

# Parte I

## Introducción



# Capítulo 1

## Introducción a las transiciones de fase. Transición martensítica

### 1.1. Termodinámica

Los sistemas macroscópicos se caracterizan por tener un gran número de grados de libertad y esto hace que sea necesario describirlos desde un punto de vista simplificado. La Termodinámica<sup>1</sup> [2–5] permite hacer una descripción efectiva de los sistemas macroscópicos en términos de un número reducido de variables. Estas variables se acostumbran a clasificar en dos tipos [2, 5]: *magnitudes intensivas* (independientes del tamaño del sistema) y *magnitudes extensivas* (dependen del tamaño del sistema). Ejemplos típicos de magnitudes intensivas son la temperatura  $T$ , la presión  $p$  en sistemas hidrostáticos o la intensidad de campo magnético  $H$  en sistemas que involucran grados de libertad magnéticos. El volumen  $V$  y la magnetización  $M$  son ejemplos típicos de variables extensivas en sistemas hidrostáticos y magnéticos, respectivamente. En particular, en las secciones siguientes, consideraremos un sistema simple que se pueda describir macroscópicamente por la temperatura  $T$ , una variable intensiva  $\Psi$  (distinta de  $T$ ) y su variable extensiva conjugada<sup>2</sup>  $\Phi$ . Un posible ejemplo de sistema de este tipo podría ser un ferromagneto uniaxial en que  $\Psi = H$  y  $\Phi = M$ .

---

<sup>1</sup>La Ref. 1 da una breve introducción a la historia de la Termodinámica que, a pesar de tratar básicamente sobre J. W. Gibbs, da algunos detalles relacionados con otros científicos que contribuyeron al desarrollo de la Termodinámica en sus inicios.

<sup>2</sup>Dos variables  $\Psi$  (intensiva) y  $\Phi$  (extensiva) se dice que son conjugadas si el trabajo  $\delta W$  que realiza un sistema al que se le suministra una cierta cantidad de calor se puede escribir como  $\delta W = -\Psi d\Phi$ . El signo del segundo miembro depende del sistema en cuestión. En un sistema hidrostático, por ejemplo,  $\delta W = pdV$  y, en un sistema magnético, es  $\delta W = -HdM$ .

En un determinado experimento, llamaremos *variables de control* a aquellas que permiten variar externamente el estado del sistema. En los sistemas que se estudian en esta tesis, la variable de control es la temperatura  $T$  o bien otra magnitud intensiva  $\Psi$ . De acuerdo con esto, en las secciones siguientes consideraremos que las variables de control son  $T$  o  $\Psi$ . El cambio del estado del sistema al variar una de las variables de control se refleja macroscópicamente por una variación de la magnitud  $\Phi$ . Básicamente se distinguen los siguientes tipos de estados en sistemas aislados:

- Estado de equilibrio: es un estado dinámicamente estable en que las variables termodinámicas son independientes del tiempo y no existen corrientes macroscópicas internas, tales como un flujo de calor o de partículas entre distintas regiones. En estos estados, las variables macroscópicas ( $T, \Psi, \Phi$ ) no son totalmente independientes entre sí sino que están relacionadas por la ecuación de estado.
- Estado de no equilibrio: en sistemas aislados, los estados de no equilibrio son dinámicamente inestables y evolucionan espontáneamente hacia un estado de equilibrio mediante *procesos irreversibles* [4]. El tiempo de relajación hacia el equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. Un caso particular de estados de no equilibrio son los *estados metaestables* [5]. Estos estados son inestables frente a grandes fluctuaciones y se caracterizan por unos tiempos de relajación hacia el equilibrio generalmente grandes.

En un *proceso espontáneo* hacia el equilibrio, la entropía  $S$  tiende a un máximo y los *potenciales termodinámicos* (energía interna  $U(S, \Phi)$ , entalpía  $H(S, \Psi)$ , energía libre de Helmholtz  $F(T, \Phi)$  y energía libre de Gibbs  $G(T, \Psi)$ ) tienden a un mínimo. Así pues, los estados de equilibrio corresponden a máximos de la entropía y mínimos de los potenciales termodinámicos. Teniendo en cuenta las dependencias de cada uno de los potenciales termodinámicos, vemos que  $G$  es el apropiado para estudiar la estabilidad de sistemas en que las variables de control son  $T$  y  $\Psi$ .

## 1.2. Transiciones de fase

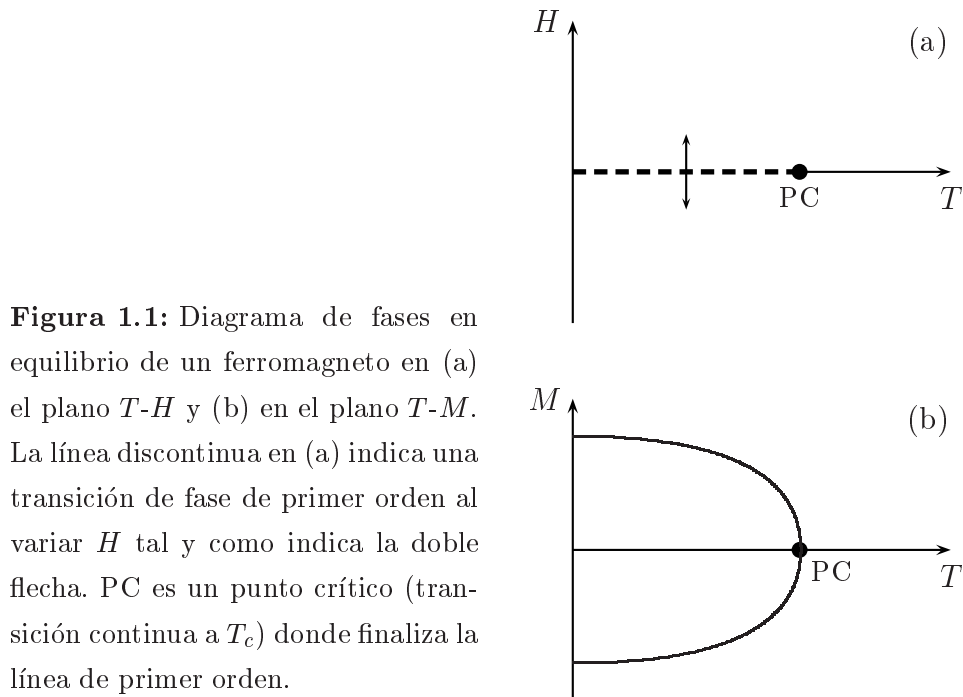
Una *transición de fase* se define de forma no rigurosa como el cambio brusco de las propiedades macroscópicas de un sistema termodinámico por efecto de la variación de algún parámetro de control externo. Una *fase* se puede definir como un conjunto de estados de un sistema macroscópico que presenta una cierta uniformidad en su composición y en sus propiedades físicas (densidad, estructura cristalina, índice

de refracción, etc...). Una definición más rigurosa basada en la termodinámica es la siguiente: una fase de un sistema es una región en el espacio de parámetros de las variables termodinámicas en que la energía libre es analítica. De acuerdo con esta definición, dos estados de un sistema pertenecen a la misma fase si es posible pasar de uno a otro por un camino (en el espacio de las variables termodinámicas) tal que no existen discontinuidades en ninguna de sus propiedades termodinámicas (entropía, capacidad calorífica, magnetización, compresibilidad, etc. . . . .) que, de hecho, se pueden expresar en función de la energía libre y sus derivadas. Las no analiticidades suelen ser una consecuencia de la interacción de un número muy grande de partículas del sistema y sólo ocurren en sistemas muy grandes. El límite en que un sistema es suficientemente grande como para que haya discontinuidades reales se acostumbra a llamar *límite termodinámico*.

Ejemplos típicos de transiciones de fase son: transiciones entre las fases sólida, líquida y gaseosa (fusión, evaporación, ebullición, etc. . . .), transiciones entre fases con distinto orden magnético en materiales magnéticos, transformaciones sólido-sólido (la transición martensítica, por ejemplo), etc. . . . El estudio de la transición martensítica será el objeto de varios capítulos de esta tesis. En la sección § 1.5 se presentan algunas de las características fundamentales de esta transición de fase.

El primer intento de clasificar las transiciones de fase se debe a Ehrenfest que las agrupó según el grado de no analiticidad de la energía libre en la transición. Según esta clasificación, una transición se dice que es de orden  $k$ -ésimo si las derivadas  $k$ -ésimas de la energía libre  $G$  con respecto a  $T$  y a  $\Psi$  son discontinuas (suponiendo un sistema descrito por las variables termodinámicas  $(T, \Psi, \Phi)$ ). En las transiciones de primer orden ( $k = 1$ ) las discontinuidades en las derivadas primeras implican discontinuidades en la entropía y en  $\Phi$ .

A pesar de la importancia histórica de la clasificación de Ehrenfest, en algunos casos no es suficientemente precisa [5]. Por ejemplo, en la transición magnética desde una fase paramagnética a una ferromagnética al disminuir la temperatura se observa una divergencia de la capacidad calorífica ( $C = T(\partial S/\partial T)$ ). Esto implica una divergencia de la derivada de la entropía con respecto a  $T$  y, como consecuencia, podría deducirse una discontinuidad en la entropía. De acuerdo con esto, sería una transición de primer orden según la clasificación de Ehrenfest. Sin embargo, tanto la entropía como la magnetización (correspondiente a  $\Phi$  en la notación general) cambian de forma continua en la transición. Para solventar inconsistencias de este tipo, en la actualidad se utiliza la siguiente clasificación:



**Figura 1.1:** Diagrama de fases en equilibrio de un ferromagneto en (a) el plano  $T$ - $H$  y (b) en el plano  $T$ - $M$ . La línea discontinua en (a) indica una transición de fase de primer orden al variar  $H$  tal y como indica la doble flecha. PC es un punto crítico (transición continua a  $T_c$ ) donde finaliza la línea de primer orden.

- Transiciones de fase de primer orden: son transiciones en las que el sistema absorbe o desprende una cierta cantidad de calor (*calor latente*) y en que hay coexistencia de fases. Ejemplos típicos de este tipo de transiciones son las transiciones sólido/líquido/gas o la transición que tiene lugar en un material ferromagnético al aplicar un campo magnético externo [Fig. 1.1(a)]. Otro ejemplo es la transición martensítica.
- Transiciones de fase continuas o de segundo orden: son transiciones que no tienen un calor latente asociado. Ejemplos típicos son la transición a un estado ferromagnético al disminuir  $T$  [Fig. 1.1(b)] o la transición a un estado superconductor. Estas transiciones están asociadas a la presencia de un *punto crítico*. En el capítulo 2 describiremos con más detalle las características típicas de un sistema en las proximidades de un punto de este tipo.

Los diagramas de fase representados en la Fig. 1.1 corresponden a transiciones en equilibrio. Sin embargo, si los parámetros de control no varían cuasiestáticamente, la transición puede ser evitada durante al menos un cierto intervalo de los parámetros. En este intervalo de parámetros, el sistema sigue un camino irreversible de estados metaestables que se manifiesta por la existencia de histéresis. De hecho, este comportamiento es el más común en transiciones de fase de primer orden en sistemas reales y es, básicamente, el que se estudia en esta tesis. A continuación se ilustran algunas de

las propiedades de las transiciones de fase con un ejemplo sencillo enmarcado dentro de la teoría de transiciones de fase de Landau.

### 1.3. Teoría de Landau

La *teoría de Landau* de las transiciones de fase continuas [6] es la primera aplicación de las ideas de la teoría de grupos a la termodinámica. Landau puso de manifiesto que las transiciones de fase entre fases con distintas simetrías (por ejemplo transiciones en sólidos cristalinos) son esencialmente distintas de aquéllas en que las fases involucradas tienen la misma simetría (por ejemplo la transición líquido  $\rightarrow$  gas). Si cada fase tiene una simetría distinta, en la transición deben aparecer o desaparecer elementos de simetría y tales elementos o bien están presentes o bien están ausentes. No existen situaciones intermedias y, por tanto, se puede determinar la fase en la que se encuentra el sistema en cualquier situación por su simetría. La transición de fase se puede interpretar como una *rotura de simetría*. En general, en las transiciones de fase de segundo orden de este tipo, la simetría de una de las fases es más alta que la de la otra fase. En la mayoría de transiciones continuas, la fase más simétrica (grupo de simetría  $\mathcal{G}_0$ ) corresponde a la fase de alta temperatura (incluido el punto de transición) y la fase menos simétrica (grupo  $\mathcal{G}$ ) es la que se obtiene al disminuir la temperatura del sistema. Nos referiremos a la fase de alta temperatura como<sup>3</sup>  $H_f$  y a la de baja temperatura como  $L_f$ . Como hipótesis adicional, se asume que el grupo de simetrías de la fase menos simétrica es un subgrupo de la fase más simétrica ( $\mathcal{G} \subset \mathcal{G}_0$ ). El hecho de que  $\mathcal{G}$  tenga menos elementos de simetría que  $\mathcal{G}_0$  implica que en la fase  $L_f$  existen una colección de *variantes* homogéneas que son geoméricamente equivalentes con respecto a las simetrías de  $H_f$  [7,8]. Las distintas variantes se transforman unas en otras bajo la operaciones de simetría que se pierden al ocurrir la transición.

Un concepto central dentro de la teoría de Landau es el *parámetro de orden* que denotaremos en general como  $\phi$ . Este parámetro permite caracterizar cuantitativamente los cambios de simetría que tienen lugar en las transiciones de fase. Se define de tal forma que es nulo en la fase de alta simetría y diferente de cero en la fase menos simétrica. La transición de fase se puede interpretar como una rotura de simetría inducida por la aparición del parámetro de orden. De acuerdo con el principio de Curie [8] de superposición de fenómenos con distinta simetría<sup>4</sup>, en la teoría de Lan-

<sup>3</sup>Se añade el subíndice “ $f$ ” para no confundir  $H_f$  con el campo magnético  $H$  y  $L_f$  con el tamaño lineal  $L$  de los sistemas de espines estudiados en varios capítulos de la tesis.

<sup>4</sup>El principio de Curie se puede enunciar de la siguiente forma [8]: “Cuando diversos fenómenos se

dau se postula que el grupo de simetría  $\mathcal{G}$  es el resultado de la intersección del grupo de simetría  $\mathcal{G}_0$  con el grupo de simetría de  $\phi$ . El parámetro de orden suele ser una magnitud termodinámicamente extensiva y  $\Psi$  es la magnitud intensiva conjugada. En materiales ferromagnéticos, el parámetro de orden es la magnetización  $m$  (por unidad de volumen), en las transiciones estructurales (ferroelásticas) suelen ser algunas de las componentes  $\varepsilon_{ij}$  del tensor de deformaciones, la amplitud de una deformación inhomogénea, etc...

El potencial termodinámico apropiado para describir termodinámicamente las transiciones de fase dentro del marco de la teoría de Landau debe ser función de los parámetros de control y también del parámetro de orden  $\phi$ . Como ya hemos comentado, la energía libre de Gibbs  $G(\Psi, T)$  es el potencial termodinámico apropiado para estudiar sistemas en que los parámetros de control son  $\Psi$  y  $T$ . Sin embargo, en referencia a la teoría de Landau, denotaremos el potencial en cuestión como  $\mathcal{F}$  y le llamaremos *energía libre de Landau*, sea cual sea su correspondencia con los potenciales termodinámicos.

En una transición de fase de segundo orden, el parámetro de orden cambia de forma continua en el punto de transición y, para valores pequeños de  $\phi$  tiene sentido desarrollar la energía de Landau en serie de potencias en torno a  $\phi = 0$  ( $H_f$ ). Considerando que las variables de control son  $\Psi$  y  $T$ , esta expansión se escribe como:

$$\mathcal{F}(\phi; T, \Psi) = \mathcal{F}_0(T, \Psi) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i(T, \Psi)}{i} \phi^i, \quad (1.1)$$

donde  $\mathcal{F}_0$  es la energía de la fase  $H_f$  que, para estudiar las transiciones de fase, se puede considerar cero. Los coeficientes  $a_i$  son funciones de  $T$  y  $\Psi$  que, como veremos a continuación, deben cumplir ciertas condiciones para que  $\mathcal{F}$  pueda describir una transición de fase. Algunas de las restricciones sobre  $a_i$  son debidas a que  $\mathcal{F}$  tiene las simetrías de  $H_f$  en el punto de transición. De acuerdo con la termodinámica, los estados estables corresponden a aquellos valores  $\phi_m$  del parámetro de orden para los que  $\mathcal{F}$  es mínima:

$$\left( \frac{\partial \mathcal{F}(\phi; T, \Psi)}{\partial \phi} \right)_{T, \Psi} \Big|_{\phi_m} = 0 \quad (1.2)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}(\phi; T, \Psi)}{\partial \phi^2} \right)_{T, \Psi} \Big|_{\phi_m} > 0 \quad (1.3)$$

En ciertas condiciones,  $\mathcal{F}$  puede presentar varios mínimos de entre los cuales el más estable es el mínimo global, que corresponde al estado de equilibrio. Los mínimos superponen en uno en el mismo sistema, únicamente permanecen los elementos de simetría comunes a cada fenómeno considerado separadamente."



locales corresponden a estados metaestables. A parte de estas condiciones, la energía de Landau debe cumplir que

$$\lim_{\phi \rightarrow \pm\infty} \mathcal{F}(\phi; T, \Psi) = +\infty \quad (1.4)$$

para asegurar que los estados del sistema son ligados (condición de estabilidad).

### 1.3.1. Sistema con simetría $\phi \rightarrow -\phi$

#### $\Psi = 0$

En un sistema sencillo que sea simétrico bajo el cambio  $\phi \rightarrow -\phi$  en la fase  $H_f$  y en el punto de transición (por ejemplo un sistema paramagnético en que  $\phi$  es la magnetización), las condiciones mínimas necesarias sobre los coeficientes  $a_i$  para que tenga lugar una transición de fase de segundo orden en  $T = T_c$  al disminuir  $T$  en ausencia de campo externo aplicado ( $\Psi = 0$ ) son:

- $a_1 = 0$  ya que los estados  $\phi_m = 0$  ( $H_f$ ) y  $\phi_m \neq 0$  ( $L_f$ ) se distinguen por su simetría.
- El coeficiente  $a_2$  debe ser positivo para  $T > T_c$  y negativo para  $T < T_c$ :

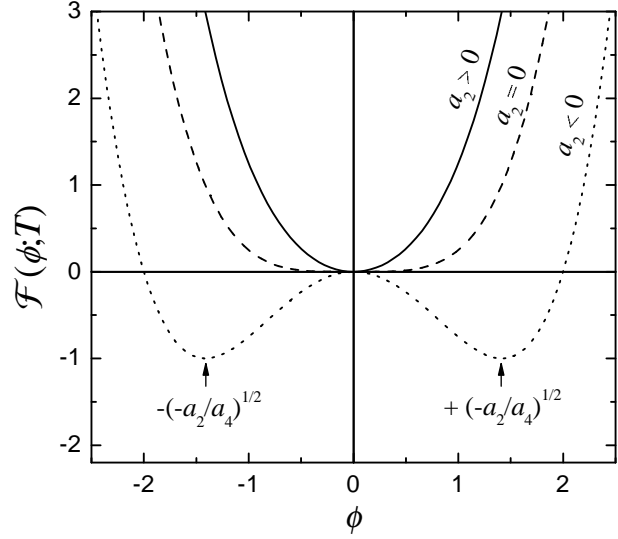
$$a_2(T) = \begin{cases} > 0; & T > T_c \\ 0; & T = T_c \\ < 0; & T < T_c. \end{cases} \quad (1.5)$$

De acuerdo con este comportamiento, es habitual hacer la aproximación  $a_2 = a(T - T_c)$  cerca del punto de transición.

- $a_3 = 0$  por condiciones de simetría.
- $a_4$  positivo (condición de estabilidad). Se puede considerar independiente de  $T$  porque la transición se puede controlar con  $a_2$ .
- $a_i = 0$  para cualquier  $i > 4$ .

Con estas condiciones mínimas, la energía de Landau resultante es:

$$\mathcal{F}(\phi; T) = \frac{1}{2}a_2(T)\phi^2 + \frac{1}{4}a_4\phi^4. \quad (1.6)$$



**Figura 1.2:** Energía de Landau (1.6) en función del parámetro de orden  $\phi$  para tres valores de  $a_2$ .

La Fig. 1.2 muestra la energía libre  $\mathcal{F}(\phi; T)$  para tres valores distintos de  $a_2$ . Aplicando las condiciones (1.2) y (1.3) en este caso, se encuentra que los mínimos estables en función del signo de  $a_2$  son:

$$\phi_m(T) = \begin{cases} 0; & a_2 \geq 0 \quad (T \geq T_c) \\ \pm \sqrt{-\frac{a_2(T)}{a_4}}; & a_2 < 0 \quad (T < T_c). \end{cases} \quad (1.7)$$

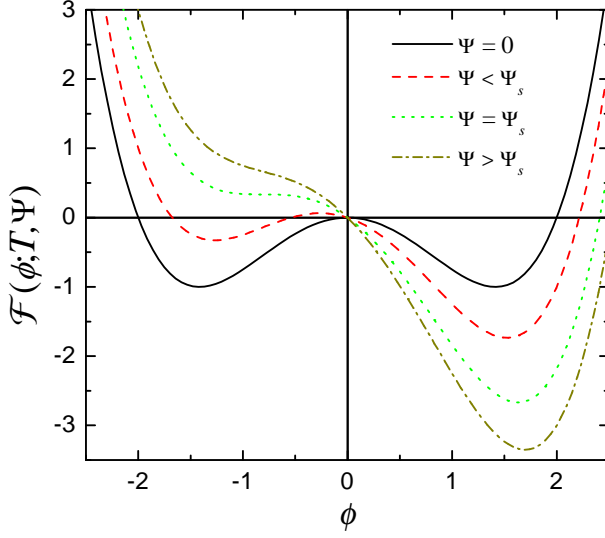
Vemos pues que, para  $T > T_c$ , sólo existe un mínimo y corresponde a  $H_f$ . En cambio, para  $T < T_c$ , se produce una rotura de la simetría  $\phi \rightarrow -\phi$  y, de forma continua, aparecen dos mínimos correspondientes a la fase  $L_f$ . Los dos mínimos que se observan corresponden a dos variantes de la fase  $L_f$  que son compatibles con la simetría  $\phi \rightarrow -\phi$  que desaparece en la transición.

### $\Psi \neq 0$ . Metaestabilidad

Continuando con el sistema anterior (simetría  $\phi \rightarrow -\phi$ ), supongamos que  $\Psi$  no es nulo sino que se acopla linealmente a  $\phi$  que es su variable termodinámica conjugada. En tal caso, la energía de Landau (1.6) se ve modificada como:

$$\mathcal{F}(\phi; T) = \frac{1}{2}a_2(T)\phi^2 + \frac{1}{4}a_4\phi^4 - \Psi\phi. \quad (1.8)$$

Un valor no nulo de  $\Psi$  hace que la simetría  $\phi \rightarrow -\phi$  se rompa, favoreciendo la formación (si  $T > T_c$ ) o el crecimiento (si  $T < T_c$ ) de una de las variantes que forman  $L_f$ . En la Fig. 1.3 se muestra el efecto de la variación de  $\Psi$  en un caso con  $T < T_c$ . Al aumentar  $\Psi$  desde 0, la energía del mínimo correspondiente a la variante con  $\phi < 0$  aumenta con respecto al mínimo en  $\phi > 0$  y la variante correspondiente ( $\phi > 0$ ) se



**Figura 1.3:** Energía de Landau (1.8) en función del parámetro de orden  $\phi$  para  $a_2 < 0$  y cuatro valores de  $\Psi$ , tal y como se indica en la leyenda.  $\Psi_s$  es el valor para el que la variante  $\phi < 0$  llega al límite de metaestabilidad ( $\mathcal{F}$  presenta un punto de inflexión).

convierte en la única estable mientras que la variante con  $\phi < 0$  es metaestable. Para un cierto valor de  $\Psi = \Psi_s$  la energía presenta un punto de inflexión en  $\phi = -\phi_s$  y la variante  $\phi < 0$  deja de ser metaestable puesto que el mínimo correspondiente desaparece. Este punto define el *límite de metaestabilidad* (o *punto espinodal*) de la variante  $\phi < 0$ . Por simetría, si  $\Psi$  disminuye en vez de aumentar, la variante con  $\phi > 0$  llega al límite de metaestabilidad en  $\phi = \phi_s$  para  $\Psi = -\Psi_s$ . En función de los parámetros de la energía de Landau<sup>5</sup>,

$$\phi_s(T) = \sqrt{-\frac{a_2(T)}{3a_4}}, \quad \Psi_s(T) = \frac{2}{\sqrt{a_4}} \left( -\frac{a_2(T)}{3} \right)^{3/2}. \quad (1.10)$$

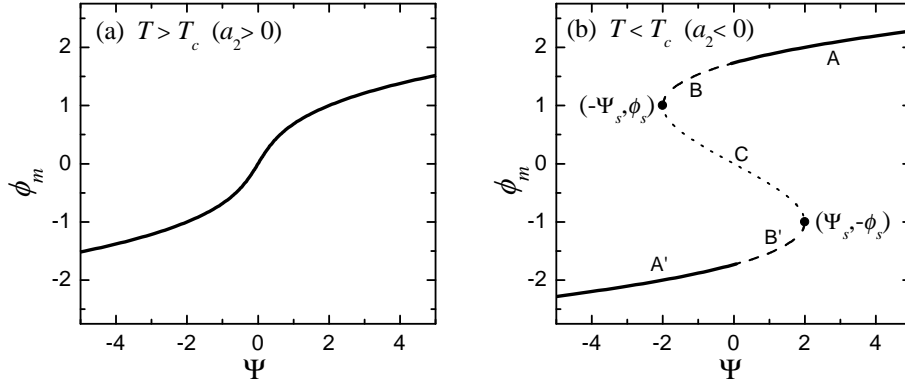
Al aplicar la condición (1.2) en este caso, obtenemos que los extremos  $\phi_m$  de  $\mathcal{F}$  en función de  $\Psi$  corresponden a las soluciones de la ecuación de tercer grado siguiente:

$$a_2\phi_m + a_4\phi_m^3 - \Psi = 0. \quad (1.11)$$

La solución  $\phi_m$  para  $T > T_c$  se representa en la Fig. 1.4(a). En este caso, el sistema evoluciona de forma continua al variar  $\Psi$ . En cambio, la situación es más complicada cuando  $T < T_c$ , tal y como representamos en la Fig. 1.4(b). Las soluciones estables (mínimos globales de  $\mathcal{F}$ ) en este caso se representan con líneas continuas (A y A'). Los

<sup>5</sup>Los valores de  $\phi_s$  y  $\Psi_s$  se obtienen a partir de las condiciones de que  $\mathcal{F}$  presente un punto de inflexión en  $\phi = -\phi_s$  para  $\Psi = \Psi_s$ :

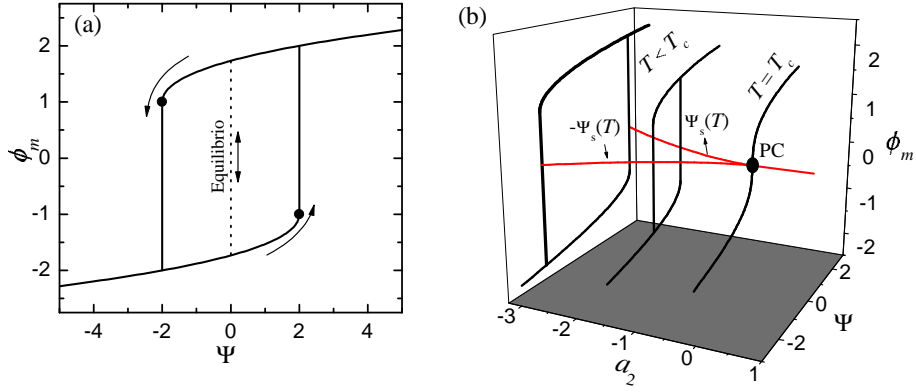
$$\left. \frac{\partial \mathcal{F}(\phi; T, \Psi_s)}{\partial \phi} \right|_{-\phi_s} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}(\phi; T, \Psi_s)}{\partial \phi^2} \right|_{-\phi_s} = 0. \quad (1.9)$$



**Figura 1.4:** (a) Solución  $\phi_m$  [Ec. 1.11] en función de  $\Psi$  para  $T > T_c$ . (b)  $\phi_m$  en función de  $\Psi$  para  $T < T_c$ . Los estados estables se indican con líneas continuas (A y A'). Los estados metaestables se representan con líneas a rayas (B y B'). Los estados inestables se representan con línea punteada (C).

estados correspondientes a mínimos locales (metaestables) se indican con líneas rayadas (B y B'). En cuanto a las soluciones inestables (no se cumple la condición (1.3)), se representan con líneas punteadas. Si el sistema evoluciona en equilibrio (siempre está en mínimos globales), al disminuir  $\Psi$  desde valores muy altos, sigue la rama A hasta llegar a  $\Psi = 0$ , donde ocurre una transición discontinua hacia los estados con  $\phi < 0$  y continúa su evolución por la rama A' al seguir disminuyendo  $\Psi$ . El hecho de que la transición ocurra en equilibrio ( $\Psi = 0$ ) implica que el sistema debe superar una cierta barrera de energía [Fig. 1.3] y, para que esto ocurra, es esencial la presencia de las *fluctuaciones térmicas*. La capacidad de las fluctuaciones térmicas de inducir al sistema a superar la barrera se suele expresar mediante un tiempo típico  $\tau_{fl}$  asociado con dichas fluctuaciones [9]. Este tiempo aumenta si  $T$  disminuye (disminuyen las fluctuaciones). El tiempo  $\tau_{fl}$  compite con el tiempo típico  $\tau_{dr}$  de variación de  $\Psi$  que, en primera aproximación, se puede suponer que es proporcional a la inversa del ritmo de variación de  $\Psi$ .

En términos de estos tiempos, el sistema sigue un camino de equilibrio si  $\tau_{fl} \ll \tau_{dr}$  ya que, en tales condiciones, la relajación hacia el mínimo estable es muy rápida en comparación con  $\tau_{fl}$ . En cambio, si esta desigualdad no se cumple, tiene lugar una competición entre los dos tiempos y el sistema puede permanecer en estados metaestables durante un cierto tiempo. En particular, en el límite en que  $\tau_{fl} \gg \tau_{dr}$  (*límite atómico*), el sistema permanece en el estado metaestable hasta que llega al límite de metaestabilidad. En estas condiciones, la evolución presenta histéresis si



**Figura 1.5:** (a) Ciclo de histéresis (línea continua) descrito por  $\phi_m$  en un sistema con  $T < T_c$  que evoluciona en condiciones totalmente atérmicas ( $\tau_{fl} \gg \tau_{dr}$ ). Con línea punteada se indica el camino de equilibrio en que la discontinuidad de  $\phi_m$  se produce en  $\Psi = 0$ . (b) Diagrama de fases metaestable en el espacio  $a_2$ - $\Psi$ - $\phi_m$  en el límite atérmico. La evolución es continua y reversible para  $a_2 \geq 0$  ( $T > T_c$ ) y discontinua e irreversible si  $a_2 < 0$  ( $T < T_c$ ). En este último caso, la discontinuidad de  $\phi_m$  se produce a lo largo de las líneas espinodales  $\pm\Psi_s(T)$ .

$T < T_c$ , tal y como muestra la Fig. 1.5(a). En un caso intermedio en que  $\tau_{fl} \sim \tau_{dr}$ , la transición se produce para un  $\Psi$  aleatorio entre 0 y  $-\Psi_s$  al disminuir  $\Psi$  o entre 0 y  $\Psi_s$ , al aumentar  $\Psi$ . En el capítulo 3 se discuten de forma cuantitativa y se amplían estas ideas basadas en la competición de tiempos.

La Fig. 1.5(b) muestra el diagrama de fases tridimensional en el espacio  $a_2$ - $\Psi$ - $\phi_m$  en el límite atérmico ( $\tau_{fl} \gg \tau_{dr}$ ). Como se puede apreciar, la línea de transición de primer orden que se observa en equilibrio a  $\Psi = 0$  y  $T < T_c$  [Fig. 1.1(a)] se desdobra en dos líneas en  $\pm\Psi_s(T)$  (*líneas espinodales*) que se unen en el punto crítico (PC). En cambio, para  $T \geq T_c$  el sistema sigue un camino reversible y continuo al variar  $\Psi$ .

### 1.3.2. Transiciones de primer orden en equilibrio y espinodales

La teoría de Landau hace implícitamente la hipótesis de que las inhomogeneidades no son importantes ( $\phi$  no depende de la posición  $\vec{r}$ ) y que el estado del sistema corresponde determinísticamente al mínimo estable. Sin embargo, es posible extender la energía libre de Landau a sistemas inhomogéneos y valorar así hasta qué punto son válidas las hipótesis de la teoría de Landau. Suponiendo que  $\phi$  depende de  $\vec{r}$ , la energía libre se define como la integral a todo el volumen del sistema de la densidad de energía local. Esta densidad de energía depende de  $\phi(\vec{r})$  como la energía de Landau habitual

pero, además, depende del gradiente  $\nabla\phi(\vec{r})$  del parámetro de orden [6, 10, 11]. Para un sistema en que la fase  $H_f$  tiene la simetría  $\phi \rightarrow -\phi$ , la energía libre en primera aproximación viene dada por el funcional<sup>6</sup> de Ginzburg-Landau que se define como:

$$\mathcal{F}[\phi(\vec{r}); T, \Psi] = \int_V dV \left[ \frac{R^2}{2} (\nabla\phi(\vec{r}))^2 + \frac{1}{2} a_2 \phi^2(\vec{r}) + \frac{1}{4} a_4 \phi^4(\vec{r}) - \Psi \phi(\vec{r}) \right], \quad (1.12)$$

donde  $R$  es la longitud de interacción.

El funcional de Ginzburg-Landau se puede entender como un Hamiltoniano efectivo [6, 12] que, para una temperatura  $T$  dada, se relaciona con la energía libre  $G$  del sistema mediante una integral funcional a todas las configuraciones del parámetro de orden:

$$G = -k_B T \ln \left[ \int (\mathcal{D}\phi(\vec{r})) e^{-\mathcal{F}[\phi(\vec{r})]/k_B T} \right], \quad (1.13)$$

donde  $\mathcal{D}\phi(\vec{r})$  es el diferencial funcional de las configuraciones de  $\phi(\vec{r})$ . La mayor contribución a la integral funcional de esta expresión corresponde a las condiciones en que el integrando<sup>7</sup> es máximo y esto ocurre si (i)  $\phi$  es homogéneo y (ii) si  $\mathcal{F}[\phi(\vec{r})]$  es mínimo. Si el integrando es muy estrecho en torno al máximo, se puede sustituir por una función  $\delta$  centrada en  $\phi_m$  y la energía libre de Landau es una buena aproximación a la energía libre termodinámica. Sin embargo, las fluctuaciones de  $\phi$  en torno a  $\phi_m$  no son nulas en general y pueden ser importantes en algunos casos.

La importancia de las fluctuaciones se puede estimar con la distancia a la que se propagan en el sistema. Esta distancia viene dada por la *longitud de correlación*  $\xi$  que se define a partir de la función de correlación  $G(r)$  de  $\phi(\vec{r})$  a dos puntos separados una distancia  $r$ . Se puede demostrar [6, 10] que en un sistema  $d$ -dimensional,  $G(r) \propto e^{-r/\xi}/r^{d-2}$ . En el caso particular del funcional (1.12),  $\xi$  es [6]:

$$\xi = \frac{R}{\sqrt{a_2 + 3a_4\phi_m^2}}. \quad (1.14)$$

A partir de esta expresión, vemos que:

- $\xi$  diverge en el punto crítico ya que  $a_2 = 0$  [Ec. (1.5)] y  $\phi_m = 0$  [Ec. (1.7)].
- $\xi$  es finita a lo largo de la línea de primer orden en equilibrio ( $\Psi = 0$ ,  $T < T_c$ ) ya que, según la Ec. (1.7),  $\phi_m = \sqrt{-a_2(T)/a_4}$ .
- $\xi$  diverge a lo largo de las líneas espinodales ya que  $\phi_m = \phi_s = \sqrt{-a_2(T)/(3a_4)}$  [Ec. (1.10)].

<sup>6</sup>Se llama funcional porque depende de  $\phi$  que, a su vez, es función de la posición.

<sup>7</sup>El integrando en (1.13) es la distribución de probabilidad de que el parámetro de orden tome un cierto valor.

De acuerdo con estas propiedades de  $\xi$ , despreciar el efecto de las fluctuaciones es, en general, inapropiado tanto en las proximidades de un punto crítico como en las transiciones de primer orden espinodales (por ejemplo, descomposición espinodal [13]).

En las transiciones de fase de primer orden en equilibrio  $\xi$  es finita y, sin embargo, en las espinodales es  $\xi = \infty$ . Esta diferencia hace que, a pesar de que ambas son transiciones de primer orden, tengan propiedades físicas muy distintas. Por ejemplo, la hipótesis propia de las teorías de *nucleación* clásica [14, 15] de que la interfase entre  $L_f$  y  $H_f$  está bien definida no es aplicable a las transiciones de primer orden espinodales [16–18].

## 1.4. Transiciones de fase en sistemas desordenados. Avalanchas

Hasta este punto se han introducido las características principales de las transiciones de fase en sistemas espacialmente homogéneos. Sin embargo, los sistemas reales acostumbran a presentar inhomogeneidades en mayor o menor medida. La naturaleza de los defectos puede ser física o química. Por ejemplo, las dislocaciones, vacantes o impurezas en la composición son defectos típicos en sólidos. En esta tesis, llamaremos *desorden* a cualquier tipo de inhomogeneidad. Con respecto a un cierto proceso, el desorden se clasifica en dos tipos según su comportamiento dinámico [19, 20]: *desorden dinámico* y *desorden congelado*. El desorden dinámico evoluciona significativamente en el tiempo que dura el proceso en cuestión y, en cambio, el desorden congelado no evoluciona a lo largo de todo el proceso.

De acuerdo con la descripción introducida en las secciones anteriores, las transiciones de fase de primer orden ocurren a lo largo de una línea de transición (equilibrio) o dos líneas (metaestabilidad, una línea de transición directa y otra de transición inversa) en el diagrama de fases temperatura-campo ( $T - \Psi$ ). Sin embargo, debido a la presencia de desorden, las transiciones de fase de primer orden que ocurren en sistemas reales no obedecen exactamente este esquema ideal. El desorden tiene varios efectos importantes en la transición:

- La presencia de desorden induce la existencia de barreras de energía muy altas que hacen que la histéresis no se pueda evitar en la práctica. Habitualmente, la existencia de estas barreras tan altas está asociada a la interacción del desorden con fuerzas de largo alcance (elásticas, dipolares, etc. . .).

- En muchos casos, la transición metaestable no se produce en una única discontinuidad sino que ésta se fragmenta en muchas discontinuidades más pequeñas consecutivas que se extienden a lo largo de una cierta región y no sobre una línea en el diagrama de fases. Cada una de estas discontinuidades corresponde al paso desde un estado metaestable a otro y, habitualmente, se llaman *avalanchas*. Una condición necesaria para que ocurran tales avalanchas es que las fluctuaciones térmicas sean muy poco notables en comparación con las barreras energéticas que separan las regiones transformadas de las no transformadas. Por este motivo, las transiciones de fase que tienen lugar por un mecanismo de avalanchas se han denominado *atérmicas* [21, 22] (ver sección § 1.5.4). Las condiciones bajo las que se puede considerar que un sistema se comporta de forma atérmica es uno de los puntos tratados en esta tesis [Capítulos 3, 7, 9].

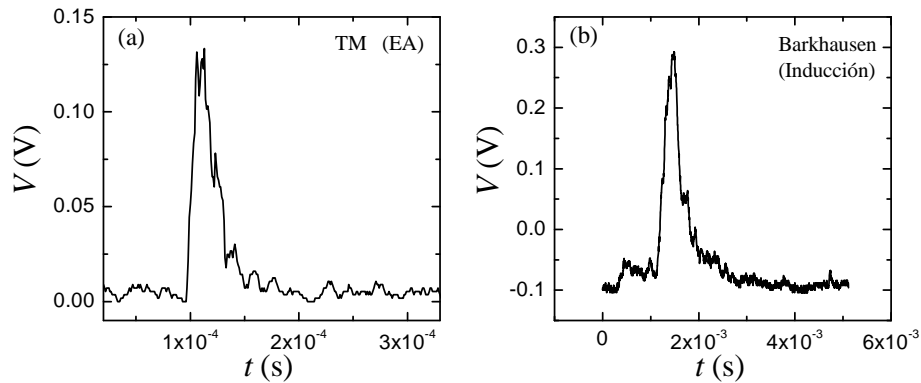
Este comportamiento de no equilibrio se ha observado en transiciones en sistemas magnéticos [23–30] (efecto Barkhausen [31–33]), en ferroeléctricos [34], en superconductores [35–37], en la transición martensítica [22, 38–44], en la condensación de vapor en medios porosos [45] y en algunos otros casos [46–48]. Para detectar las avalanchas en los distintos sistemas se han utilizado diversas técnicas experimentales: inducción magnética [28, 30, 31, 49], magnetización [46], calorimetría [44], resistividad [36], emisión acústica (AE) [22, 41, 42], capacidad [45], y medidas ópticas [23, 29, 50]. La Fig. 1.6(a) muestra una señal obtenida mediante EA durante la transición martensítica con el sistema experimental descrito en el capítulo 6. La Fig. 1.6(b) muestra una señal asociada al cambio de magnetización al aplicar un campo magnético a una lámina de Fe. Esta señal se ha detectado mediante inducción con un sistema experimental preliminar diseñado y construido durante una estancia en el *Labotatorium für Tieftemperaturphysik* en Duisburg<sup>8</sup>.

Los resultados experimentales ponen de manifiesto que, en muchos casos, las propiedades de las avalanchas (área, duración, energía desprendida, amplitud, etc. . .) se distribuyen siguiendo una *ley de potencias*<sup>9</sup> ( $p(x) \sim x^{-\alpha}$ ) que se extiende a lo largo de varias décadas de  $x$ . En ocasiones, se ha llamado exponente crítico al exponente  $\alpha$  que caracteriza la distribución de una cierta magnitud  $x$  por el paralelismo que tiene con los fenómenos críticos de equilibrio [Capítulo 2]. Las leyes de potencias tienen la propiedad de no tener una escala característica. Efectivamente, si cambiamos la escala

<sup>8</sup>Gerhard-Mercator Universität, Duisburg (Alemania).

<sup>9</sup>También llamada *distribución de Pareto* [51].





**Figura 1.6:** (a) Señal de emisión acústica (EA) detectada durante la transición martensítica (TM) en un monocristal de Cu-Zn-Al. (b) Señal Barkhausen detectada mediante inducción en una lámina de Fe.

o las unidades de medida de  $x$  en un factor  $b$  se obtiene,

$$p(bx) = b^{-\alpha}p(x). \quad (1.15)$$

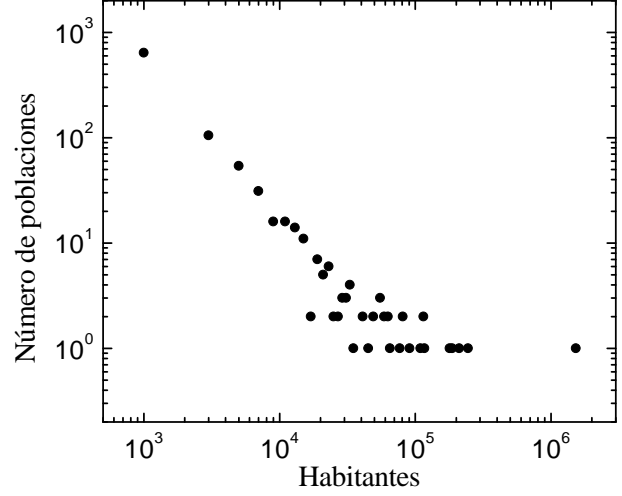
Así pues, la forma de la distribución no cambia, excepto por un término multiplicativo. Por ejemplo, si en un determinado sistema regido por una ley de potencias ocurren 5 veces más avalanchas con amplitud 10 (en unidades arbitrarias) que con amplitud 500, también ocurren 5 veces más avalanchas con amplitud 1000 que con amplitud 50000.

A parte de los sistemas mencionados, existen otros fenómenos físicos, biológicos, tecnológicos y sociales que también presentan una dinámica de avalanchas y cuyas magnitudes se distribuyen siguiendo una ley de potencias [9, 51, 52]. Algunos ejemplos son: la magnitud de los seísmos [53], el número de poblaciones con un cierto número de habitantes (ley de Zipf) [54], el tamaño de las avalanchas en una pila de arroz [55] o el número de personas que han tenido un cierto número de relaciones sexuales [56]. Como ejemplo, en la Fig. 1.7 se muestra la distribución de poblaciones con un cierto número de habitantes en Catalunya. A parte de este ejemplo, a lo largo de la tesis se presentarán numerosos ejemplos correspondientes a las señales de EA detectada durante la transición martensítica.

### 1.4.1. Modelización de sistemas desordenados

Para modelizar el efecto del desorden en las transiciones de fase, es habitual utilizar modelos derivados del modelo de Ising ( $IM^{10}$ ) ferromagnético introduciendo el

<sup>10</sup>Utilizaremos el acrónimo correspondiente a la terminología en inglés *Ising Model*.



**Figura 1.7:** Distribución del número de poblaciones catalanas que tienen un cierto número de habitantes en escalas log-log.

desorden de distintas formas. Estos modelos se definen sobre una red de  $N$  nodos que, en principio, puede tener diversas geometrías. En cada nodo se sitúa una variable de tipo espín  $\{S_i\}$  que toma valores  $\pm 1$ . El Hamiltoniano de todos estos modelos se puede escribir de forma general como:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mu_{ij} S_i S_j + \sum_i^N \mu_i S_i, \quad (1.16)$$

donde  $\mu_{ij}$  son constantes de acoplamiento entre parejas de espines y  $\mu_i$  son parámetros de acoplamiento que, habitualmente, sirven para introducir una interacción de los espines con el exterior (campo magnético  $H$ ) y, en algunos casos, también introducen interacciones con grados de libertad internos como campos locales. A continuación se describen algunos de los modelos particulares que se han estudiado para simular las transiciones de fase en sistemas desordenados que evolucionan siguiendo una dinámica atérmica ( $T = 0$ ) al variar un campo magnético externo  $H$  que actúa como parámetro de control. Las características de la dinámica se detallan en el capítulo 4 [§ 4.1]. A lo largo de la tesis nos referiremos a esta dinámica como *dinámica atérmica-adiabática*. El cuadro 1.1 resume las constantes de acoplamiento  $\mu_i$  y  $\mu_{ij}$  correspondientes a cada uno de los modelos.

- Modelo de Ising con campos aleatorios (RFIM<sup>11</sup>): este es, probablemente, el modelo más utilizado para simular sistemas con *desorden congelado*. Es una ampliación del IM ferromagnético en que se introduce un conjunto de campos locales aleatorios  $\{h_i\}$  acoplados localmente a cada espín y que actúan como fuentes de desorden. En el caso en que  $\{h_i = 0, \forall i\}$  el RFIM se reduce al IM. Los primeros

<sup>11</sup>Acrónimo de *Random Field Ising Model* en inglés.

**Cuadro 1.1:** Constantes de acoplamiento  $\mu_i$  y  $\mu_{ij}$  correspondientes a cada uno de los modelos descritos en el texto. Las referencias citadas corresponden a los trabajos donde se han estudiado estos modelos por primera vez utilizando la dinámica atérmica-adiabática. Por completitud, se añaden los parámetros de acoplamiento del modelo de Ising (IM) sin desorden. Las variables  $\{h_i\}$  en el RFIM y el SDRFIM son campos aleatorios locales. Las variables locales  $\{c_i = 0, 1\}$  en los modelos SDIM y SDRFIM indican si el nodo  $i$ -ésimo está ocupado por un espín ( $c_i = 1$ ) o no ( $c_i = 0$ ). Los vectores  $\{\hat{n}_i\}$  que aparecen en el RAIM indican la dirección del espín situado en el nodo  $i$ -ésimo.

Modelo, (Ref.)	$\mu_i$	$\mu_{ij}$
IM	$-H$	$\begin{cases} -1, & i, j \text{ vecinos prox.} \\ 0, & \text{otros casos} \end{cases}$
RFIM, [57]	$-H - h_i$	$\begin{cases} -1, & i, j \text{ vecinos prox.} \\ 0, & \text{otros casos} \end{cases}$
RBIM, [21]	$-H$	$\begin{cases} -K_{ij}, & i, j \text{ vecinos prox.} \\ 0, & \text{otros casos} \end{cases}$
SDIM, [58]	$-Hc_i$	$K_{ij}(r)c_ic_j$ ( $r$ : distancia entre $S_i$ y $S_j$ )
SDRFIM, [59]	$-(H + h_i)c_i$	$-c_ic_j$
RAIM, [60]	$-\hat{n}_i \cdot \vec{H}$	$\begin{cases} -\hat{n}_i \cdot \hat{n}_j, & i, j \text{ vecinos prox.} \\ 0, & \text{otros casos} \end{cases}$

estudios de este modelo se hicieron en equilibrio [61–63] y, en la actualidad, aún se siguen estudiando sus propiedades en equilibrio [64, 65]. En 1993, Sethna *et al.* [57] propusieron la dinámica atérmica-adiabática para estudiar este modelo y simular los sistemas que evolucionan con una dinámica de avalanchas al variar un parámetro de control externo  $H$ . En particular, estos autores supusieron que los campos aleatorios se distribuyen de forma gaussiana con media cero y desviación estándar  $\sigma$ . La cantidad de desorden se controla con el parámetro  $\sigma$ . En esta tesis se han estudiado, mediante simulaciones numéricas, varias propiedades de las avalanchas correspondientes a este modelo con la dinámica atérmica-adiabática en una red cúbica simple. Los resultados se presentan en los capítulos 4 y 5.

- Modelo de Ising con enlaces aleatorios (RBIM<sup>12</sup>): la interacción  $\mu_{ij}$  entre los espines es aleatoria. Este tipo de interacción se ha utilizado para estudiar los vidrios de espín en equilibrio [66]. Muchos de los estudios que aparecen en la literatura consideran una interacción de alcance infinito (modelo de Sherrington-Kirkpatrick [67]) con una distribución gaussiana de los enlaces aleatorios. El primer estudio de este modelo con la dinámica atérmica-adiabática es debido a Vives y Planes [21]. En este caso, los autores consideran que únicamente interaccionan los espines vecinos próximos con unas constantes de acoplamiento  $K_{ij}$  distribuidas de forma gaussiana con media fijada a  $-1$  (en promedio los espines vecinos interaccionan ferromagnéticamente) y desviación estándar  $\sigma$  que, igual que en el RFIM, controla la cantidad de desorden. Con respecto a  $\mu_i$ , se considera que los espines sólo interaccionan con un campo externo  $H$ .
- Modelo de Ising diluido (SDIM<sup>13</sup>): es útil, por ejemplo, para estudiar el efecto de la presencia de partículas no magnéticas en un sistema magnético<sup>14</sup> [68]. La presencia de partículas no magnéticas se introduce con las variables de ocupación  $\{c_i\}$  tales que valen 1 si en el nodo  $i$ -ésimo hay una partícula magnética y 0 si hay una partícula no magnética. De esta forma,  $\sum_i c_i$  es el número total de partículas magnéticas en la red. Este modelo ha sido estudiado por Obradó *et al.* [58] con dinámica atérmica-adiabática para modelizar el comportamiento de

<sup>12</sup>Del inglés *Random Bond Ising Model*.

<sup>13</sup>*Site Diluted Ising Model*.

<sup>14</sup>Si las variables de espín corresponden a otro tipo de grados de libertad (no necesariamente magnéticos), el SDIM es útil en general para estudiar sistemas en que hay partículas no relacionadas con la propiedad que simbolizan los espines. En este sentido, también es útil para modelizar la presencia de vacantes en el IM.

los ciclos de histéresis observados en aleaciones de Cu-Al-Mn en la fase de vidrio de espín. En este estudio los autores consideran que los spines interactúan con una dependencia RKKY ajustada hasta séptimos vecinos.

- Modelo de Ising diluido con campos aleatorios (SDRFIM<sup>15</sup>): propuesto por Tadic [59] para estudiar el efecto de las vacantes en el RFIM con dinámica atérmica-adiabática. Igual que en el SDIM, la presencia de vacantes se introduce con variables de ocupación locales  $\{c_i = 0, 1\}$  distribuidas de forma aleatoria (uniforme) por el sistema. La cantidad de desorden se controla mediante la concentración de vacantes  $c$  y la desviación estándar de los campos aleatorios.
- Modelo de Ising con anisotropía aleatoria (RAIM<sup>16</sup>): el desorden está asociado con la orientación anisotrópica de los espines (indicada con un vector unitario  $\hat{n}_i$  definido en cada nodo de la red). Vives y Planes [60] han llevado a cabo el estudio de las avalanchas que ocurren en este modelo con dinámica atérmica-adiabática al variar un campo externo  $H$ .

Los modelos presentados son útiles para simular las avalanchas observadas en sistemas magnéticos al variar un campo magnético aplicado (efecto Barkhausen). Para simular las avalanchas observadas durante la transición martensítica se ha propuesto [69, 70] una ampliación del modelo de Blume-Emery-Griffiths [71] que consiste en añadir campos aleatorios locales (modelo de Blume-Emery-Griffiths con campos aleatorios). Las variables de espín en este modelo pueden tomar tres valores  $S_i = -1, 0, +1$ . El caso  $S_i = 0$  corresponde a la fase austenita mientras que los valores  $S_i = \pm 1$  corresponden a dos variantes de la fase martensítica (terminología introducida en la sección § 1.5). Por otro lado, para interpretar los procesos de no equilibrio que involucra la condensación capilar de fluidos en medios porosos, se han propuesto [72, 73] modelos similares al SDIM pero con un nivel de complejidad mayor. De hecho, el SDIM es isomorfo a estos modelos en el caso particular en que las interacciones sólido-fluido y fluido-fluido son iguales [73]. El parámetro de control en este caso es el potencial químico del fluido que juega un papel análogo a  $H$  en los modelos presentados antes. Estos modelos no se han estudiado con la dinámica atérmica-adiabática sino que se han analizado aplicando la teoría de campo medio local (funcional de densidad). Sería interesante estudiar el comportamiento de estos modelos al evolucionar con la dinámica atérmica adiabática.

---

<sup>15</sup>*Site Diluted Random Field Ising Model*

<sup>16</sup>*Random Anisotropy Ising Model*

Los modelos con desorden y con dinámica atérmica adiabática permiten reproducir el comportamiento observado en sistemas reales en que las distribuciones de las magnitudes que caracterizan las avalanchas se distribuyen siguiendo una ley de potencias. Típicamente, el comportamiento ley de potencias está asociado a la existencia de un punto crítico en el diagrama de fases metaestable y se observa únicamente para valores del desorden que sitúan al sistema cerca de dicho punto crítico. Aunque estos modelos predicen una distribución tipo ley de potencias, resulta difícil pensar que los parámetros de los sistemas reales sean tales que dichos sistemas se encuentren precisamente en un punto crítico con tanta frecuencia. Sin embargo, Bak *et al.* [74–76] demostraron que algunos sistemas dinámicos se autoorganizan de tal manera que siempre se sitúan en el punto crítico independientemente del estado de partida. Esta es la famosa teoría de la *Criticalidad Autoorganizada* (SOC: *Self-Organized Criticality*).

## 1.5. Transición martensítica

### 1.5.1. Definición y características básicas

La transición<sup>17</sup> martensítica (TM) se ha definido históricamente<sup>18</sup> como una transición de fase de primer orden, en estado sólido, displaciva (sin difusión de átomos) y cuyo cambio de forma está dominado por un mecanismo de cizalla. El término “displaciva” indica que la transformación involucra desplazamientos de los átomos menores que las distancias interatómicas, de tal manera que la posición relativa de los átomos se mantiene durante la transformación [15]. De hecho, la TM es sólo una subclase de las transiciones de fase displacivas [78]. Al disminuir la temperatura, la transición tiene lugar desde una fase de alta temperatura (*fase austenita* o *madre*) hasta una fase de baja temperatura (*fase martensítica* o *producto*) de menor simetría. La transición también se puede inducir al aplicar un esfuerzo mecánico. La TM tiene lugar habitualmente por nucleación de la fase martensítica dentro de la fase madre. Debido al carácter displacivo de la transición, los átomos vecinos próximos en la fase austenita siguen siéndolo en la fase martensítica y tiene sentido suponer que la interfase austenita/martensita

---

<sup>17</sup>En ocasiones es común utilizar el término “transformación” que está relacionado con el cambio estructural en vez de “transición” que está más relacionado con la termodinámica de la transformación. Dado que esta tesis está relacionada con las transiciones de fase en sí mismas más que con los cambios estructurales que involucran, se utilizará preferentemente el término “transición”.

<sup>18</sup>En la Ref. 77 se presenta una discusión completa sobre la definición apropiada de la TM y, además, se resumen un buen número de definiciones que han ido proponiendo distintos autores en los pasados años.

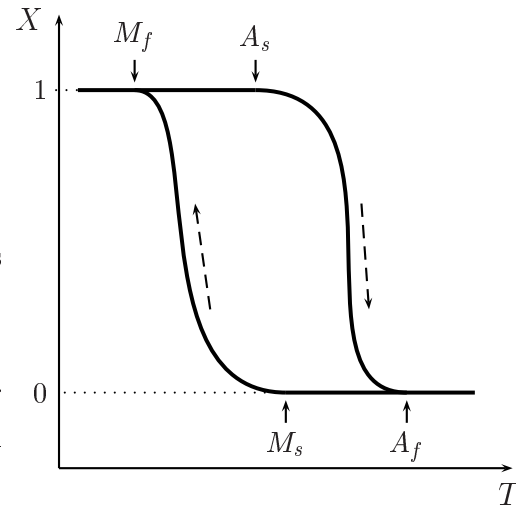
es coherente. Según este razonamiento, la interfase madre/producto (*plano de hábito*) debe ser un plano que no resulte deformado ni rotado durante la transición [79]. A este plano se le acostumbra a llamar *plano invariante*. Las deformaciones que mantienen un plano invariante se llaman *deformaciones de plano invariante*. El crecimiento de la fase producto crea deformaciones en su entorno y, como consecuencia, esfuerzos internos.

Las características generales de los *materiales martensíticos* (definidos como aquellos que presentan una TM) son compartidas por los *materiales ferroelásticos*. La diferencia principal entre los materiales martensíticos genéricos y los ferroelásticos es que la deformación de la red es más pequeña en los últimos. Además, el carácter de primer orden de la TM acostumbra a ser más acusado que el de las transiciones ferroelásticas. Sin embargo, existe un tipo de materiales martensíticos que presentan una TM cuyo carácter de primer orden no es muy importante y que involucran deformaciones suficientemente pequeñas como para poderlas considerar ferroelásticas. Algunos autores [80] se han referido a estos materiales como martensitas ferroelásticas. Como veremos con más detalle en la sección § 1.5.3, muchas de estas aleaciones presentan propiedades interesantes como la memoria de forma y, debido a esto, habitualmente se llaman “aleaciones con memoria de forma”.

Los materiales ferroelásticos se engloban dentro de los *materiales ferroicos* (materiales ferromagnéticos, ferroeléctricos, ferroelásticos, etc...) [8]. Algunas características importantes de estos materiales son [8]:

- (i) Interacción de largo alcance relacionada con una propiedad tensorial. La propiedad tensorial propia de los ferroelásticos es el tensor de deformaciones. En los sistemas martensíticos, la deformación provocada en la fase madre por la nucleación de la fase producto es de largo alcance. Según los trabajos más recientes [80–83] en relación con este tema, la interacción de largo alcance es una consecuencia natural de las condiciones de compatibilidad del tensor de deformaciones (introducidas en la sección § A.1.1).
- (ii) Estructura de dominios en la fase ferroica y posibilidad de modificar dicha estructura al aplicar un campo conjugado del parámetro de orden.
- (iii) Las transiciones se pueden inducir tanto por cambio de temperatura como por un campo conjugado del parámetro de orden. La evolución de las propiedades del material sensibles al cambio de fase presenta histéresis. En la TM se observa histéresis y se parametriza por las temperaturas de inicio  $M_s$  y final  $M_f$  de la

**Figura 1.8:** Ciclo de histéresis esquemático en que se definen las temperaturas de inicio ( $M_s$ ) y fin ( $M_f$ ) de la TM por un lado y las de inicio ( $A_s$ ) y fin ( $A_f$ ) de la transición inversa, por otro. Las flechas discontinuas indican el sentido de variación de  $T$ .



transición al enfriar, y las temperaturas de inicio  $A_s$  y final  $A_f$  de la transición inversa al calentar. La Fig. 1.8 muestra estas temperaturas en un ciclo de histéresis esquemático correspondiente a la fracción de martensita  $X$  en función de la temperatura. A diferencia de los ciclos de histéresis en los sistemas ferromagnéticos, los ciclos correspondientes a la TM no son simétricos en general. En las Figs. 7.14 [Capítulo 7] y 8.6 [Capítulo 8] se muestran ciclos de histéresis experimentales de la TM.

### 1.5.2. Microestructura de la fase martensítica

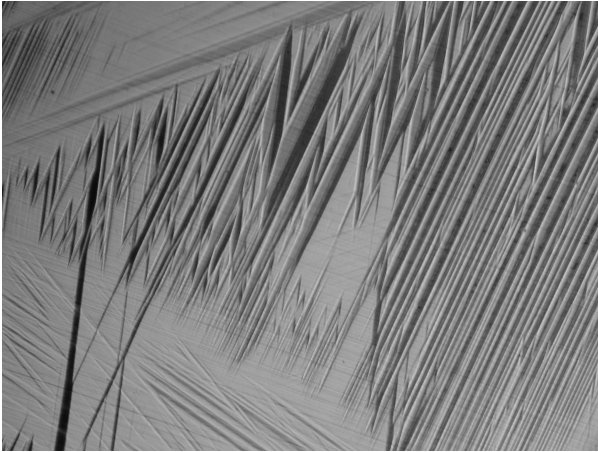
#### TM inducida disminuyendo $T$ sin esfuerzo aplicado

La Fig. 1.9 muestra una micrografía<sup>19</sup> de la superficie de una aleación de Cu-Zn-Al en fase martensítica (TM inducida disminuyendo  $T$  y sin esfuerzo aplicado). Como se puede apreciar, la fase martensítica es estructuralmente inhomogénea a pesar de que, en la fase madre, es un monocristal. Esta es una propiedad general de los materiales martensíticos cuya TM se induce en ausencia de esfuerzo aplicado. Roytburd remarca esta propiedad en la propia definición de la TM que define como “una transición de fase polimórfica en sólidos que consiste en una configuración regular de la red cristalina tal que los átomos no intercambian sus lugares” [84].

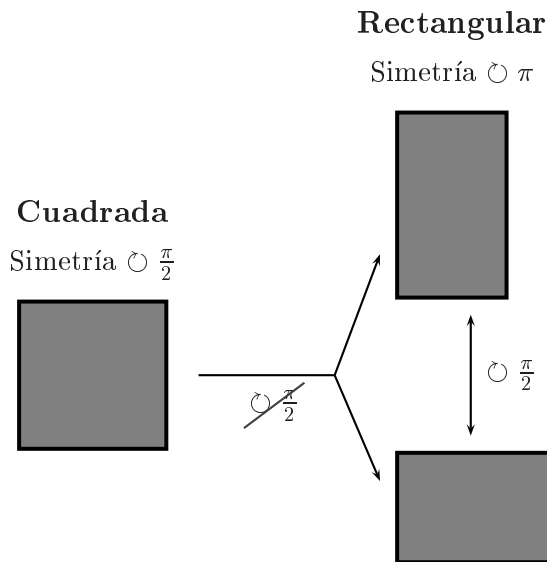
Como hemos visto, el carácter inhomogéneo de la fase martensítica es general de los materiales ferroicos y de todas aquellas transiciones de fase que conllevan una dis-

<sup>19</sup>La micrografía se ha obtenido mediante microscopía óptica con luz polarizada. Los distintos tonos que se observan en la micrografía se deben a las diferencias de relieve propias de las superficies de los materiales que se encuentran en fase martensítica.





**Figura 1.9:** Micrografía correspondiente a la microestructura de la fase martensítica en un monocristal de Cu-Zn-Al. (Micrografía cedida por el Dr. M. Morin).



**Figura 1.10:** Transformación desde una estructura cuadrada a una rectangular. El símbolo  $\odot$  indica un giro del ángulo indicado en torno a un eje perpendicular al papel. El cuadrado es simétrico bajo giros de  $\pi/2$  ( $\odot \pi/2$ ) mientras que los rectángulos no tienen esta simetría (son simétricos bajo giros  $\odot \pi$ ). El paso de un rectángulo a otro se consigue haciendo un giro de  $\pi/2$ , que es la simetría que desaparece en la transformación.

minución de la simetría (existen varias variantes de  $L_f$  compatibles con la estructura de  $H_f$ ). La Fig. 1.10 muestra, como ejemplo, las variantes rectangulares resultantes de una transición estructural desde una estructura cuadrada a una rectangular. En la transición se pierde la simetría que posee el cuadrado de giro de  $\pi/2$  en torno a un eje perpendicular al papel y aparecen dos variantes rectangulares energéticamente equivalentes (en ausencia de esfuerzo externo) y relacionadas entre sí por los giros de ángulos múltiplos de  $\pi/2$  correspondiente a la simetría que desaparece en la transformación.

Las regiones homogéneas del material en fase martensítica en que los átomos se disponen según la orientación de una cierta variante se llaman *dominios*<sup>20</sup> [84–86]. El

<sup>20</sup>Esta terminología es totalmente análoga a la utilizada en materiales ferromagnético, por ejemplo. En este último caso, los dominios ferromagnéticos son las regiones homogéneas en que la magnetización tiene un cierto valor. En muchas referencias dedicadas a la TM se llama variantes a los dominios. Sin embargo, esta nomenclatura no es muy apropiada ya que las variantes tienen una forma determinada

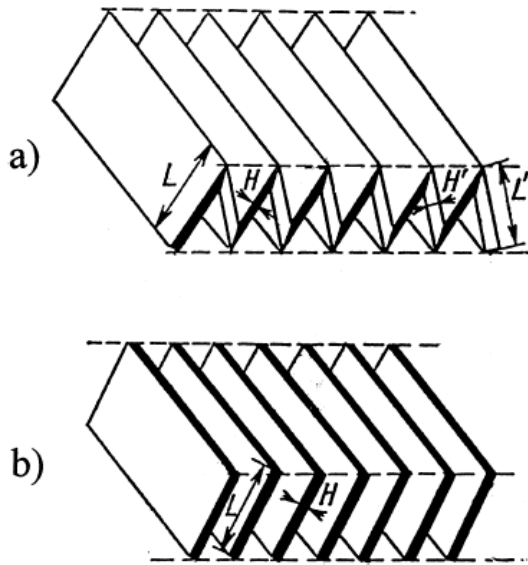
crecimiento de la fase martensítica va acompañado de un aumento en la energía elástica asociada a los esfuerzos internos debidos a la deformación. Esta energía elástica juega el papel de una barrera energética y, en muchos casos, es capaz de detener la transición. Las características de la transición están dictadas por la tendencia natural de los sistemas a conservar su estado de mínima energía. De acuerdo con esto, la configuración de dominios es tal que minimiza la energía elástica asociada al crecimiento de la fase martensítica dentro de la fase madre. La tendencia a disminuir la energía elástica induce a la formación de regiones polidominio en que los diferentes dominios se combinan en grupos autoacomodantes. Una de las configuraciones más frecuentes es la formada por dos tipos de dominio que se autoacomodan según una estructura polidominio maclada (*twinning* en inglés) [84–88]. Esta configuración sencilla se puede entender intuitivamente de la siguiente forma [8]: la formación de un dominio induce un aumento de la energía elástica en su entorno. Cuando el aumento de energía es demasiado grande, el sistema opta por continuar el crecimiento creando otro dominio con los átomos dispuestos siguiendo la orientación de otra variante que contrarresta la energía elástica acumulada con el primero. Las placas de martensita son conjuntos polidominio autoacomodantes que, típicamente, tienen una geometría tal que una de sus dimensiones es mucho menor que el resto. Esta característica se puede apreciar en la Fig. 1.9.

Los conjuntos de placas de martensita también se acomodan de tal manera que la energía elástica asociada es mínima. Además, la configuración debe ser tal que la deformación total sea una deformación de plano invariante. De acuerdo con estas condiciones, la grupos autoacomodantes más comunes son una estructura de placas *macladas* (*twinning*) o una estructura *cizallada* (*gliding*) [84, 86]. El sistema “elige” un mecanismo u otro en función de la estructura de baja temperatura.

Es preciso tener en cuenta que las estructuras mencionadas corresponden a casos ideales y, en general, tanto el posible desorden (dislocaciones, etc...) presente en el material como la propia geometría de la muestra influyen en los detalles de la microestructura.

### TM inducida por esfuerzo

La aplicación de un esfuerzo externo en la fase austenita induce la TM pero, en este caso, no todas las variantes son energéticamente equivalentes sino que hay alguna (rectangular en el ejemplo de la Fig. 1.10) y los dominios pueden tener formas distintas a las de las variantes.



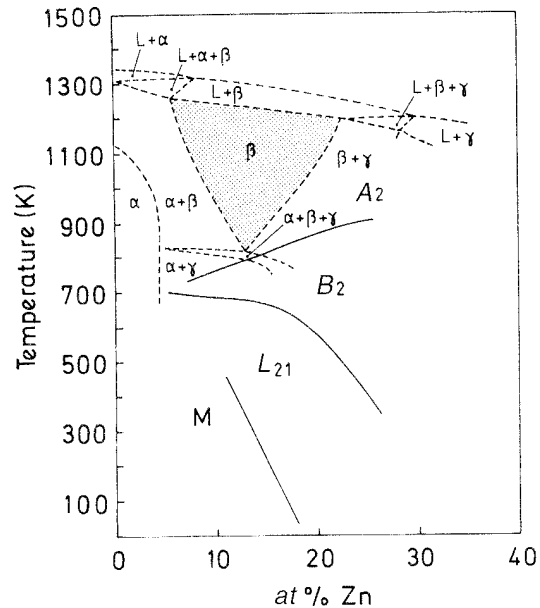
**Figura 1.11:** Grupos autoacomodantes de placas de martensita. (a) Estructura maclada. (b) Estructura cizallada. Figura extraída de la Ref. 86.

favorecida por el esfuerzo. Esto hace que la fase martensítica esté formada mayoritariamente por dominios de la variante más favorable. Si una vez en fase martensítica se continúa aplicando esfuerzo, los dominios cuya variante es favorable al esfuerzo aumentan y disminuyen aquellos cuya variante no es favorable. De esta forma, para esfuerzos suficientemente grandes, se puede obtener una fase martensítica con un único dominio en que los átomos se configuran según la variante que favorece el esfuerzo.

### 1.5.3. Aleaciones con memoria de forma

La TM se ha observado en una amplia variedad de sólidos entre los que se encuentran algunos sistemas orgánicos, algunos metales comunes y aleaciones. De entre todos estos sistemas, los materiales con memoria de forma se definen [89] como aquellos metales y aleaciones metálicas con estructura bcc que presentan una TM con un carácter de primer orden claro y una correspondencia reversible entre la estructura bcc y la estructura de la fase producto. Muchas de las aleaciones con memoria de forma son materiales del tipo Hume-Rothery cuya base es un metal noble (Cu, Ag y Au) que forma la aleación con elementos de valencia sp. En particular, en esta tesis se estudian varias aleaciones de base Cu. La estabilidad de fases de estas aleaciones está dominada principalmente por el número medio de electrones de conducción por átomo ( $e/a$ ) y, debido a esto, el diagrama de fases de todos estos sistemas es muy similar independientemente de los elementos particulares que formen la aleación. La Fig. 1.12 muestra el diagrama de fases de equilibrio y metaestables de la aleación con memoria de forma Cu-Zn-Al. La estructura bcc se llama fase  $\beta$  y es estable a altas temperaturas (zona

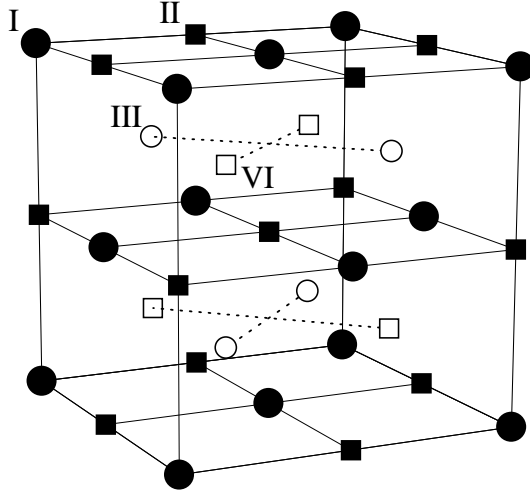
**Figura 1.12:** Diagrama de fases del Cu-Zn-Al para una fracción atómica de Al (17%) fijada. Todas las líneas discontinuas corresponden a transiciones de fase en equilibrio. Las transiciones de fase metaestables (orden-desorden y TM) se señalan con líneas continuas.  $A_2$ ,  $B_2$  y  $L_{21}$  denotan las estructuras  $\beta$  metaestables con distinto grado de orden. Diagrama extraído de la Ref. 89.



sombreada). El intervalo de composiciones en que la fase  $\beta$  es estable disminuye al disminuir la temperatura y, en muchos casos, los límites de esta región se encuentran en un punto que se llama *punto eutéctico*. Para temperaturas menores que la de este punto, la fase  $\beta$  es inestable. A temperaturas altas el sistema está configuracionalmente desordenado ( $A_2$ ) [Fig. 1.13]. Al enfriar lentamente el material desde la zona de la fase  $\beta$  estable, la estructura bcc se transforma en una mezcla de las fases de equilibrio  $\alpha$  (estructura fcc) y  $\gamma$  (estructura tipo  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ). En cambio, si el enfriamiento se hace suficientemente rápido, la fase  $\beta$  se puede retener por debajo de su región estable como una fase metaestable configuracionalmente ordenada [90]. El orden de esta fase suele ser a primeros vecinos ( $B_2$ ) o bien a segundos ( $L_{21}$  o  $DO_3$ ), tal y como se indica en el Fig. 1.13. La TM se produce gracias a que la fase  $\beta$  retenida es metaestable ya que, como se puede apreciar en el diagrama de fases de la Fig. 1.12, la mezcla de fases de equilibrio  $\alpha + \gamma$  es estable en toda la región de temperaturas en que ocurre la TM. De acuerdo con este razonamiento, la fase martensítica es metaestable. Sin embargo, tanto la fase  $\beta$  metaestable como la martensítica están configuracionalmente ordenadas<sup>21</sup> y esto reduce considerablemente las posibilidades de que precipiten las fases de equilibrio. Los diagramas de fases de las aleaciones con base Ni (por ejemplo Ni-Al o Ni-Ti) no son muy distintos de los descritos y, de hecho, este tipo de aleaciones también presentan una TM y memoria de forma [91].

La fase martensítica en las aleaciones con memoria de forma tiene una estructura

<sup>21</sup>Debido a que la TM no involucra difusión de átomos, la fase martensítica hereda la ordenación de la fase  $\beta$  metaestable.

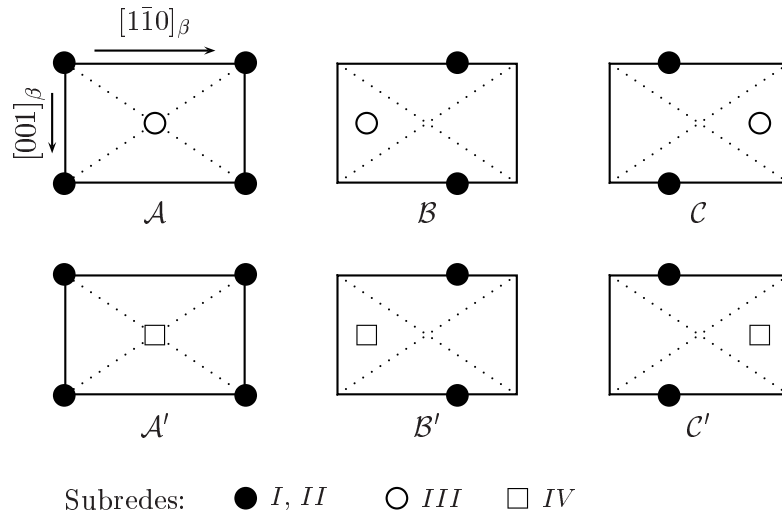


**Figura 1.13:** Estructura bcc con cuatro subredes denotadas como  $\omega = I, II, III$  y  $IV$ . Definimos  $p_j^\omega$  como la probabilidad de ocupación del átomo  $j$  en la subred  $\omega$ . Las estructuras  $A2$ ,  $B2$ ,  $L2_1$  y  $DO_3$  se definen de la siguiente forma:  $A2$  (grupo  $Im\bar{3}m$ ) si  $p_j^I = p_j^{II} = p_j^{III} = p_j^{IV}$ ,  $\forall j$ ;  $B2$  (grupo  $Pm\bar{3}m$ ) si  $p_j^I = p_j^{II} \neq p_j^{III} = p_j^{IV}$ ,  $\forall j$ ;  $DO_3$  (grupo  $Fm\bar{3}m$ ) si  $p_j^I = p_j^{II} = p_j^{III} \neq p_j^{IV}$ ,  $\forall j$  y  $L2_1$  (grupo  $Fm\bar{3}m$ ) si  $p_j^{IV} \neq p_j^I = p_j^{II} \neq p_j^{III} \neq p_j^{IV}$ ,  $\forall j$ .

compacta. La transición desde la fase bcc ordenada hacia la estructura compacta se puede describir como la aplicación combinada de varias cizallas a la estructura bcc [92]. Experimentalmente es conocido [89] que los fonones que se propagan a lo largo de la dirección  $[110]$  con polarización  $[1\bar{1}0]$  (rama fonónica  $TA_2$ ) tienen energías atípicamente bajas y que la constante elástica  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$  (notación de Voigt [§ A.3.1]) asociada a estos modos de vibración también presenta valores pequeños en comparación con el resto de constantes elásticas. Tanto la energía de los fonones de la rama  $TA_2$  como  $C'$  disminuyen cuando  $T$  se aproxima a la temperatura de transición<sup>22</sup>. Sin embargo, ambas magnitudes son finitas en la temperatura de transición, cosa que está asociada con el carácter de primer orden de la TM<sup>23</sup> [78]. Estos resultados indican que la estructura bcc tiene una estabilidad dinámica débil frente a deformaciones de los planos  $\{110\}$  a lo largo de la dirección  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Así pues, el mecanismo de transición debe involucrar una combinación de cizallas homogéneas y una cizalla inhomogénea asociada al modo de vibración anómalo correspondiente a la rama transversal  $TA_2$ . Esta deformación inhomogénea es necesaria para que exista un plano invariante [78, 94]. De acuerdo con el comportamiento vibracional descrito, Ahlers propuso [94, 95] un mecanismo de transición que consiste en la ocurrencia simultánea de (i) una cizalla de larga longitud de onda y baja energía de los planos  $(110)$  de la fase bcc en la dirección  $[1\bar{1}0]$  y (ii) una cizalla inhomogénea (*shuffle*) de los planos  $(011)$ . El periodo de la de-

<sup>22</sup>La TM presenta ciertos efectos precursores a pesar de que esta fenomenología se ha asociado tradicionalmente a las transiciones continuas. Los precursores de la TM aparecen de distintas formas dependiendo del sistema en cuestión [89,93]. La suavización de un cierto modo fonónico es un ejemplo típico de efecto precursor.

<sup>23</sup>En las transiciones estructurales continuas la frecuencia del fonón correspondiente a la inestabilidad de la transición se anula en la temperatura de transición [78].



**Figura 1.14:** Capas atómicas de las estructuras compactas producidas a partir de una red con orden  $L2_1$ . Las distintas formas esquemáticas de los átomos corresponden a las subredes definidas en la Fig. 1.13. En la ordenación  $L2_1$  las subredes *I* y *II* tienen la misma probabilidad de ocupación y se indican con el mismo símbolo.

formación inhomogénea está relacionado con el número de ondas  $q$  correspondiente al mínimo de la rama de fonones  $TA_2$ . Este mecanismo da lugar a las secuencias de apilamiento típicas de planos compactos con plano basal derivado de los planos  $\{110\}$  de la fase  $\beta$ . Existen otros mecanismos de transición en la literatura cristalográficamente apropiados (ver el artículo de revisión [89]), sin embargo, el propuesto por Ahlers es el más favorable energéticamente.

En las aleaciones en que la base son metales nobles, se observan diversas estructuras compactas con distintas secuencias de apilamiento en la fase martensítica. En el caso de que la ordenación de la fase  $\beta$  metaestable sea  $L2_1$  (subred *I* y *II* ocupacionalmente equivalentes [Fig. 1.13]), las estructuras compactas se consiguen apilando de forma alternada las capas de átomos  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{A}'$ ,  $\mathcal{B}$ ,  $\mathcal{B}'$ ,  $\mathcal{C}$  y  $\mathcal{C}'$  que se indican esquemáticamente en la Fig. 1.14. Si el orden de la fase  $\beta$  es  $DO_3$ , la subred *III* tiene la misma probabilidad de ocupación que las subredes *I* y *II*, de tal manera que todos los átomos de las capas  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  y  $\mathcal{C}$  son configuracionalmente equivalentes. Si la fase  $\beta$  tiene una ordenación  $B2$ , en términos de las probabilidades de ocupación  $p_j^\omega$  definidas en la Fig. 1.13,  $p_j^I = p_j^{II} \neq p_j^{III} = p_j^{IV} \forall j$ , y esto implica que  $\mathcal{A} \equiv \mathcal{A}'$ ,  $\mathcal{B} \equiv \mathcal{B}'$  y  $\mathcal{C} \equiv \mathcal{C}'$  y, por tanto, sólo hay tres capas de apilamiento distintas. Algunos ejemplos de estructuras compactas que se obtienen a partir de una fase  $\beta$  con orden  $B2$  son la estructura 9R o la 2H (notación de Ramsdell) [79]. La estructura 9R (monoclínica, grupo  $P2/m$ ) corresponde a una secuencia de apilamiento  $ABABCBCAC$  con una modulación correspondiente a un

fonón con número de ondas  $q = \frac{2}{3}q_{ZB}$ , donde  $q_{ZB}$  es el número de ondas de la zona de Brillouin de la fase  $\beta$  en la dirección [110]. La estructura 2H (ortorrómbica, grupo  $Pmmn$ ), también llamada  $\gamma'$ , se forma con una secuencia de apilamiento  $\mathcal{AB}$  y una modulación asociada a un fonón con  $q = q_{ZB}$ . En el caso de que la estructura de la fase  $\beta$  tenga una ordenación  $DO_3$  o  $L2_1$ , la estructura 9R pasa a ser una estructura 18R o  $\beta'$  (monoclínica, grupo  $P2/m$ ) formada por 18 planos de apilamiento con secuencia  $\mathcal{AB'AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'}$ .

Las aleaciones de base Cu transforman a la estructura 9R(o 18R) si  $e/a \leq (e/a)_{eu}$  y a la estructura 2H si  $e/a \geq (e/a)_{eu}$  [96], donde  $(e/a)_{eu}$  es el número medio de electrones de conducción por átomo correspondiente al punto eutéctico en el diagrama de fases de equilibrio.

Las aleaciones de base Ni presentan también otras periodicidades en la fase martensítica como, por ejemplo, estructuras de apilamiento 5R o 7R [89].

**Efecto de memoria de forma.** Las aleaciones con memoria de forma deben su nombre al efecto de memoria de forma que presentan y que las hace interesantes desde un punto de vista tecnológico. El efecto de memoria de forma consiste en que si un material de este tipo se deforma en fase martensítica (sin llegar a formar dislocaciones), al calentar y provocar la transición inversa, se recupera la forma original. Este efecto está ligado a la estructura polidominio de la fase martensítica inducida disminuyendo la temperatura [97,98]. Al aplicar un esfuerzo al material en fase martensítica, crecen los dominios de la variante favorable al campo y, al dejar de aplicar el esfuerzo, queda una deformación remanente en que predomina la variante que ha favorecido la aplicación del esfuerzo. Al calentar por encima de  $A_f$  en ausencia de esfuerzo, la única posibilidad de los distintos dominios, sean de la variante que sean, es volver a la fase  $\beta$ , de manera que se recupera la forma original de la fase madre.

#### 1.5.4. Cinética de la TM

##### Aleaciones con memoria de forma. TM atérmica

La TM en las aleaciones con memoria de forma tiene un carácter termoelástico [79,86,99]. Esto significa que, para cualquier temperatura y esfuerzo aplicado en el intervalo de temperaturas al que se extiende la transición, se establece un estado de *equilibrio termoelástico*. Esta condición de equilibrio se define por un balance local de las fuerzas que actúan sobre las interfases que separan la fase producto de la fase madre. En la transición austenita  $\rightarrow$  martensita, el equilibrio se establece entre la

diferencia de energía libre de las fases que favorece la transición y el aumento de energía elástica que inhibe la transición. La transición inversa es favorecida tanto por la energía elástica almacenada en la transición directa como por la diferencia de energía libre de las dos fases. En el caso ideal en que la transición ocurriera en condiciones de equilibrio termoelástico total, la histéresis sería nula. Sin embargo, esto no es así en general debido a que existen ciertos mecanismos de disipación que provocan irreversibilidad. De cualquier forma, la histéresis en las aleaciones con memoria de forma es pequeña. La disipación se asocia básicamente a dos mecanismos: (i) relajación de la energía elástica asociada a la acomodación del cambio de forma (la coherencia de la interfase austenita/martensita se pierde y esto conlleva una deformación plástica) y (ii) interacción entre los distintos dominios que forman la fase martensítica. El grado de histéresis depende de la estructura cristalográfica de la fase martensítica, siendo mayor en los sistemas con una estructura martensítica 2H que en los que presentan una estructura 18R o 9R (ver, por ejemplo, la Fig. 7.14). Esto está asociado a la acomodación de las placas de martensita en cada caso: macladas en la estructura 2H y cizalladas en la 18R [78].

Las transiciones termoelásticas se consideran *atérmicas*, lo que quiere decir que no ocurren si se mantiene la temperatura constante [38], sea cual sea la proximidad de  $T$  a la temperatura de transición  $M_s$ . Esto implica que la fracción  $X$  de material transformada es solamente función de la temperatura [100]:  $X = X(T)$ . En estas transiciones, la temperatura actúa como parámetro de control externo que determina la diferencia de energía libre entre las fases de alta y baja temperatura.

**Avalanchas en la TM.** Como ya se ha comentado en la sección § 1.4, la TM en sistemas atérmicos ocurre por un mecanismo de avalanchas que conectan estados metaestables separados por barreras de energía altas. En estos estados se satisface la condición de equilibrio termoelástico. El final de las avalanchas en la TM es debido principalmente a dos efectos: (i) anclaje de las interfases por el desorden y (ii) tendencia inhibidora del crecimiento de la fase martensítica asociada a los esfuerzos internos que se generan durante la transición. En cada paso de la transición se almacena energía elástica en el sistema y, al mismo tiempo, también se desprende cierta energía correspondiente a la suma del calor latente más contribuciones irreversibles. Por esta razón, la temperatura del sistema se debe disminuir tras cada avalancha para que la transición continúe.



**Emisión acústica.** Durante las avalanchas, la energía irreversible se desprende (al menos parcialmente) en forma de ondas elásticas transitorias (*emisión acústica*, descrita en el capítulo 6). Según Clapp [77], la emisión acústica es esencial para distinguir experimentalmente una TM de otras transiciones estructurales y, de acuerdo con esto, sugiere la siguiente definición para la TM (traducción de la Ref. 77): “Una transformación martensítica involucra un movimiento cooperativo de un conjunto de átomos a través de una interfase causando un cambio de forma y sonido”. Las ondas acústicas que se generan en la transición contienen información del mecanismo asociado con el cambio estructural que las genera. Los experimentos demuestran que la radiación acústica corresponde principalmente al mecanismo de la TM basado en cizallas de los planos  $\{110\}$  a lo largo de la dirección  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  [§ 1.5.3] pero, además, contiene un pequeño efecto asociado al cambio de volumen de la transición [101]. Por otro lado, como hemos visto en § 1.4, el análisis estadístico de las señales de emisión acústica demuestra que las magnitudes que las caracterizan se distribuyen según una ley de potencias. Recientemente, Ananthakrishna *et al.* [102–104], han propuesto un modelo tipo Ginzburg-Landau bidimensional que permite reproducir algunas de las características más relevantes de la EA en la TM (en la sección § 8.4.3 se describen con más detalle las características fundamentales de este modelo).

### Transiciones martensíticas térmicamente activadas

A pesar de que la dinámica atérmica se considera característica de la TM termoelástica, también es conocida desde hace tiempo la existencia de ciertas aleaciones que presentan TM en condiciones isotérmicas [79]. Este comportamiento fue observado por primera vez por Kurdjumov y Maksimova entre los años 1947 y 1951 [79, 86] en aleaciones no termoelásticas de Fe-Mn-Cu, Fe-Ni-Mn y Fe-Mn-C. Desde entonces, las aleaciones de Fe-Ni-Mn han sido las más utilizadas para estudiar las propiedades de la TM isotérmica [105, 106]. La TM en estas aleaciones tiene un carácter más explosivo que en la termoelásticas y presenta una gran histéresis (hasta 400 K) que depende del ritmo de variación de la temperatura [79]. En un diagrama TTT<sup>24</sup>, la temperatura de transición de este tipo de aleaciones en condiciones isotérmicas en función del *tiempo de incubación*<sup>25</sup> presenta una forma de  $C$  [79]. En cambio, tradicionalmente se ha considerado que las transiciones atérmicas se caracterizan por una temperatura de inicio

<sup>24</sup>En un diagrama TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación) se representa el tiempo necesario para que transforme una determinada fracción de material en función de la temperatura [79, 107].

<sup>25</sup>El tiempo de incubación en las transiciones de fase de primer orden se define como el tiempo que transcurre en condiciones isotérmicas hasta que transforma una cierta fracción del sistema.

de la transición  $M_s$  unívocamente definida (no depende del ritmo de enfriamiento). A partir de la observación de transiciones en condiciones isotérmicas, las transiciones martensíticas se clasificaron en dos grupos atendiendo a su cinética [79, 84, 100]: transiciones *atérmicas* o *isotérmicas*. Las transiciones isotérmicas son las que encajan mejor dentro del marco general de las transiciones de primer orden en que las fluctuaciones térmicas se consideran importantes. A diferencia de las transiciones atérmicas, la fracción transformada  $X$  en las transiciones isotérmicas depende de  $T$  y también del tiempo  $t$  [100]. La clasificación entre los dos tipos de TM se consideraba bien establecida hasta hace algunos años. Sin embargo, algunos experimentos más recientes han demostrado que algunos sistemas, considerados tradicionalmente como atérmicos, presentan transición en condiciones isotérmicas. Por ejemplo, se ha observado TM isotérmica en Li [108], en Na metálico [109], en In-Tl [110], en Fe-Ni [111–113] en Cu-Al-Ni [113, 114] y en Ni-Al [115]. En 1993, Kakeshita *et al.* [116, 117] presentaron un estudio de una aleación de Fe-Ni-Mn que presenta una TM atérmica. Los autores comparan el comportamiento atérmico de esta muestra con el de otra aleación de Fe-Ni-Mn (con composición distinta) en que sí se observa una TM isotérmica. En este mismo trabajo, los autores estudian el efecto que tiene la aplicación de un campo magnético sobre la cinética de la TM y concluyen que el carácter isotérmico pasa a ser atérmico por la acción del campo magnético. Estas observaciones llevan a los autores a cuestionar si la naturaleza de las transiciones atérmicas es intrínsecamente distinta de las isotérmicas o no y, en base a dicha cuestión, proponen un modelo fenomenológico [117] para describir el inicio de la TM que se basa fundamentalmente en tres hipótesis (no muy distintas de las hechas en otros modelos de nucleación clásica [15]):

- (i) Existe una barrera de energía  $\Delta\mathcal{F}$  entre la fase austenita y la fase martensita que representa la energía suplementaria necesaria para inducir la transformación a una temperatura superior a  $M_s$ . En términos de esta barrera de energía, la energía  $\delta$  necesaria para que se inicie la transición se puede escribir como  $\delta = \Delta\mathcal{F} + (\mathcal{F}_{aust}(T) - \mathcal{F}_{mart}(T))$ , de tal manera que,  $\delta = (\mathcal{F}_{aust}(M_s) - \mathcal{F}_{mart}(M_s))$  en las transiciones atérmicas. Esta última condición define la temperatura de inicio de la TM en condiciones atérmicas como aquella en que la fase austenita llega al límite de metaestabilidad, cosa que concuerda con la idea del límite atérmico [§ 1.3.1]. Los autores consideran que  $\delta$  es independiente de la temperatura, cosa que no es cierta en general en términos de energías de Landau<sup>26</sup>.

- (ii) La probabilidad  $P_{at}$  de que un átomo supere la barrera  $\Delta\mathcal{F}$  viene dada por la ley

---

<sup>26</sup>Por ejemplo, en el modelo de deformación-fonón que se introducirá en la sección § 1.5.5, el

de Boltzmann ( $P_{at} = P_0 \exp(-\Delta\mathcal{F}/(k_B T))$ ).

- (iii) La TM se inicia (aunque sea  $\Delta\mathcal{F} \neq 0$ ) cuando un determinado número de partículas forman un *cluster* suficientemente grande.

Con estas tres hipótesis, obtienen una probabilidad  $P$  aproximada de inicio de la transición en condiciones isotérmicas tal que

$$P = A \exp(-m^* \Delta\mathcal{F}/k_B T) \cdot \exp(-B \exp(-\Delta\mathcal{F}/k_B T)), \quad (1.18)$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $m^*$  (número de partículas en un *cluster* que resulta suficiente para el inicio de la TM) son parámetros que se suponen independientes de la temperatura. El tiempo de incubación en este modelo viene dado por  $P^{-1}$ . Los autores ajustan dicho tiempo a los resultados experimentales y obtienen, por ejemplo, que el tamaño necesario para que un *cluster* induzca la TM es del orden de  $2\text{nm}^3$  [113] para todas las aleaciones estudiadas en sus trabajos (Fe-Ni, Cu-Al-Ni, Fe-Ni-Mn). Basándose en este modelo, Kakeshita *et al.* explicaron el efecto en la cinética de la TM de la aplicación de un campo magnético estático (reduce el carácter isotérmico) y predijeron que la aplicación de una presión hidrostática reduce el tiempo de incubación y, como consecuencia, aumenta el carácter isotérmico de la TM. Esta última predicción ha sido demostrada experimentalmente por Kakeshita *et al.* en aleaciones de Fe-Ni-Mn [113, 118, 119], de Fe-Ni [112, 120] y de Fe-Ni-Co-Ti [121].

Recientemente, Otsuka *et al.* [122] han propuesto que la nucleación isotérmica de la transición TM observada en sistemas que tradicionalmente se habían considerado atérmicos (aleaciones con memoria de forma) no tienen su origen en el efecto de las fluctuaciones térmicas en la nucleación de la TM sino que está asociado a la difusión de átomos o defectos puntuales. Los autores se basan en sus experimentos en condiciones isotérmicas en una aleación de Ni-Ti cuyos efectos difusivos en torno a  $M_s$  son muy pequeños [91] y que, además, se caracteriza por una zona metaestable suficientemente grande (se extiende unos 15 K) como para poder observar nucleación isotérmica. En estos experimentos no se observa TM isotérmica aún manteniendo  $T$  a 1.6 K por encima de<sup>27</sup>  $M_s$  durante 21 días. A partir de este resultado, los autores proponen que si se consigue evitar los procesos de difusión de átomos y de defectos, entonces

parámetro correspondiente a  $\delta$  es:

$$\delta = \frac{4\mathcal{F}_r}{27} (9\alpha - 8), \quad (1.17)$$

donde  $\alpha$  es el parámetro motriz reducido proporcional a la temperatura definido en la Ec. (1.24).

<sup>27</sup>En este trabajo, los autores obtienen  $M_s$  a partir de un enfriamiento continuo.

no se observa la TM en condiciones isotérmicas en las aleaciones cuya TM se ha considerado tradicionalmente como atérmica. Para asegurar que los efectos de difusión son despreciables, los autores proponen hacer un tratamiento térmico consistente en un enfriamiento lento tras un recocido de  $\sim 1$  h a una temperatura que, en el caso del Ni-Ti, es de 1273 K.

### 1.5.5. Modelización de la TM con teorías de Landau

La TM es de primer orden y, en principio, la teoría de Landau está formulada para transiciones continuas ya que el desarrollo de la energía libre hasta un orden finito en el parámetro de orden  $\phi$  se hace bajo la hipótesis de que  $\phi$  se anula en el punto de transición y cambia de forma continua. Sin embargo, la teoría de Landau se aplica también a transiciones de fase de primer orden que involucran una disminución de las simetrías del problema y que se caracterizan por una discontinuidad pequeña de  $\phi$  en el punto de transición. Este es el caso de las transiciones de fase en materiales ferroicos [8] y de la TM en las aleaciones con memoria de forma. Los trabajos pioneros de aplicación de las teorías tipo Ginzburg-Landau a la TM se deben a Falk [123, 124]. Estas teorías consideran un desarrollo hasta sexto orden de la energía libre de Landau en términos de la magnitud de la deformación homogénea asociada a la TM que actúa como parámetro de orden en este caso. Estos son modelos estáticos y, por tanto, no permiten reproducir la formación de la microestructura de la TM. Tras los trabajos de Falk, se han considerado desarrollos más rigurosos de la energía libre de Landau en términos de todas las componentes del tensor de deformaciones tanto para transiciones en sistemas bidimensionales [125] como tridimensionales [7, 126] teniendo en cuenta las simetrías de las fases entre las que tiene lugar la transición. Además, algunos autores [80–82, 87, 102–104, 125–127] han estudiado este tipo de modelos desde un punto de vista dinámico, cosa que permite describir la evolución de la microestructura de la fase martensítica.

A parte de los modelos que consideran que el parámetro de orden se basa en el tensor de deformaciones homogéneas, existen otros modelos que consideran que el parámetro de orden al que está ligada la TM es la amplitud del fonón correspondiente al mínimo de la rama  $TA_2$ . Este es el *modelo de deformación-fonón* que pasamos a describir con cierto detalle a continuación porque se utiliza más adelante en los capítulos 3 y 7.

### Modelo deformación-fonón

Lindgård y Mouritsen [128] atribuyen el carácter de primer orden de la TM al acoplamiento anarmónico entre la deformación inhomogénea asociada a la disminución de la energía  $\hbar\omega^2$  de un cierto modo fonónico y la deformación homogénea. En base a este razonamiento, estos autores proponen un modelo de Landau simple (modelo de deformación-fonón) que contiene las características físicas más significativas de la TM considerando la amplitud  $A$  del fonón como el parámetro de orden primario y la magnitud de la deformación homogénea  $u$  como el parámetro de orden secundario.

Los argumentos de simetría correspondientes a una transición estructural bcc  $\rightarrow$  hcp indican que el desarrollo mínimo de la energía de Landau que describe la transición es (escrita de la forma propuesta en la Ref. 129):

$$\mathcal{F}_{df}(A, u) = \frac{1}{2}m^*\omega^2 A^2 + \frac{1}{4}bA^4 + \frac{1}{6}cA^6 + \frac{1}{2}C'u^2 - \kappa uA^2, \quad (1.19)$$

donde  $m^*\omega^2 \simeq a(T - T_L)$ . La temperatura  $T_L$  corresponde al límite de metaestabilidad de la fase no deformada ( $A = 0, u = 0$ ). La constante elástica  $C'$  está asociada con la deformación  $u$ . El parámetro  $\kappa$  acopla anarmónicamente la deformación homogénea y la modulación. Los parámetros  $b$  y  $c$  se definen positivos y se supone que no presentan dependencias muy importantes con la temperatura. Teniendo en cuenta que  $u$  se considera el parámetro de orden secundario<sup>28</sup>, se puede hacer la aproximación de que el valor de  $u$  en el que se encuentra el sistema corresponde a un mínimo de  $\mathcal{F}_{df}$  con respecto a  $u$ . Minimizando pues  $\mathcal{F}_{df}$  con respecto de  $u$  llegamos a un modelo  $\phi^6$  en términos de  $A$ :

$$\mathcal{F}(A) = \frac{1}{2}m^*\omega^2 A^2 + \frac{1}{4}\tilde{b}A^4 + \frac{1}{6}cA^6, \quad (1.20)$$

donde  $\tilde{b} \equiv b - 2\kappa^2/C'$ . Para que la transición de primer orden pueda ocurrir,  $\tilde{b}$  debe ser negativo, cosa que es posible en los materiales martensíticos gracias a que  $C'$  es baja y, además, disminuye al disminuir la temperatura. A diferencia de las transiciones estructurales de segundo orden, este tipo de transición tiene lugar para valores finitos de  $\omega^2$  y  $C'$ . De acuerdo con la energía  $\mathcal{F}(A)$ , la transición en equilibrio tiene lugar entre la fase  $A = 0$  y una fase degenerada (dos variantes) con amplitudes  $\pm A_0$ , donde

$$A_0 = \sqrt{\frac{3\tilde{b}}{4c}}. \quad (1.21)$$

---

<sup>28</sup>Los parámetros de orden secundarios contribuyen a la energía libre pero no influyen de forma directa en los cambios de simetría de la transición.

Siguiendo el procedimiento que se propone en la Ref. 129, expresamos  $\mathcal{F}$  en función del parámetro de orden reducido  $a \equiv A/A_0$  y esto nos permite definir una energía adimensional  $f(a)$  como

$$f(a) = \frac{\mathcal{F}(aA_0)}{\mathcal{F}_r} = \alpha a^2 - 2a^4 + a^6, \quad (1.22)$$

donde  $\mathcal{F}_r$  es una energía que se define como

$$\mathcal{F}_r = \frac{-9\tilde{b}^3}{128c^2} \quad (1.23)$$

y  $\alpha$  es un parámetro proporcional a la temperatura que definimos como:

$$\alpha = \frac{16m^*\omega^2c}{3\tilde{b}^2}. \quad (1.24)$$

En este modelo, el decrecimiento de  $C'$  y  $\omega^2$  al disminuir la temperatura viene parametrizado por un decrecimiento de  $\alpha$  al disminuir  $T$ . Desde este punto de vista, el parámetro  $\alpha$  se debe considerar como un parámetro efectivo relacionado con los valores renormalizados de  $C'$  y  $\omega$  en relación con la teoría de modo blando propuesta por Guénin y Clapp [130].

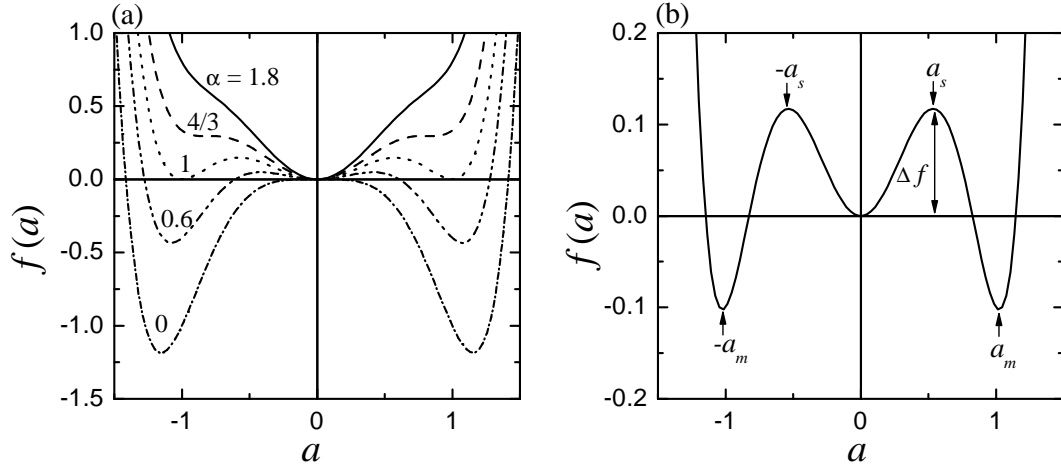
La Fig. 1.15 muestra  $f$  en función de  $a$  para varios valores de  $\alpha$ . La condición  $\partial f/\partial a = 0$  nos da las siguientes soluciones para  $a$  en función del parámetro de control reducido  $\alpha$  (suponiendo que  $\tilde{b} < 0$ ):

1.  $\alpha > 4/3$ : sólo existe un extremo que corresponde al mínimo de la fase de alta temperatura ( $A = a = 0$ ) que es la única estable.
2.  $1 < \alpha < 4/3$ : Existe un mínimo estable en  $A = 0$  y dos mínimos con mayor energía situados de forma simétrica con respecto al cero con amplitudes  $\pm a_m$ :

$$a_m = \left[ \frac{1}{3} (2 + (4 - 3\alpha)^{1/2}) \right]^{1/2}. \quad (1.25)$$

Estos mínimos corresponden a los estados metaestables de la fase producto que tiene dos variantes compatibles con la simetría de la fase madre.

3.  $\alpha = 1$ : existen tres mínimos ( $a = 0$  y  $\pm a_0 = \pm 1$ ) con la misma energía. Esta es la situación de transición en equilibrio.
4.  $0 < \alpha < 1$ : la fase no deformada ( $a = 0$ ) es metaestable mientras que la fase deformada ( $a = \pm a_m$ ) es estable.



**Figura 1.15:** (a) Energía adimensional de Landau [Ec. (1.22)] en función de  $a$  para varios valores de  $\alpha$ . (b) Energía libre para un valor de  $\alpha$  en la zona metaestable donde se indica la altura de la barrera  $\Delta f(\alpha)$  y su posición  $a_s$ .

5.  $\alpha \leq 0$ : el extremo en  $a = 0$  es un máximo y, por tanto, la fase madre es dinámicamente inestable. En cambio, los mínimos en  $\pm a_m$  correspondientes a la fase deformada son estables.

Las barreras de energía que separan la fase  $a = 0$  de las variantes  $\pm a_m$  en la zona en que alguna de las fases es metaestable ( $0 < \alpha < 4/3$ ) están situadas simétricamente en  $a = \pm a_s(\alpha)$ , donde

$$a_s(\alpha) = \left[ \frac{1}{3} (2 - (4 - 3\alpha)^{1/2}) \right]^{1/2} \quad (1.26)$$

y su altura es:

$$\Delta f(\alpha) = \frac{2}{27} [9\alpha + (4 - \alpha)^{3/2} - 8]. \quad (1.27)$$

La altura de la barrera se anula en  $\alpha = 0$  que es el límite de metaestabilidad de la fase madre. Tanto  $a_s$  como  $\Delta f$  se indican en la Fig. 1.15(b).

La validez de este modelo ha sido analizada experimentalmente por Planes *et al.* [131] en la TM de diferentes aleaciones de base Cu. El acuerdo entre el modelo y los experimentos es bastante buena a pesar de la sencillez del modelo.

Por otro lado, las ideas del modelo descrito se han ampliado para describir las transiciones desde una estructura bcc a varias estructuras compactas teniendo en cuenta explícitamente las secuencias de apilamiento [132, 133], cosa que no se tiene en cuenta en la formulación descrita aquí. En la Ref. 89 se presenta una revisión amplia de este tipo de modelos.

