dopant Diffusion in Silicon", *IEICE Transactions on Electronics* 82, 1999.

[El-Baz 2011] A. S. El-Baz et al. "Multi modality state of the art medical image segmentation and registration methodologies", Springer, 2011.

[Erdelyi 2011] Z. Erdelyi, D. L. Beke, "Nanoscale volume diffusion: Diffusion in thin films, multilayers and nanoobjects (hollow nanoparticles)", *Journal of Materials Science* 46, pp. 6465-6483, 2011.

[Fahey 1989] P. M. Fahey, P. B. Griffin, J. D. Plummer, "Point defects and dopant diffusion in silicon", *Reviews of Modern Physics* 61, 289, 1989.

[Fichthorn 1991] K.A. Fichthorn, W.H. Weinberg, "Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations", *J. Chem. Phys.* 95, 1090, 1991.

[Findik 2012] F. Findik, "Improvements in Spinodal Alloys from Past to Present", *Materials and Design* 42, pp. 131–146, 2012.

[Forest 2018] L. Forest, J. Tosi, A. L. Puma, O. Doyen, N. Thomas, M. Simon-Perret, M. Zmitko, "The european ITER test blanket modules: Fabrication R&D progress for HCLL and HCPB", *Fusion Engineering and Design*, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.05.026>, 2018.

[Garner 2000] F. A Garner, M. B Toloczko, B. H Sencer, "Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure", *Journal of Nuclear Materials* 276, pp. 123-142, 2000.

[Garnier 2013] T. Garnier, M. Nastar, "Coarse-grained kinetic Monte Carlo simulation of diffusion in alloys", *Physical Review B* 88, 2013.

[Goedecker 1994] S. Goedecker, L. Colombo, "Efficient Linear Scaling Algorithm for Tight-Binding Molecular Dynamics" *Physics Review Letters* 73, 1994.

[Gonzalez 2013] R.C. González, R.E. Woods, "Digital Image Processing", 3rd Ed., Prentice Hall, 2008.

[Gould 2005] H. Gould, J. Tobochnik, W. Christian, "An introduction to computer simulation methods", July 31, 2005.

[Hawick 2010] K. A. Hawick, D. P. Playne, "Modelling, Simulating and Visualizing the Cahn-Hilliard-Cook Field Equation", *International Journal of Computer Aided Engineerin and Technology* 2, pp. 78-93, 2010.

[Hernández-Mangas 2000] J. M. Hernández Mangas, "Simulación de la implantación iónica en semiconductores", tesis doctoral, Universidad de Valladolid, 2000.

[Hernández-Mangas 2002] J. M. Hernández Mangas, J. Arias, L. Bailón, M. Jaraíz, J. Barbolla, "Improved binary collision approximation ion implant simulators" *Journal of Aplied Physics* 91, 658, 2002.

[Hockney 1988] R.W Hockney, J.W Eastwood, "Computer Simulation Using Particles", Taylor and Francis group 1st ed, 1988.

[Iijima 2005] Y. Iijima, "Diffusion in high-purity iron: Influence of magnetic transformation on diffusion", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 26, pp. 466-471, 2005.

[Jaraiz 2004] M. Jaraiz, "Predictive Simulation of Semiconductor Processing", Springer-Verlag, Berlin, pp. 73-109, 2004.

[Jaraiz 2007] M. Jaraiz, P. Castrillo, R. Pinacho, J. E. Rubio. "Current Capabilities and Future Prospects of Atomistic Process Simulation. 2007 IEEE International Electron Device Meeting (IEDM)". Washington DC, 2007.

[Jaraiz 1998] M. Jaraiz, L. Pelaz, J.E. Rubio, J. Barbolla, G.H. Gilmer, D.J. Eaglesham, H.J. Gossmann, J.M. Poate, "Atomistic modeling of point and extended defects in crystalline materials". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 532, pp.43-53, 1998.

[Johnson 1998] M. D. Johnson, M. J. Caturla, T. D de la Rubia, "A kinetic Monte-Carlo study of the effective diffusivity of the silicon self-interstitial in the presence of carbon and boron", J. Applied Phy., 84, pp. 1963-1967, 1998.

[Jönsson 1995] B. Jönsson, "Assessment of the mobilities of Cr, Fe, and Ni in fcc Cr-Fe-Ni alloys", Zeitschrift für Metallkunde 86, 1995.

[Kamada 2013] Yasuhiro Kamada, Hideo Watanabe, Seiji Mitani, Jitendra Narayana Mohapatra, Hiroaki Kikuchi, Satoru Kobayashi, Masaki Mizuguchi, Koki Takanashi, "Ion-irradiation enhancement of materials degradation in Fe-Cr single crystals detected by magnetic technique", Journal of Nuclear Materials 442 S861-S864, 2013.

[Kohn 1999] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals" Rev. Mod. Phys. 71, 1253, 1999.

[Kresse 1996] G. Kresse, J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", Physical Review B 54, 1996.

[Kubaschewski 1982] O. Kubaschewski, "Iron Binary Phase Diagrams", Springer, Berlin, ISBN 978-3-662-080224-5, 1982.

[Lammps 2018] "LAMMPS user manual", Sandia National Laboratories, 2018.

[LaSalle 1986] J. C. LaSalle, L. H. Schwartz, "Further studies of spinodal decomposition in Fe-Cr", *Acta Met* 34, 989, 1986.

[Lejaeghere 2016] K. Lejaeghere et al., "Reproducibility in density functional theory calculations of solids", *Science* 351, 2016.

[Levesque 2011] M. Levesque, E. Martínez, C. C. Fu, M. Nastar, F. Soisson, "Simple concentration-dependent pair interaction model for large-scale simulations of Fe-Cr alloys", *Physical Review B* 84, 2011.

[L'vov 2018] P. E. L'vov, V. V. Svetukhin, "Stochastic simulation of nucleation in binary alloys", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 26, 2018.

[Malerba 2008] Malerba, A. Caro, and J. Wallenius, "Multiscale modelling of radiation damage and phase transformations: The challenge of FeCr alloys", *Journal of Nuclear Materials* 382, pp.112-120, 2008.

[Marqués 2005] L. A. Marqués, L. Pelaz, P. Castrillo, J. Barbolla, "Molecular dynamics study of the configurational and energetic properties of the silicon selfinterstitial", *Physical Review B* 71, 2005.

[Martin-Bragado 2004] Ignacio Martín Bragado, "Simulación atomística de procesos para Microelectrónica", tesis doctoral, Universidad de Valladolid, 2004.

[Martin-Bragado 2005] I. Martin-Bragado, P. Castrillo, M. Jaraíz, R. Pinacho, J. E. Rubio, J. Barbolla, "Physical atomistic kinetic Monte Carlo modeling of Fermi-level effects of species diffusing in silicon", *Physical Review B* 72, 2005.

[Martin-Bragado 2009] I. Martin-Bragado, V. Moroz, "Facet formation during solid phase epitaxy regrowth: A lattice kinetic Monte Carlo model", *Applied Physics Letters* 95, 2009.

[Martin-Bragado 2013a] I. Martin-Bragado, I. Dopico, P. Castrillo, "Modeling of diffusion, segregation and decomposition of alloys using OKMC: Applications to FeCr", 4th Workshop on Nuclear Fe Alloys: Modelling and Experiment, 2013.

[Martin-Bragado 2013b] I. Martin-Bragado, A. Rivera, G. Valles, J. L. Gomez-Selles, M. J. Caturla, "MMonCa: An object kinetic monte carlo simulator for damage irradiation evolution and defect diffusion", *Computer Physics Communications* 184, pp. 2703–2710, 2013.

[Martin-Bragado 2016] I. Martin-Bragado, A. Sarikov, "Atomistic modeling of epitaxial growth of semiconductor materials" *Materials Science in Semiconductor Processing* 42, pp. 223-229, 2016.

[Martin-Bragado 2018] I. Martin-Bragado, R. Borges, J. P. Balbuena, M. Jaraíz, "Kinetic Monte Carlo simulation for semiconductor processing: A review", *Progress in Materials Science* 92, pp. 1-32, 2018.

[Martinez 2011] E. Martinez, C. C. Fu, "Cr interactions with He and vacancies in dilute Fe-Cr alloys from first principles", *Physical Review B* 84, 2011.

[Martinez 2012] E. Martínez, O. Senninger, C.-C. Fu, and F. Soisson, "Decomposition kinetics of Fe-Cr solid solutions during thermal aging", *Phys. Rev. B* 86, 224109, 2012.

[Mathon 2003] M.H. Mathon, Y. de Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo, C.H. de Novion, "A SANS investigation of the irradiation-enhanced  $\alpha$ - $\alpha'$  phases separation in 7-12 Cr martensitic steels", *J. Nucl. Mater.* 312, pp. 236-248, 2003.

[Maugis 1995] P. Maugis, G. Martin, "Interface transfer coefficient in second-phase-growth models", *Physical Review B* 49, 1995.

[Maugis 2015] P. Maugis, Y. Colignon, D. Mangelinck, K. Hoummada, "Spinodal decomposition in multilayered Fe-Cr system: kinetic stasis and wave instability", *JOM* 67, pp. 2202-2207, 2015.

[Mehrer 2007] H. Mehrer, N. Stolice, N. Stolwijk, "Diffusion in Solids", Springer, 2007.

[Metropolis 1953] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines", *The Jour. Of Chemical Physics* 21, 1087, 1953.

[Miller 1995] M. K. Miller, J. M. Hyde, M. G. Hetherington, A. Cerezo, G. D. W. Smith, C. M. Elliott, "Spinodal decomposition in FeCr alloys: experimental study at the atomic level and comparison with computer model. Introduction and methodology", *Acta Metall. Mater.* 43, pp. 3385-3401, 1995.

[Novy 2009] Novy, P. Pareige, and C. Pareige, "Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe-20 at.%Cr alloy", *Journal of Nuclear Materials* 384, 96 2009.

[Olsson 2003] P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, "Ab initio formation energies of FeCr alloys", *J. Wallenius, J. Nucl. Mater.* 321, pp. 84-90, 2003.

[Olsson 2007] P. Olsson, C. Domain, J. Wallenius, "Ab initio study of Cr interactions with point defects in bcc Fe", *Phys Rev. B* 75, 014110, 2007.

[Ortiz 2007] C. Ortiz, M. J. Caturla, C. C. Fu, F. Willaime, "He diffusion in irradiated a-Fe: an ab initio based rate theory model", *Physical Review B* 75, pp.100102-100105(R), 2007.

[Pareige 2011] Pareige C, Roussel M, Novy S, Kuksenko V, Olsson P, Domain C, "Kinetic study of phase transformation in a highly concentrated Fe-Cr alloy: Monte Carlo simulation versus experiments". *Acta Mater* 59, 2404, 2011.

[Petrucci 2010] R. H. Petrucci, J. D. Madura, F. G. Herring, C. Bissonette, "General Chemistry: Principles and Modern Applications with MasteringChemistry", ISBN: 9788483228050, 2010.

[Philibert 2012] J.M. Philibert, "Atom movements-diffusion and mass transport in solids", EDP Sciences, 2012.

[Playne 2009] D. P. Playne, K. A. Hawick, "Data Parallel Three-Dimensional Cahn-Hilliard Field Equation Simulation on GPUs with CUDA", Computational Science Technical, 2009.

[Porter 1991] D. A. Porter, K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and alloys", 2nd Edition, pp.308-313, CRC Press, 1991.

[Robinson 1974] M. T. Robinson, I. M. Torrens, "Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation", Physical Review B 9, 5008, 1974.

[Rubio 2003] J. E. Rubio, M. Jaraíz, I. Martín-Bragado, J. M. Hernández-Mangas, J. Barbolla, "Atomistic Monte Carlo simulations of three-dimensional polycrystalline thin films", Journal of Applied Physics 94, 2003.

[Santos 2009] I. Santos, L. A. Marqués, L. Pelaz, P. López, "Improved atomistic damage generation model for binary collision simulations" Journal of Applied Physics 105, 2009.

[Seeger 1972] A. Seeger, "The mechanisms of diffusion in metals and alloys", *Journal of the Less Common Metals* 28, pp. 387-418, 1972.

[Sentaurus 2012] Sentaurus Process User Guide, Synopsys Inc., Mountain View, CA, USA, 2012.

[Shannon 1998] R. E. Shannon, "Introduction to the art and science of simulation", *Proceedings of the 1998 Winter Simulation Conference*, 1998.

[Soisson 2006] F. Soisson, "Kinetic Monte Carlo simulations of radiation induced segregation and precipitation", *J. Nucl. Mater.* 349, pp. 235-250, 2006.

[Soisson 2007] F. Soisson, C. C. Fu, "Cu-precipitation kinetics in  $\alpha$ -Fe from atomistic simulations: Vacancy-trapping effects and Cu-cluster mobility", *Physical Review B* 76, 2007.

[Stillinger 1985] F. H. Stillinger, A. Weber, "Interactions, local order, and atomic-rearrangement kinetics in amorphous nickel-phosphorous alloys", *Phys. Rev. B* 32, 5402, 1985.

[Soulairol 2016] R. Soulairol, C. Barretau, C. C. Fu, "Interplay between magnetism and energetics in Fe-Cr alloys from a predictive noncollinear magnetic tight-binding model", *Physical Review B* 94, 2016.

[Tang 1997] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T. Díaz de la Rubia, "Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of

self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes”  
Physical Review B 55, 1997.

[Terentyev 2011] D. Terentyev, G. Bonny, N. Castin, C. Domain, L. Malerba, P. Olsson, V. Molodtsov, R. C. Pasianot, “Further development of large-scale atomistic modelling techniques for FeCr alloys”, J. Nucl. Mater. 409, pp. 167-175, 2011.

[Tissot 2016] O. Tissot, C. Pareige, E. Meslin, B. Decamps and J. Henry “Kinetics of  $\alpha'$  precipitation in an electron-irradiated Fe15Cr alloy”, Scripta Mater. 122 31-35, 2016.

[Thuinet 2018] L. Thuinet, M. Nastar, E. Martínez, G. F. Moladje, A. Legris, F. Soisson, “Multiscale modeling of Radiation Induced Segregation in iron based alloys”, Computational Materials Science 149, pp. 324-335, 2018.

[van Gunsteren 1990] W. D. van Gunsteren, H. J. Berendsen, “Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry”, Angewandte Chemie International Edition 29, pp. 992-1023, 1990.

[Vintaykin 1969] Y. Z. Vintaykin, V. B. Dmitriyev, V. Y. Kolontsov “The influence of heat treatment on the rate of separation of Fe-Cr solid solutions”, Fiz Met Metalloved 27, 1131, 1969.

[Wikimatlab] <https://es.wikipedia.org/wiki/MATLAB>

[Williams 1957] R. O. Williams, H. W. Paxton, "The Nature of Aging of Binary Iron- Chromium Alloys Around 500 °C", *Journal of the Iron and Steel Institute*, pp. 358-374, 1957.

[Xiong 2010] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, Y. Du, "Evaluation of phase equilibria and thermochemical properties in the Fe–Cr system", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35, pp. 125–152, 2010.

[Xiong 2011] W. Xiong , P. Hedströma, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvanderb, Q. Chen, "An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments", *Calphad* 35, pp. 355–366, 2011.

[Xu 2000] C. Xu, D. L. Pham, and J. L. Prince, "Medical Image Segmentation Using Deformable Models," *Handbook of Medical Imaging Vol. 2: Medical Image Processing and Analysis*, pp. 129-174, 2000.

[Zhang 2008] Y. Zhang, B. J. Matuszewski, L. K. Shark, C. J. Moore, "Medical Image Segmentation Using New Hybrid Level-Set Method", *Fifth International Conference BioMedical Visualization: Information Visualization in Medical and Biomedical Informatics*, 2008.

[Zhang 2017] Y. Zhang, D. Schwen, X. Bai, "Molecular dynamics simulations of concentration-dependent defect production in Fe-Cr and Fe-Cu alloys", *Journal of Applied Physics* 122, 2017.

[Zhou 2016] J. Zhou, J. Odqvist, A. Ruban, M. Thuvander, W. Xiong, J. Agren, G. B. Olson, P. Hedström, "Effect of solution treatment on spinodal decomposition during aging of an Fe-46.5 at.% Cr alloy", *J. Mater. Sci.*, 2016.

[Zhu 2018] L. Zhu, Y. Li, C. Liu, S. Chen, S. Shi, S. Jin, "Effect of applied strain on phase separation of Fe-28 at.% Cr alloy: 3D phase-field simulation", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 26, 2018.

[Zographos 2013] N. Zographos, I. Martin-Bragado, "Process modeling of stress and chemical effects in SiGe alloys using kinetic Monte Carlo", *Journal of Computational Electronics* 13, pp. 59–69, 2013.

