

Experimentos y modelos en sistemas que presentan transiciones de fase de primer orden con dinámica de avalanchas

Tesis presentada por

Francisco José Pérez Reche

para optar al título de Doctor en Física



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria

Universitat de Barcelona

Experimentos y modelos en sistemas que presentan transiciones de fase de primer orden con dinámica de avalanchas

Tesis presentada por
Francisco José Pérez Reche
para optar al título de Doctor en Física

Esta tesis se inscribió dentro del programa de doctorado de Física Avanzada (bienio 1999–2000) impartido por el Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria de la Universitat de Barcelona. Ha sido dirigida conjuntamente por el Dr. Lluís Mañosa Carrera, Catedrático del Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria y el Dr. Eduard Vives i Santa Eulalia, Profesor Titular del mismo departamento.

Barcelona, 15 de marzo de 2005

Lluís Mañosa Carrera

Eduard Vives i Santa Eulalia

La realización de esta tesis ha sido posible gracias a una beca predoctoral de Formación de Profesorado Universitario (FPU) concedida por la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación Científica del Ministerio de Educación y Cultura, por un lado, y a una beca de colaboración en proyectos de investigación concedida por la Universitat de Barcelona, por otro.

A mi familia

“Si tropiezas y no caes, adelantas camino”

(Refrán popular)

“El viejo le contó que la semana pasada había tenido que aparecer ante un garimpeiro (buscador de oro y piedras preciosas) bajo la forma de una piedra. El garimpeiro lo había dejado todo para partir en busca de esmeraldas. Durante cinco años trabajó en un río, y había partido 999999 piedras en busca de una esmeralda. En ese momento el garimpeiro pensó en desistir, y sólo le faltaba una piedra, solamente UNA PIEDRA, para descubrir su esmeralda. Como era un hombre que había apostado por su Leyenda Personal, el viejo decidió intervenir. Se transformó en una piedra, que rodó sobre el pie del garimpeiro. Éste, con la rabia y la frustración de los cinco años perdidos, arrojó la piedra lejos. Pero la arrojó con tanta fuerza que chocó contra otra y se rompió, mostrando la esmeralda más bella del mundo.”

(El Alquimista, Paulo Coelho)

Agradecimientos

Ahora que se acerca el final de la escritura de esta tesis, llega también el momento de expresar el agradecimiento a las distintas personas que, de una forma u otra, me han apoyado durante el tiempo que ha durado la realización de la misma.

En primer lugar, agradezco a mis directores de tesis Lluís Mañosa y Eduard Vives el esfuerzo que han dedicado para que esta tesis se pudiera realizar. Gracias a tal esfuerzo ha sido posible hacer un trabajo que contempla tanto aspectos experimentales como teóricos. Quiero extender este agradecimiento al resto de miembros del Grupo de Materiales del Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria. En particular, doy gracias a Antoni Planes por su constante colaboración y ayuda tanto en aspectos científicos como en otros no necesariamente relacionados con la investigación.

En este punto, me parece oportuno hacer mención a los becarios con los que he convivido durante todo este tiempo. Debido a que empezamos casi simultáneamente nuestra andadura en este grupo, mencionaré en primer lugar a Jordi Marcos. Con él he convivido diariamente y, francamente, si a mi inicio me hubiese sido posible “modelar” la persona más apropiada para compartir despacho, posiblemente no hubiese elegido a alguien mejor, ni más afín a mi en “diversos” gustos musicales. En orden decreciente de tiempo de convivencia en el departamento, quiero mencionar a Carlos Triguero. Este es un caso particular porque ya nos conocíamos desde antes de empezar la tesis. Sin embargo, estos últimos años nos han servido para conocernos mejor a base de muchas horas de conversación de diversa índole. Mencionaré también a Xavier Illa con quien he hablado sobre la dinámica de avalanchas en sistemas desordenados (tema común en nuestra investigación) y sobre temas más terrenales. Hace un año y medio, aproximadamente, se incorporó al grupo Xavier Moya, un “perla” (como él mismo podría llegar a decir) que, por ejemplo, nos enseñó a algunos melómanos que la música que directamente hubiésemos considerado como “basura” puede resultar, como mínimo, graciosa. Siguiendo dentro del colectivo de becarios, llega el momento de referirme a Erell Bonnot, la última incorporación al grupo hasta el momento. Ella ha intentado,

por ejemplo, que yo aprenda francés y sólo lamento no haber tenido suficiente tiempo para aprovechar mejor esta oportunidad. En relación al traslado de edificio que nos ha tocado vivir recientemente en el departamento, agradezco a Erell, X. Moya, X. Illa y Carlos que se preocupasen de trasladar mis utensilios de trabajo a un nuevo despacho durante mi estancia en Paris.

Antes de pasar a agradecimientos no ligados directamente con la vida en el departamento, querría recordar a algunas de las personas que han ido pasando temporalmente por aquí. Así pues, cómo olvidar a Marcelo Stipcich, su buen humor y su comprensión hacia todos aquellos que intentábamos hablar en argentino sin conseguirlo. Como mínimo, esto nos sirvió tanto a él como a nosotros para “matarnos de la risa, ¡mirá!”. De entre los visitantes, debo mencionar también a la Dra. Bosiljka Tadić con quien he colaborado desde un punto de vista científico y al Dr. Avadh Saxena a quien agradezco que haya revisado detenidamente algunos de mis trabajos.

La primera de mis estancias de investigación en otros centros fue en el *Laboratorium für Tieftemperaturphysik* (Universidad *Gerhard-Mercator*, Duisburg). Con respecto a esta estancia, doy las gracias al Dr. Mehmet Acet, a Horst Zähres y a Eyüp Duman por su ayuda siempre amable. Con respecto a una estancia corta en el *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, agradezco a M. Morin la ayuda ofrecida. Por otro lado, en relación con una estancia algo más larga en Paris en el *Laboratoire de Physique Théorique des Liquides* (Universidad *Pierre et Marie Curie*) doy gracias al Dr. Martin Luc Rosinberg por su hospitalidad y trato cercano durante todo el tiempo. También quiero hacer referencia a la amabilidad y a las discusiones científicas con otros miembros de este grupo como François Detcheverry, el Dr. Gilles Tarjus o el Dr. Édouard Kierlik. En cuanto al alojamiento en Paris, creo necesario expresar mi más sincero agradecimiento a Madame Marechal por su trato tan familiar. Durante esta estancia, también llevé a cabo una visita al Dr. Vincent Hardy en el *Laboratoire CRISMAT* (Universidad de Caen). A él agradezco su hospitalidad durante mi visita.

La realización de una tesis requiere dedicar una cantidad de tiempo considerable pero, para sacar el máximo provecho de este tiempo, es de vital importancia intentar desconectar del trabajo en ocasiones. En este aspecto, quiero dar las gracias a todas aquellas personas que han logrado que sea capaz de evadirme momentáneamente y de descansar volviendo al “mundo real”. En particular, mencionaré a Pere Bruna a quien considero mi amigo desde que coincidiéramos durante la licenciatura (nadie como tú para crear un ambiente de gracioso misterio en las conversaciones más sencillas). De forma similar, mencionaré a Oscar Lorente (tu aparente sencillez en el enfoque de

cualquier tema es siempre fuente de optimismo). Siguiendo con esta serie de amigos, cómo no mencionar a Oliver Carrillo (gracias por estar siempre cerca). En ocasiones, un curso de idiomas se puede recordar casi más por las personas que se conocen allí que por el idioma en sí mismo. En mi caso, ocurre esto con Olga González, a quien conocí en uno de estos cursos. Ella, “a pesar de ser química”, ha sabido aguantar las “repelentes” bromas de físicos y responder a ellas de forma más que digna. Cambiando de aires, otro aspecto que ha estado presente durante todo este tiempo, son los viajes diarios en tren. Con respecto a tales viajes, decir que hubiesen sido mucho más aburridos sin la compañía de las personas que he tenido la oportunidad de conocer (Merce, Rosa, Esther, Lou, Cristina...) y con quienes he conversado tantas veces.

Finalmente, considero que es algo más que un deber, y a la vez está casi de más, dar las gracias a mi familia a quienes no he podido dedicar tanto tiempo durante estos años como hubiese querido. En particular, y en primer lugar, deseo escribir unas palabras a mis padres –José e Isabel–. A vosotros os doy las gracias por el esfuerzo dedicado diariamente a que yo sea lo que soy. Espero que el resultado de la unión de vuestro esfuerzo con el mío sirva, como mínimo, de pequeña recompensa. Con respecto a mis dos hermanos, decir que es una suerte para mi que existan. El hecho de ser yo el mediano de los tres, me ha permitido vivir entre la experiencia y las enseñanzas de mi hermano mayor, Bartolomé, y la avispada juventud “del petit de la casa”, José Manuel. En este punto deseo hacer mención también a mis pequeñas sobrinas –Isabel y Andrea– porque, en su compañía, el aburrimiento carece de sentido y son el remedio inmediato a cualquier calentamiento de cabeza sin importancia. Finalmente, no podría olvidar a Toñi. A ti te agradezco que hayas tenido la paciencia y la comprensión suficientes como para mantener viva una ilusión que ambos compartimos y demostrar que, como toda regla, la famosa frase “la distancia es el olvido” tiene excepciones.

Paris, 10 de febrero de 2005

Prólogo

En la tesis que se recoge en este volumen se han estudiado algunos aspectos de sistemas que presentan transiciones de fase. En particular, se han investigado algunas transiciones de fase de primer orden que tienen lugar con una dinámica de avalanchas enfocando el problema tanto desde un punto de vista experimental como teórico.

La tesis se estructura básicamente en tres partes. La primera (capítulos 1 y 2) es una introducción a diversos aspectos generales que serán importantes para la tesis. En el capítulo 1 se hace una introducción general de las transiciones de fase más comunes y también de aquellas en que los efectos del desorden presente son importantes. Esto lleva de forma natural a la definición del concepto de avalancha. Dentro de este mismo capítulo se dedica un apartado a conceptos generales de la transición martensítica ya que se ha estudiado experimentalmente en esta tesis. El capítulo 2 introduce algunos conceptos fundamentales sobre el comportamiento de los sistemas que se encuentran cerca de una transición de fase de segundo orden. En dicho capítulo se introduce el Grupo de Renormalización y los métodos de escalado de tamaño finito que son importantes para analizar los resultados de nuestras simulaciones numéricas.

En la segunda parte (capítulos 3-5) se presentan los resultados teóricos de la tesis. En primer lugar, en el capítulo 3 se estudia el efecto de las fluctuaciones térmicas en las transiciones de primer orden y se establece en qué condiciones se puede considerar que las fluctuaciones no son relevantes en la transición (transiciones atérmicas). En los dos capítulos siguientes (capítulos 4 y 5) se presenta un análisis extenso de las propiedades de las avalanchas observadas en el modelo de Ising con campos aleatorios en condiciones atérmicas.

En la tercera parte de la tesis (capítulos 6-10) se estudian diversos aspectos relacionados con la cinética de las transiciones estructurales en estado sólido (básicamente la transición martensítica en aleaciones con memoria de forma). Antes de presentar los resultados experimentales propiamente dichos, en el capítulo 6 se describen las técnicas experimentales utilizadas, haciendo especial hincapié en la emisión acústica ya que esta

es la técnica que más se ha utilizado en nuestro caso para caracterizar las transiciones estructurales. Tras esta descripción introductoria, en el capítulo 7 se analiza, en base a los modelos propuestos en el capítulo 3, el efecto de las fluctuaciones térmicas en la transición martensítica en aleaciones con memoria de forma. En el capítulo siguiente se estudia el efecto del ciclado térmico en la transición martensítica en el mismo tipo de aleaciones. En el capítulo 9 se analiza cual es el efecto del ritmo al que se inducen las transiciones de fase de primer orden sobre las avalanchas que se observan. En este mismo capítulo también se analiza el efecto que tienen las fluctuaciones térmicas en dichas avalanchas. Finalmente, en el capítulo 10, se presentan los resultados de un estudio sobre la cinética de las transiciones martensítica y premartensítica que se observan en aleaciones de Ni-Mn-Ga.

A parte de los contenidos centrales de la tesis presentados en las partes II y III, he estimado oportuno incluir dos apéndices en una cuarta parte. El primero de estos apéndices hace referencia a la teoría clásica de la elasticidad que resulta útil, por ejemplo, para describir los fundamentos de la emisión acústica en la aproximación de medio continuo. En el segundo de los apéndices se resumen algunos conceptos de percolación que son útiles para el análisis de los resultados que se presentan en los capítulos 4 y 5 sobre el modelo de Ising con campo aleatorio.

En cuanto a la terminología utilizada a lo largo de toda la tesis, se ha intentado utilizar vocablos castellanos en la mayoría de casos. Sin embargo, se ha optado por no traducir términos como *spanning* o *cluster* para no crear confusión en casos como éstos en que la terminología inglesa está bastante extendida. Todos los vocablos extranjeros se han escrito con fuente inclinada. También se ha mantenido la nomenclatura inglesa en algunos acrónimos muy extendidos como, por ejemplo, FSS (*Finite Size Scaling*) y RFIM (*Random Field Ising Model*). Sin embargo, en otros casos, se utilizan los acrónimos correspondientes a la nomenclatura española. Por ejemplo, transición martensítica se denota abreviadamente como TM, emisión acústica como EA y Grupo de Renormalización como GR.

Por otro lado, los conceptos que se han considerado clave dentro del marco de la tesis se han escrito en *cursiva*.

Francisco José Pérez Reche

Índice general

Agradecimientos	I
Prólogo	v
I Introducción	1
1. Introducción a las transiciones de fase. Transición Martensítica	3
1.1. Termodinámica	3
1.2. Transiciones de fase	4
1.3. Teoría de Landau	7
1.3.1. Sistema con simetría $\phi \rightarrow -\phi$	9
1.3.2. Transiciones de primer orden en equilibrio y espinodales	13
1.4. Transiciones de fase en sistemas desordenados. Avalanchas	15
1.4.1. Modelización de sistemas desordenados	17
1.5. Transición martensítica	22
1.5.1. Definición y características básicas	22
1.5.2. Microestructura de la fase martensítica	24
1.5.3. Aleaciones con memoria de forma	27
1.5.4. Cinética de la TM	31
1.5.5. Modelización de la TM con teorías de Landau	36
2. Introducción a los fenómenos críticos y al Grupo de Renormalización	41
2.1. Introducción. Fenómenos críticos	41
2.2. Grupo de Renormalización	45
2.2.1. Transformación del Grupo de Renormalización	45
2.2.2. Puntos fijos y superficie crítica	49
2.2.3. Comportamiento cerca de un punto fijo. Variables de escala	51

2.2.4.	Relaciones de escala. Invariantes bajo la transformación del GR	54
2.2.5.	Relación del GR con los fenómenos críticos	57
2.2.6.	Universalidad	61
2.3.	Tamaño finito	64
2.3.1.	Límite termodinámico	69
2.4.	Sistemas dinámicos	71
2.5.	Grupo de Renormalización en transiciones de primer orden	72
II	Modelos	75
3.	Fluctuaciones térmicas en las transiciones de fase de primer orden	77
3.1.	Formalismo de tiempo de primer paso en condiciones estáticas. Introducción	78
3.1.1.	$\langle t_s \rangle$ en el límite de fluctuaciones débiles y cerca del límite de metaestabilidad	82
3.2.	Tiempo de primer paso en condiciones <i>no</i> estáticas	83
3.2.1.	Problema matemático en la formulación general	83
3.2.2.	Modelo fenomenológico en condiciones no estáticas	84
3.2.3.	Modelo <i>THI</i>	89
3.2.4.	Modelo <i>THII</i>	97
3.2.5.	Comparación de los modelos <i>THI</i> y <i>THII</i>	99
3.2.6.	Modelo <i>THIII</i>	102
3.2.7.	Comparación de los modelos <i>THII</i> y <i>THIII</i>	110
3.3.	Discusión	111
3.3.1.	Metaestabilidad a temperatura finita	111
3.3.2.	Comportamiento una vez se ha producido la transición	115
3.4.	Resumen y conclusiones	118
4.	Resultados numéricos en el 3D-GRFIM con dinámica atérmica-adiabática	121
4.1.	Modelo. Dinámica metaestable atérmica-adiabática	122
4.1.1.	Histéresis. Memoria del punto de retorno	124
4.1.2.	Aproximación de campo medio en el 3D-GRFIM	127
4.1.3.	Simulaciones numéricas previas. Grupo de Renormalización	132
4.2.	Motivos para profundizar en el estudio del RFIM	134
4.3.	Algoritmos empleados en las simulaciones	137

4.3.1.	Esquema general del algoritmo	137
4.3.2.	Algoritmos de propagación de avalanchas	141
4.3.3.	Medida de la duración de las avalanchas	144
4.3.4.	Detección de las avalanchas <i>spanning</i>	147
4.4.	Definición de las magnitudes estudiadas. Notación	147
4.5.	Distribuciones integradas $D_\alpha(s; \sigma, L)$	153
4.6.	Números de avalanchas $N_\alpha(\sigma, L)$	155
4.7.	Momentos de las distribuciones integradas. Cambio en la magnetización	161
4.8.	Distribuciones bivariadas $\mathcal{D}_\alpha(s, H; \sigma, L)$	163
4.9.	Campo medio al que suceden las avalanchas	167
4.10.	Densidades de avalanchas $n_\alpha(H; \sigma, L)$	172
5.	Estudio del 3D-GRFIM mediante técnicas de escalado de tamaño finito	177
5.1.	Grupo de renormalización y variables de escala en el RFIM	179
5.1.1.	Relación de las variables de escala con las variables de control. .	181
5.2.	Doble escalado de tamaño finito (DFSS)	190
5.3.	Números de avalanchas $N_\alpha(\sigma, L)$	192
5.4.	Distribuciones integradas $D_\alpha(s; \sigma, L)$	202
5.5.	Momentos de las distribuciones integradas D_α	206
5.6.	Discontinuidad en la magnetización. Parámetro de orden	212
5.7.	Clasificación “directa” de los dos tipos de avalanchas 3D- <i>spanning</i> . . .	216
5.7.1.	Definición de los métodos de clasificación	217
5.7.2.	Escalado de N_{3c} y N_{3-}	222
5.8.	Campo medio al que suceden las avalanchas y desviación estándar . . .	226
5.8.1.	Relaciones de escala de $\langle H \rangle_\alpha$	226
5.8.2.	Escalado de $\langle H \rangle_\alpha$, $\alpha = 1, 2, 3c, 3-$	229
5.8.3.	Desviaciones estándar σ_α^H	234
5.8.4.	Avalanchas no clasificadas con el método intersección	236
5.9.	Densidades de avalanchas $n_\alpha(H; \sigma, L)$	237
5.10.	Determinación directa de las dimensiones fractales	242
5.10.1.	Consideraciones generales sobre fractales	242
5.10.2.	Tamaño finito	246
5.10.3.	Resultados numéricos	247
5.11.	Discusión	250
5.11.1.	Exponentes críticos y exponentes efectivos	250

5.11.2. Otros modelos y experimentos reales	261
5.11.3. Dinámica metaestable y equilibrio	268
5.11.4. Hiperescala y unicidad	275
5.11.5. Longitud de correlación y geometría	278
5.11.6. Animales de red. Correcciones al escalado	280
5.11.7. Variables de escala y variables de control	283
5.12. Resumen y conclusiones	286
III Experimentos	289
6. Técnicas experimentales	291
6.1. Emisión acústica. Consideraciones generales	291
6.1.1. Detección de la EA	292
6.1.2. Emisión acústica en medios continuos	294
6.2. Sistema experimental de detección de EA	298
6.2.1. Portamuestras	298
6.2.2. Detección, amplificación y lectura de las señales de EA	300
6.2.3. Lectura y control de la temperatura	304
6.2.4. Calibración de la temperatura de la muestra	304
6.3. Técnicas complementarias	306
6.4. Muestras utilizadas	307
7. Fluctuaciones térmicas en la TM de aleaciones de base Cu	311
7.1. Puntos principales que motivan nuestro estudio	312
7.2. Experimentos variando T de forma escalonada	313
7.3. Experimentos variando T de forma continua	319
7.3.1. Dependencia de ν con \dot{T}	319
7.3.2. Dependencia de M_s con \dot{T} en Cu-Al-Ni	324
7.3.3. Microestructura en Cu-Al-Ni	328
7.4. Análisis de la dependencia de M_s con \dot{T} en Cu-Al-Ni	330
7.5. Discusión	335
7.5.1. Fluctuaciones térmicas en la TM.	335
7.5.2. Fluctuaciones en otros sistemas	340
7.6. Resumen y conclusiones	341

8. Cinética de la transición martensítica con el ciclado térmico. Análisis a múltiples escalas	343
8.1. Introducción	343
8.2. Resultados en Cu-Zn-Al. Emisión acústica	345
8.3. Resultados en Cu-Al-Mn. Diversas técnicas experimentales	349
8.3.1. Microscopía óptica	349
8.3.2. Calorimetría DSC	351
8.3.3. Emisión acústica	353
8.4. Discusión	359
8.4.1. Evolución hacia un estado de mínima energía disipada y mínima producción de entropía	359
8.4.2. Evolución hacia un estado crítico	360
8.4.3. Conexión de las observaciones experimentales con modelos relacionados	363
9. Ritmo de control y avalanchas en las transiciones de fase de primer orden	367
9.1. Detalles experimentales	369
9.2. Resultados experimentales	370
9.3. Modelos	372
9.3.1. Modelización en términos de competición de tiempos	372
9.3.2. Simulaciones numéricas	374
9.4. Conclusiones	382
10. Cinética de las transiciones premartensítica y martensítica en Ni-Mn-Ga	385
10.1. Introducción	385
10.1.1. Transición premartensítica	386
10.2. Detalles experimentales	387
10.3. Resultados y discusión	387
10.3.1. Calorimetría y susceptibilidad ac	387
10.3.2. Emisión acústica	389
10.4. Resumen y conclusiones	393
11. Resumen, conclusiones y posibles investigaciones futuras	395

IV Apéndices	403
A. Teoría de la elasticidad	405
A.1. Tensor de deformaciones	405
A.1.1. Ecuaciones de compatibilidad	409
A.2. Tensor de esfuerzos. Ecuación de movimiento	410
A.3. Tensor de constantes elásticas	412
A.3.1. Notación de Voigt	413
B. Percolación	415
B.1. Definiciones fundamentales	415
B.2. La percolación como fenómeno crítico	417
B.3. Número de <i>clusters</i> . <i>Cluster</i> infinito y <i>clusters spanning</i>	420
B.4. Resultados exactos. Animales de red	423
Bibliografía	425
Lista de los artículos publicados por el autor durante la tesis	459
Índice alfabético	461