

Parte III

Experimentos

Capítulo 6

Técnicas experimentales

Los capítulos de la tesis que se presentan a partir de este, tienen un carácter experimental. Antes de pasar a describir los resultados, es útil introducir algunos aspectos relativos a las técnicas de medida utilizadas y también describir los sistemas utilizados en este trabajo. En el capítulo se hará especial hincapié en la Emisión Acústica (EA) ya que es ésta la técnica en que se basan principalmente nuestros resultados. Además, para finalizar este capítulo [§ 6.4], se dan algunos detalles relacionados con las materiales que se han estudiado.

6.1. Emisión acústica. Consideraciones generales

La *emisión acústica* [291–293] es el término que se utiliza para referirse a las ondas elásticas transitorias ultrasónicas con frecuencias típicas entre 20 kHz y 10 MHz [292] generadas por el desprendimiento rápido de energía elástica que tiene lugar en el interior de un determinado material. La energía desprendida tiene su origen en microdesplazamientos internos motivados por inestabilidades mecánicas. Algunos mecanismos que dan lugar a tales microdesplazamientos son: creación y crecimiento de fisuras (*cracks*) [294, 295], movimiento de dislocaciones [296, 297] o transiciones de fase. Este último mecanismo se ha mencionado ya en el capítulo 1 en referencia a la transición martensítica.

Además de referirse a las ondas acústicas, el término “emisión acústica” se utiliza también para referirse a la técnica de detección de dichas ondas. A continuación se introducen los aspectos básicos de la detección de la EA.

6.1.1. Detección de la EA

Las ondas elásticas transitorias generadas por los desplazamientos internos se propagan por el material y, una vez llegan a la superficie de dicho material, pueden ser detectadas con un sensor (transductor) que convierte los desplazamientos de la superficie en señales eléctricas. Para conocer la forma original de los desplazamientos en la superficie del material a partir de la señal eléctrica es necesario un proceso de desconvolución de la señal eléctrica del transductor utilizando su función de transferencia. Además, en ocasiones, las señales detectadas a la salida del transductor no corresponden a una única señal incidente sino que también se detectan reflexiones de las señales en las paredes del material o en las interfases internas en el caso de materiales inhomogéneos. Todos estos puntos hacen que, en general, sea difícil obtener la señal asociada a la fuente de EA a partir de la señal eléctrica del transductor. A pesar de esto, existen estudios cuantitativos interesantes de la EA (ver por ejemplo las Refs. [101, 298–301]). Existen varios tipos de transductores [293]: acelerómetros (tienen un rango de frecuencias de trabajo limitado), sensores ópticos/láser (útiles para medir la forma de las ondas acústicas), sensores capacitivos (respuesta en frecuencia muy uniforme, lo que les hace útiles para analizar la forma de las ondas) o transductores magnetostrictivos (apropiados para trabajar a altas temperaturas y en presencia de radiación nuclear). Sin embargo, quizás los sensores más utilizados son los *transductores piezoeléctricos*. El material piezoeléctrico más comúnmente utilizado son las cerámicas de la familia de los titanatos circonatos. El sensor responde a las ondas elásticas incidentes de forma resonante, de tal manera que el voltaje que resulta es una senoide que decae con el tiempo y cuya frecuencia principal viene determinada por el grosor del material piezoeléctrico. Este tipo de transductor es muy sensible, llegando a detectar desplazamientos cooperativos menores que la distancia interatómica en un sólido [291]. De hecho, los movimientos atómicos que tienen lugar durante la transición martensítica son menores que la distancia interatómica.

Una vez convertidas las vibraciones de la superficie en una señal eléctrica, el paso siguiente suele ser amplificar y filtrar dicha señal. La Fig. 6.1 muestra un ejemplo típico de la señal amplificada obtenida con el sistema experimental utilizado en esta tesis (descrito en la sección § 6.2). Las señales resultantes de la amplificación se suelen tratar de diversas formas [292, 293]. A continuación se describen los procedimientos utilizados en esta tesis.

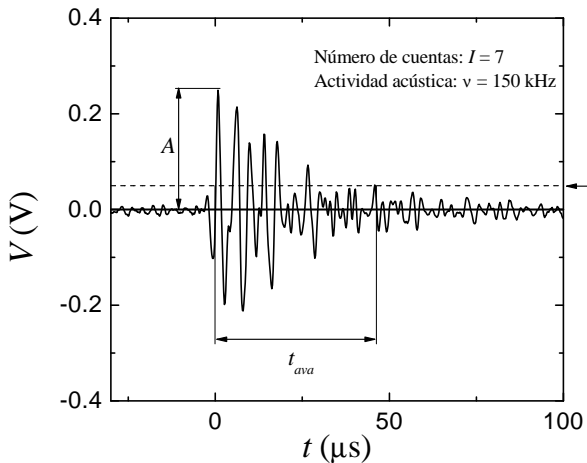


Figura 6.1: Señal de EA obtenida con el sistema experimental que se describe más adelante [§ 6.2]. Se indican los parámetros utilizados habitualmente para caracterizar las señales de EA. Concretamente, la señal corresponde a una TM inducida en un monocristal de Cu-Zn-Al disminuyendo la temperatura.

Conteo *ringdown* y actividad acústica

Posiblemente, el método más utilizado para caracterizar la EA es contar el número de veces que las señales eléctricas detectadas sobrepasan un cierto umbral prefijado. Este procedimiento (conteo *ringdown*) da el número de cuentas acumuladas I . En el caso particular de la señal representada en la Fig. 6.1, $I = 7$.

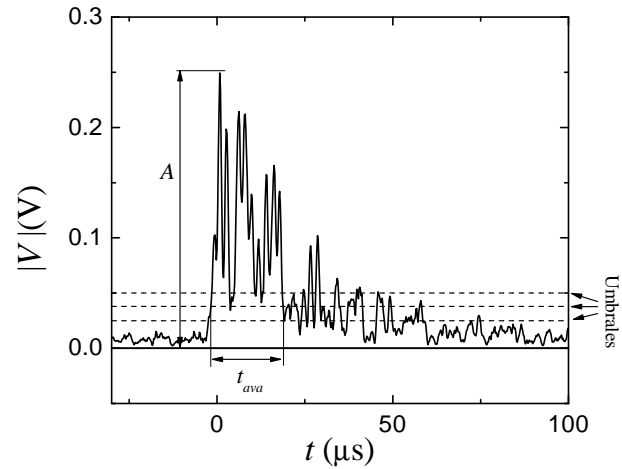
Un procedimiento similar a éste consiste en medir el número de veces que las señales sobrepasan un determinado umbral por unidad de tiempo. A esta magnitud nos referiremos como *actividad acústica* y la denotaremos a lo largo de la tesis como ν . Tal y como se detalla más adelante [§ 6.2.2], el sistema experimental utilizado en esta tesis consta de un instrumento para efectuar un conteo *ringdown* y otro para medir ν . Por definición, $\nu = dI/dt$ (siempre que se utilice el mismo umbral para detectar I y ν). En el caso de la señal representada en la Fig. 6.1, $\nu \simeq 150$ kHz.

Amplitud y duración

Un método habitual para obtener la amplitud (voltaje máximo A) y la duración t_{ava} de las señales detectadas es utilizar un umbral, tal y como se representa en la Fig. 6.1. Con este procedimiento, t_{ava} se define como el tiempo transcurrido entre el primer punto en que la señal supera el umbral y el último. La amplitud A se define como la amplitud máxima que alcanza la señal en el intervalo de tiempo que define t_{ava} .

El método utilizado en esta tesis para analizar las señales es un poco más sofisticado y consiste en calcular numéricamente *a posteriori* el valor absoluto del voltaje de la señal y definir tres umbrales a distintos voltajes V_1 , V_2 y V_3 tales que $V_1 < V_2 < V_3$ [Fig. 6.2]. En nuestro caso se han situado en $V_1 = 0.025$ V, $V_2 = 0.038$ V y $V_3 = 0.05$ V.

Figura 6.2: Valor absoluto (cálculo numérico) de la señal representada en la Fig. 6.1. Las líneas horizontales muestran los umbrales menor, medio y mayor utilizados para delimitar la señal y para determinar su duración t_{ava} .



Con este procedimiento, el inicio de una señal se produce cuando, al aumentar, cruza los tres umbrales en orden ascendente y finaliza cuando cruza los tres umbrales en orden descendente. La duración de la señal se puede definir de varias formas. Una forma estándar es asociarla al intervalo de tiempo comprendido entre los cruces del umbral medio al inicio y el final de la señal. Este es el caso que se presenta en la Fig. 6.2. La condición de que la señal cruce ordenadamente los tres umbrales supone una ventaja de este método con respecto al procedimiento en que se utiliza únicamente un umbral ya que esto asegura que la señal tiene un comportamiento monótono creciente/decreciente en el inicio/fin como mínimo en el intervalo $[V_1, V_3]$.

A partir de los datos obtenidos de A y t_{ava} para un conjunto de señales, se acostumbra a estudiar las distribuciones correspondientes que, como ya se comentó en el capítulo 1, se pueden aproximar por una ley de potencias.

6.1.2. Emisión acústica en medios continuos

Como hemos visto, las ondas acústicas se detectan en la superficie del material tras propagarse desde el punto en que se produce el desplazamiento interno. Una primera aproximación para modelizar los desplazamientos que se producen en la superficie del material es suponer que la aproximación de medio continuo es válida¹ [Apéndice A] y que la disipación de las ondas en la propagación es despreciable. Esta última hipótesis no es cierta en general para sistemas reales ya que presentan mecanismos

¹Esta aproximación es aceptable siempre y cuando la longitud de onda de la EA sea grande en comparación con las distancias interatómicas. Teniendo en cuenta que la velocidad típica de una onda mecánica es de unos 3000 m s^{-1} y que el rango de frecuencias de las señales de EA es $\sim [2 \times 10^4, 10^7] \text{ Hz}$, las longitudes de onda típicas están en el intervalo $\sim [10^{-4}, 10] \text{ m}$. En consecuencia, la aproximación de medio continuo es válida para el análisis de la EA.

de atenuación que, en general, dependen de la frecuencia [300]. De cualquier manera, aunque la atenuación está presente en sistemas reales, el hecho de suponer que sus efectos no son importantes permite extraer ideas que son válidas como mínimo desde un punto de vista cualitativo y estadístico.

Bajo estas condiciones, el vector desplazamiento \vec{u} de cualquier punto del material viene dado por la Ec. (A.32) [Apéndice A]. Particularizando para el caso isótropo en que hay sólo dos constantes elásticas independientes² (supondremos que son C_{12} y C_{44} , en la notación de Voigt [§ A.3.1]):

$$\rho \ddot{\vec{u}} = \left(C_{12} + \frac{C_{44}}{2} \right) \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) + \frac{C_{44}}{2} \nabla^2 \vec{u}. \quad (6.2)$$

Esta ecuación es equivalente³ a la Ec. (4.1) de la Ref. 302 (página 64 de esta referencia) donde se aplica a la sismología en la aproximación de medio continuo. A este nivel de aproximación, la EA se puede considerar como un fenómeno microscópico similar a los seísmos.

Supongamos [Fig. 6.3] que un material se encuentra en equilibrio (desplazamiento y esfuerzo nulos) y, en un cierto instante, se pone en movimiento por una cierta fuerza interna $\vec{f}(\vec{x}', t')$ repentina (como una explosión) o por la creación de una discontinuidad en el desplazamiento en una superficie interna (cizalla interna). Puesto que las señales acústicas se detectan en la superficie del material, tiene sentido preguntarse cual es el desplazamiento $\vec{u}(\vec{x}, t)$ que produce un microdesplazamiento interno en los puntos \vec{x} de la superficie.

La solución a este problema se puede hallar formalmente a partir de la Ec. (6.2) en términos de la función de Green correspondiente. Suponiendo que la tracción es nula en la superficie del material y que, además, es una superficie rígida, $\vec{u}(\vec{x}, t)$ viene dado por la expresión siguiente:

$$\vec{u}(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int \overset{\leftrightarrow}{G}(\vec{x} - \vec{x}', t - t') \cdot \vec{f}(\vec{x}', t') dV', \quad (6.3)$$

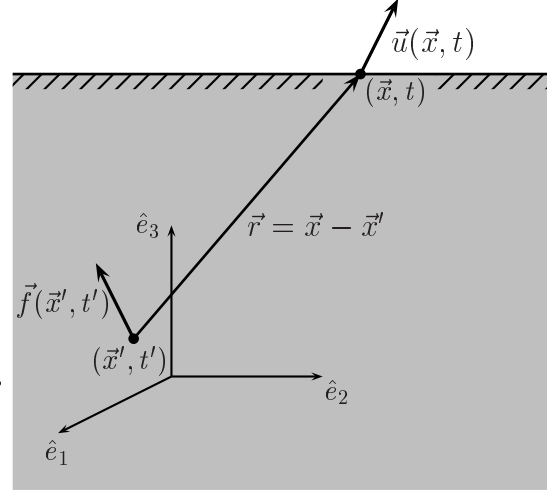
²Los elementos del tensor de constantes elásticas para un sólido isótropo se pueden escribir como:

$$C_{ijkl} = C_{12} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{C_{44}}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}), \quad (6.1)$$

donde C_{12} y C_{44} son dos constantes elásticas independientes escritas en la notación de Voigt [§ A.3.1]. En la teoría de la elasticidad aplicada a medios isótropos, es habitual utilizar los coeficientes de Lamé λ y μ , que se definen como: $\lambda = C_{12}$ y $\mu = C_{44}/2$. Sin embargo, en esta sección se ha decidido no utilizar estos coeficientes para no introducir nueva notación innecesariamente.

³La equivalencia se obtiene utilizando la identidad $\nabla \times (\nabla \times \vec{u}) = \nabla^2 \vec{u} - \nabla(\nabla \cdot \vec{u})$.

Figura 6.3: Notación utilizada en el texto para obtener el desplazamiento $\vec{u}(\vec{x}, t)$ en un punto \vec{x} de la superficie del material en el instante t provocado por una fuerza $\vec{f}(\vec{x}', t')$ que actúa en el punto \vec{x}' del interior del material en el instante t' .



donde $\overleftrightarrow{G}(\vec{x} - \vec{x}', t - t')$ es la función de Green⁴ que, en este caso, es un tensor de segundo orden. Físicamente, el elemento $G_{ij}(\vec{x} - \vec{x}', t - t')$ del tensor corresponde al desplazamiento en el instante t y en la dirección \hat{e}_i de un punto situado en \vec{x} provocado por una fuerza $\vec{f}(\vec{x}', t')$ puntual aplicada en el punto \vec{x}' , en el instante t' y en la dirección \hat{e}_j :

$$\vec{f}(\vec{x}', t') = \delta(\vec{x} - \vec{x}')\delta(t - t')\hat{e}_j, \quad (6.4)$$

Al introducir la fuerza (6.4) en la ecuación de movimiento (6.2), se obtiene el tensor de Green que consta de tres contribuciones distintas [302, 303]:

$$\overleftrightarrow{G}(\vec{x} - \vec{x}', t - t') = \overleftrightarrow{G}^{CC}(\vec{x} - \vec{x}', t - t') + \overleftrightarrow{G}^P(\vec{x} - \vec{x}', t - t') + \overleftrightarrow{G}^S(\vec{x} - \vec{x}', t - t'). \quad (6.5)$$

La primera de las contribuciones es proporcional a $1/r^3$ ($r = |\vec{x} - \vec{x}'|$) y las dos restantes son proporcionales a $1/r$, de manera que estas dos últimas son las contribuciones importantes si la distancia r entre la fuente de EA y el punto de observación es grande (aproximación de campo lejano). De forma explícita,

$$G_{ij}^P(\vec{x} - \vec{x}', t - t') = \frac{\gamma_i \gamma_j}{4\pi \rho v_P^2 r} \delta\left(t - t' - \frac{r}{v_P}\right) \quad (6.6)$$

$$G_{ij}^S(\vec{x} - \vec{x}', t - t') = \frac{(\delta_{ij} - \gamma_i \gamma_j)}{4\pi \rho v_S^2 r} \delta\left(t - t' - \frac{r}{v_S}\right), \quad (6.7)$$

donde ρ es la densidad del material, $v_P \equiv \sqrt{(C_{12} + C_{44})/\rho}$, $v_S \equiv \sqrt{C_{44}/\rho}$ y $\{\gamma_i\}$ son las componentes del vector unitario $\hat{\gamma} \equiv (\vec{x} - \vec{x}')/r$ que da la dirección que une el punto \vec{x}' donde actúa la fuerza con el punto de observación \vec{x} . Es fácil comprobar que el término G_{ij}^P corresponde a la propagación de ondas longitudinales (desplazamientos paralelos a

⁴En la Ref. 302 se discuten con detalle las propiedades generales de esta función.

$\hat{\gamma}$) que se denominan ondas P (Primarias). En cambio, la contribución G_{ij}^S corresponde a ondas transversales (desplazamientos perpendiculares a $\hat{\gamma}$) que se denominan ondas S (Secundarias). Los parámetros v_P y v_S corresponden a la velocidad de propagación de las ondas P y S, respectivamente. Por propia definición, $v_P \geq v_S$, lo que justifica el nombre dado a los dos tipos de ondas.

Suponiendo que las dimensiones de la fuente son pequeñas en comparación con la distancia r , el tensor de Green se puede desarrollar a primer orden en torno a la posición del centro de la fuente (que supondremos que se sitúa en $\vec{x}' = \vec{0}$) la componente i -ésima del desplazamiento (6.3) se puede expresar como⁵:

$$u_i(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} M_{jk}(t') \frac{\partial G_{ij}(\vec{x} - \vec{x}', t - t')}{\partial x'_k} \Big|_{\vec{x}'=\vec{0}} dV', \quad (6.8)$$

donde se ha tenido en cuenta que la fuerza total correspondiente a la fuente de EA debe ser nula por conservación del momento y se ha definido el tensor de momento de fuerza $\overset{\leftrightarrow}{M}(t')$ cuyos elementos son :

$$M_{jk}(t') = \int x'_k f_j(\vec{x}', t') dV'. \quad (6.9)$$

Introduciendo en la Ec. (6.8) el tensor de Green [Ecs. (6.5), (6.6) y (6.7)] en la aproximación de campo lejano e integrando por partes, obtenemos el desplazamiento en la superficie de la muestra en función de la variación temporal $\overset{\leftrightarrow}{M}$ del tensor de momento de la fuerza:

$$\begin{aligned} \vec{u}(\vec{x}, t) = & \frac{\hat{\gamma}}{4\pi\rho v_P^3 r} \left[\hat{\gamma} \cdot \overset{\leftrightarrow}{M} \left(t - \frac{r}{v_P} \right) \cdot \hat{\gamma} \right] + \\ & + \frac{1}{4\pi\rho v_S^3 r} \left[\overset{\leftrightarrow}{M} \cdot \hat{\gamma} - \left(\hat{\gamma} \cdot \overset{\leftrightarrow}{M} \left(t - \frac{r}{v_S} \right) \cdot \hat{\gamma} \right) \hat{\gamma} \right] \end{aligned} \quad (6.10)$$

Este resultado, válido en la aproximación de campo lejano, permite extraer varias conclusiones importantes sobre la EA:

- El desplazamiento provocado por las ondas acústicas es inversamente proporcional a la distancia entre la fuente y el punto de observación.
- El desplazamiento se compone de dos contribuciones. Una asociada a las ondas P (primera contribución en la Ec. (6.10)) que es paralela a $\hat{\gamma}$ y otra asociada a las ondas S (segunda contribución en la Ec. (6.10)) que es perpendicular a $\hat{\gamma}$.
- La intensidad de la EA depende de la orientación de la fuente que la genera.

⁵Utilizamos el convenio de Einstein de suma a índices repetidos.

- La intensidad es proporcional a la variación en el tiempo del tensor del momento de fuerzas. Esto implica que las deformaciones lentas dan lugar a una EA poco notable y sólo los desplazamientos suficientemente rápidos provocan ondas acústicas importantes. Suponiendo que la fuente de EA es una discontinuidad de magnitud $D(t)$ en el desplazamiento a través de una superficie interna de área S , se puede ver [302–304] que $\vec{M}(t) \propto D(t)S$ y, por tanto, $\vec{u}(\vec{x}, t) \propto \dot{D}(t)S$. Este resultado indica que la EA detectada es más intensa cuando los desplazamientos internos son rápidos y, además, es proporcional al área de la superficie a la que se extiende el desplazamiento interno. De acuerdo con este razonamiento, es de esperar que la actividad acústica ν sea mayor cuanto mayor sea la velocidad de las fuentes de EA y cuanto mayor sea la extensión de estas. En el contexto de la TM, se ha observado experimentalmente tanto la proporcionalidad con la cantidad de material transformado [39, 40] como con la velocidad de avance de las interfases [305].

6.2. Sistema experimental de detección de EA

Los experimentos que se han llevado a cabo dentro de esta tesis consisten en inducir transiciones estructurales en sólidos variando la temperatura T . En términos de la notación del capítulo 3, el parámetro de control genérico Ψ corresponde a la temperatura en nuestros experimentos. A *grosso* modo, el sistema de detección de EA consta de cuatro bloques fundamentales tal y como muestra la Fig. 6.4: (i) Conjunto del portamuestras, (ii) bloque de detección, amplificación y lectura de las señales de EA, (iii) bloque de lectura y control de la temperatura y (iv) ordenador. La comunicación entre el ordenador y los bloques de detección de las señales de EA y de control de temperatura se lleva a cabo mediante un interfaz GPIB (IEEE488 de Keithley). Los programas de control del sistema se han hecho utilizando TestPoint.

6.2.1. Portamuestras

La Fig. 6.5 muestra el esquema del portamuestras. La muestra (6) se sitúa sobre un bloque de cobre (5) en el que se coloca una resistencia de platino Pt-100 (4) que actúa como sensor de la temperatura T_b de dicho bloque. La temperatura T_b se varía utilizando una batería de termopares (Melcor OT-0.8-66-F0) hecha de uniones P-N de Bi_2Te_3 (66 pares de uniones en una superficie de $9.8 \times 8.9 \text{ mm}^2$)⁶. La termobatería

⁶Para más detalles, consultar la página web <http://www.melcor.com/opseries.html>.

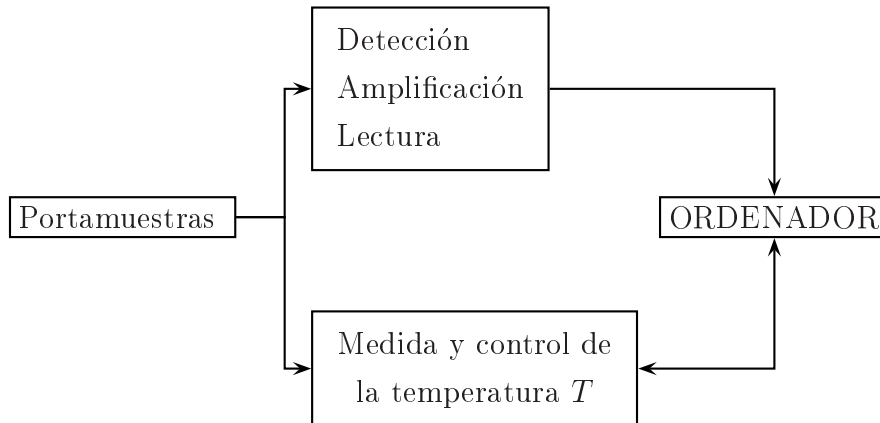


Figura 6.4: Esquema general del sistema de detección de la EA generada en transiciones estructurales inducidas variando la temperatura controladamente.

(3) se sitúa entre el bloque de cobre y un bloque más grande de aluminio (1). El bloque de cobre está sujeto al bloque de aluminio mediante tres tornillos de nylon. El bloque de aluminio (con temperatura T_0) actúa de fuente térmica del sistema, de tal manera que la termobatería permite variar la temperatura del bloque de cobre en torno a la temperatura T_0 . El rango de temperatura en que el sistema puede operar depende de T_0 . En los experimentos llevados a cabo dentro de esta tesis, habitualmente $T_0 = 240$ K, en cuyas condiciones la temperatura se puede variar entre ~ 215 K y ~ 360 K, suministrando un cierto voltaje [§ 6.2.3] a la termobatería que siempre debe estar entre -8 V y $+8$ V. La temperatura $T_0 = 240$ K se mantiene introduciendo el portamuestras en un congelador cuyo motor trabaja de forma continua, lo que permite mantener la temperatura T_0 estable. Con el fin de tener un buen contacto térmico en la unión de la muestra con el bloque de cobre, así como en el contacto de la termobatería con los bloques de cobre y de aluminio, se ha utilizado una grasa (Repro-Circuit) con una buena conducción térmica.

Las señales de EA se detectan utilizando un transductor piezoeléctrico resonante encapsulado (7) que tiene una respuesta en frecuencia calibrada que va desde 100 kHz hasta 1 MHz con un máximo de sensibilidad situado a 850 kHz. Para conseguir un buen contacto acústico entre la muestra y el transductor, se pone una fina capa de un fluido acústicamente poco atenuante (vaselina) entre las superficies de contacto.

Todo el conjunto formado por la termobatería, el bloque de cobre, la muestra y el transductor, se protegen del exterior con una cubierta de plástico (8). Dentro de esta cubierta se coloca un desecante con el fin de que el ambiente en el interior sea lo

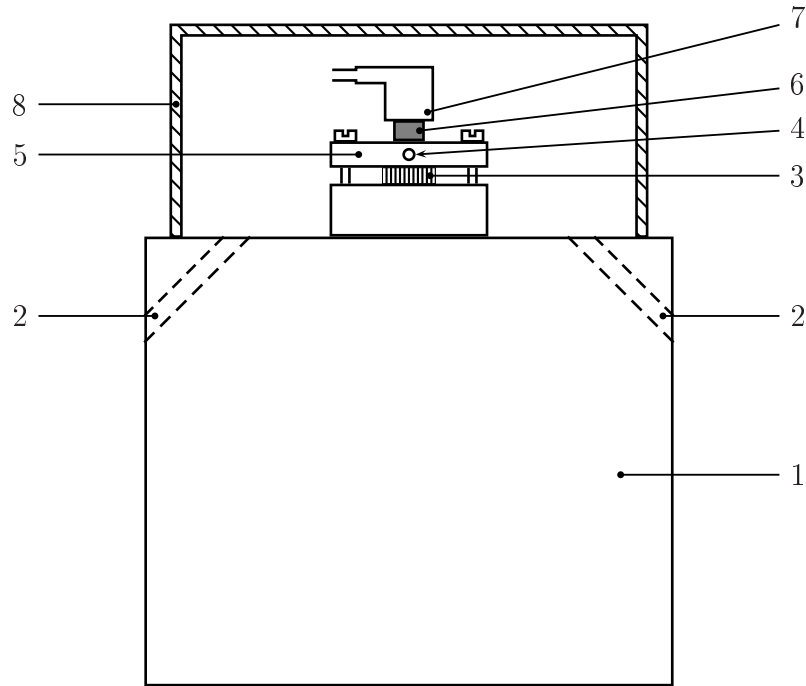


Figura 6.5: Vista lateral del portamuestras (Escala 7 : 10): (1) Bloque de aluminio, (2) Salida de cables, (3) Termobatería, (4) Sonda Pt-100, (5) Bloque de cobre, (6) Muestra, (7) Transductor piezoeléctrico y (8) Cubierta de plástico.

menos húmedo posible para evitar la emisión acústica que se produce cuando el agua solidifica.

6.2.2. Detección, amplificación y lectura de las señales de EA

La Fig. 6.6 muestra el diagrama de bloques correspondiente a la parte del sistema experimental dedicada a la detección de las señales de EA. Como hemos visto en la sección anterior, la detección primaria de las ondas acústicas se lleva a cabo mediante el transductor piezoeléctrico que transforma el movimiento en la superficie de la muestra en una señal eléctrica oscilatoria. Esta señal se somete a un proceso de amplificación que consta de dos pasos: (i) preamplificación lineal de 40 dB (preamplificador Brüel&Kjær) y (ii) amplificación variable que, habitualmente, se ha fijado en 22 dB. En resumen, las señales eléctricas del transductor se han sometido a una amplificación de 62 dB. Para el último paso del proceso de amplificación, se ha utilizado un amplificador Brüel&Kjær (modelo 2638) que permite amplificar de 0 a 60 dB en una ventana de frecuencia variable. En particular, en los experimentos realizados en esta

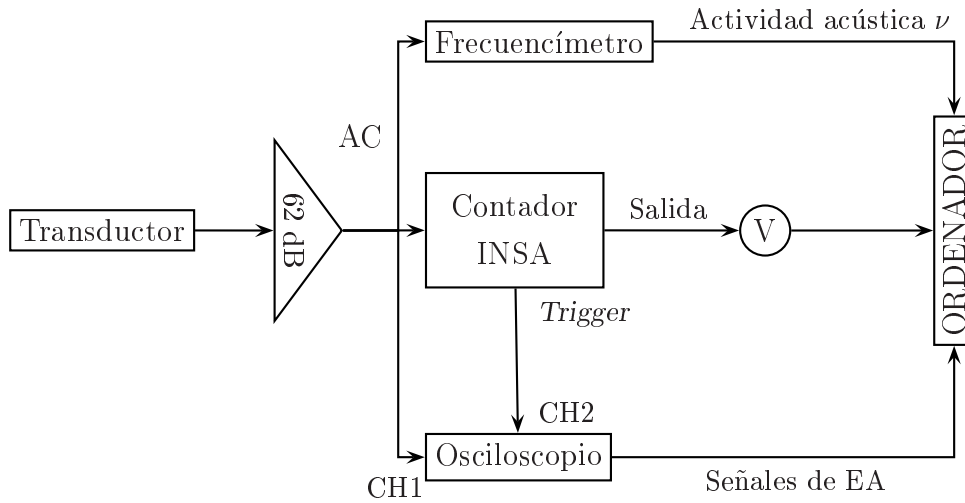


Figura 6.6: Esquema del conjunto Detección-Amplificación-Lectura de las señales de EA.

tesis se ha utilizado una ventana de frecuencias que abarca desde 200kHz hasta 2MHz. El amplificador tiene dos salidas para la señal amplificada: salida DC y salida AC. La salida DC corresponde a un procesamiento analógico de la señal que consiste esencialmente en hacer una envolvente de la parte positiva de la señal con decaimientos exponenciales cuando la señal se anula o es negativa. El problema de esta salida es que añade un cierto tiempo de relajación ficticio que no corresponde a la señal en sí misma y, como consecuencia, no es apropiada para medir, por ejemplo, las duraciones de las señales. En cambio, la salida AC da una señal más similar a la respuesta oscilatoria del transductor.

Una vez amplificada la señal, el número de cuentas I y la actividad acústica ν se obtienen directamente durante la medida utilizando aparatos apropiados y, mediante un análisis posterior, se obtiene la amplitud y la duración de las señales registradas en un osciloscopio y almacenadas en el ordenador. A continuación pasamos a describir el procedimiento utilizado para detectar cada magnitud característica de las señales.

Número de cuentas y actividad acústica

El conteo *ringdown* se ha llevado a cabo conectando la salida AC del amplificador en un contador analógico [Fig. 6.6] diseñado y construido en el INSA de Lyon⁷. Este instrumento da como salida un voltaje que se mide con un multímetro Keithley y se almacena en el ordenador via GPIB. Cada vez que una señal sobrepasa el umbral

⁷Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

fijado en el instrumento, el voltaje de salida aumenta en⁸ $(10/124 \times 10^4)$ V y, cuando el voltaje acumulado llega a 10 V (equivale a 124×10^4 señales detectadas), vuelve a 0 V.

La actividad acústica ν se obtiene conectando la salida AC del amplificador a un frecuencímetro digital (Hewlett-Packard 5384A) que da directamente ν (Hz) (puede ser el número de cuentas en 1 s o en 10 s). Los datos se almacenan en el ordenador via GPIB. El frecuencímetro dispone de dos entradas que corresponden a distintas ventanas de frecuencia. En nuestro caso, se ha utilizado la entrada correspondiente al intervalo de frecuencias desde 10 Hz hasta 100 MHz. Además, se ha aplicado un filtro que posee el mismo frecuencímetro para eliminar señales no asociadas a la transición estructural que pretendemos estudiar (recordar que la respuesta del transductor tiene lugar en el intervalo de frecuencias que va desde 100 kHz hasta 1 MHz). Con este procedimiento se obtiene una relación señal/ruido mayor que 10^3 en la actividad acústica detectada en una TM típica. El ruido de fondo en ν es de unos 10 Hz.

DetECCIÓN DE SEÑALES INDIVIDUALES

Una vez amplificadas las señales, éstas se registran utilizando un osciloscopio digital (Tektronix) de cuatro canales capaz de trabajar a frecuencias elevadas (hasta 1 GHz en el modo *single shot*). Las medidas que se presentan en la tesis se han llevado a cabo con una frecuencia de muestreo de 1 MHz, lo que equivale a un periodo de muestreo de 1 μ s. La salida del amplificador se conecta al canal 1 del osciloscopio y el canal 2 actúa de *trigger* de la medida (ver conexiones en la Fig. 6.6). Como *trigger* se utiliza la señal de 5 V que suministra el contador INSA cada vez que una señal amplificada sobrepasa el umbral prefijado de este contador. En principio, se pueden detectar tanto las señales que provienen de la salida AC del amplificador como de la salida DC. Como ya se ha mencionado, las señales AC son más realistas que las DC. Por este motivo, habitualmente se han registrado las señales de la salida AC. Sin embargo, este procedimiento tiene un problema ya que, durante el tiempo en que el osciloscopio está en espera de ser activado por el contador analógico INSA, el frecuencímetro (conectado necesariamente a la salida AC) se bloquea porque no recibe ninguna señal y esto motiva el bloqueo de todo el sistema (incluido el sistema informático de control). Debido a esto, no se han hecho medidas conectando simultáneamente el osciloscopio y el frecuencímetro a la salida AC. En caso de que se deseen hacer medidas simultáneamente con estos dos

⁸Este parámetro es variable externamente, pero todos los experimentos cuyos resultados se presentan en esta tesis se han hecho en estas condiciones

instrumentos, es necesario conectar el osciloscopio a la salida DC del amplificador.

La velocidad de transferencia de los datos desde el osciloscopio hacia el ordenador donde se almacenan es crucial para detectar y registrar el máximo número de señales posible. El procedimiento utilizado en nuestros experimentos se puede dividir en tres pasos:

1. Modo de medida del osciloscopio: La detección con el osciloscopio se hace en el modo *FastFrame* que permite registrar (y almacenar temporalmente en el osciloscopio) 50 señales de 1000 puntos cada una. Cada ventana de 1000 puntos corresponde a una activación del contador INSA. En la configuración utilizada, cada ventana de 1000 datos tiene una duración de 1 ms, de manera que se pueden detectar señales de una duración máxima de 1 ms. Realmente, 1 ms está muy por encima de las duraciones típicas de las señales individuales que se originan durante la TM.
2. Transferencia de los datos en codificación binaria: una vez se han llenado las 50 ventanas disponibles, la información se envía al ordenador en una codificación binaria que permite “comprimir” la información, lo que hace que el tiempo de transferencia sea menor que utilizando los procedimientos más tradicionales que no codifican adecuadamente los datos. Gracias a este procedimiento, con nuestro sistema experimental es posible almacenar 50 señales cada dos segundos, cosa que permite detectar $\sim 10^5$ señales en una TM típica.
3. Decodificación de los datos: la decodificación de los datos para obtener el voltaje de cada punto se hace *a posteriori* una vez ha finalizado la medida. En la codificación binaria, la información correspondiente a las 50 ventanas se transmite en una cadena de 10^5 caracteres ASCII. Cada caracter puede tomar 256 ($= 2^8$) formas distintas (código ASCII). El voltaje de un determinado punto se codifica con dos caracteres consecutivos x_1 y x_2 de la cadena. El caracter x_1 equivale a un número binario de 8 bits (de acuerdo con el código ASCII) tal que el primer bit indica el signo del voltaje. El caracter x_2 equivale a un número binario de 8 bits sin signo. Encadenando los dos números binarios, se obtiene un número binario de 16 bits tal que el primero corresponde al signo del voltaje y los 15 restantes corresponden a un número que, expresado en base decimal, es un entero que se encuentra entre 1 y 32768 ($= 2^{15}$). En nuestras medidas, los voltajes medidos se encuentran entre -2.048 V y $+2.048$ V, de manera que la resolución conseguida en voltaje con la codificación descrita es de $62.5 \mu\text{V}$.

6.2.3. Lectura y control de la temperatura

La lectura de la temperatura del bloque de cobre T_b se lleva a cabo midiendo la resistencia de la sonda Pt-100 con una conexión de cuatro puntas. La medida se lleva a cabo con un multímetro Keithley que convierte la resistencia en temperatura mediante un algoritmo interno. Finalmente, la temperatura se transmite al ordenador via GPIB [Fig. 6.7].

El control de la temperatura T_b se consigue mediante un proceso retroalimentado [306] con un montaje similar al propuesto en la Ref. 307 y que se representa esquemáticamente en la Fig. 6.7. Supongamos que deseamos que la temperatura T_b del bloque de cobre siga un cierto programa de temperatura $T_{nom}(t)$. El procedimiento retroalimentado para conseguir esto es sencillo: (i) Se registra T_b y se compara con T_{nom} . (ii) Seguidamente, el ordenador calcula el voltaje V_{tb} que la fuente de tensión debe suministrar a la termobatería para que T_b sea lo más cercana posible a T_{nom} . El cálculo del voltaje de V_{tb} se lleva a cabo mediante un *algoritmo proporcional-integral-diferencial* (PID) [306, 307]. En particular, se ha utilizado el caso más sencillo en que $V_{tb}(t)$ en un determinado instante viene dado por⁹:

$$V_{tb}(t) = K_1\Delta(t) + K_2 \int_0^t \Delta(t')dt' + K_3 \frac{d\Delta(t)}{dt}, \quad (6.12)$$

donde $\Delta(t) \equiv T_{nom} - T_b$ y los parámetros K_1 , K_2 y K_3 son característicos del sistema. En nuestro caso, los valores $K_1 = 1.2$, $K_2 = 0.01$ y $K_3 = 0.001$ permiten conseguir un control tal que las oscilaciones relativas en temperatura son menores que el 0.01 %.

6.2.4. Calibración de la temperatura de la muestra

La medida y el control de la temperatura se hace sobre el bloque de cobre y, por tanto, la temperatura que medimos durante los experimentos no es exactamente la de la muestra. Para resolver este problema, se ha llevado a cabo un proceso de calibración de la temperatura T de la muestra en función de la temperatura T_b del bloque de cobre. Desde un punto de vista técnico, la calibración se ha hecho midiendo la temperatura T con una sonda Pt-100 colocada en el interior de una muestra de prueba (de cobre)

⁹La función de transferencia de este sistema $TF(s)$ es la más sencilla que nos permite implementar un algoritmo PID, ya que involucra únicamente un polo y un cero:

$$TF(s) = K_1 + \frac{K_2}{s} + K_3s \quad (6.11)$$

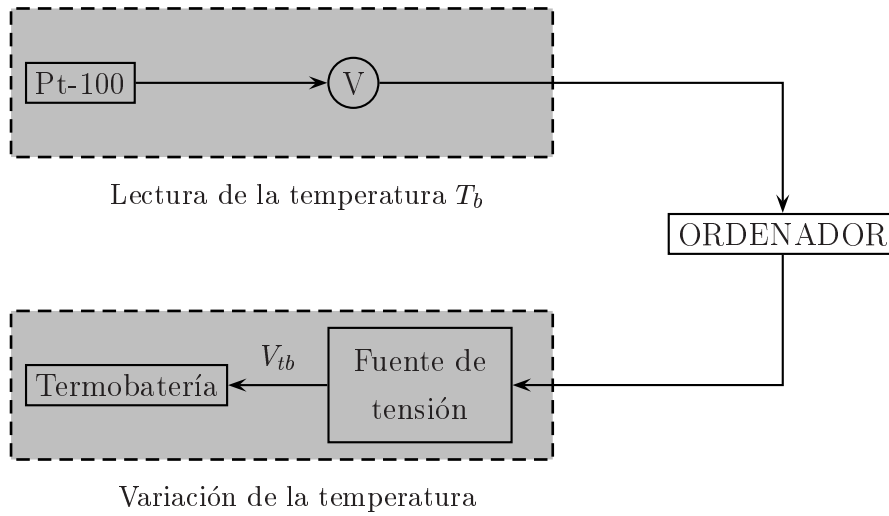


Figura 6.7: Esquema del conjunto de control de temperatura. T_b es la temperatura del bloque de cobre sobre el que se sitúa la muestra y V_{tb} es el voltaje que se suministra a la termobatería para cambiar la temperatura.

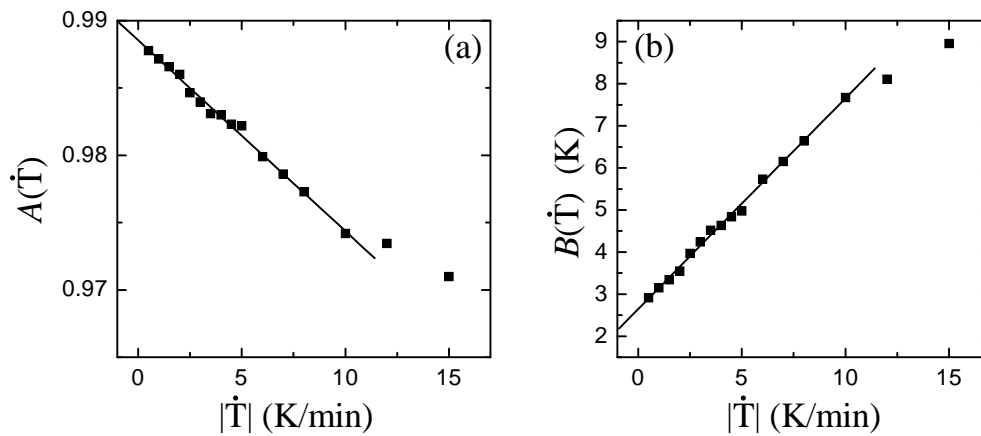


Figura 6.8: Coeficientes (a) $A(\dot{T})$ y (b) $B(\dot{T})$ en función de $|\dot{T}|$. Los datos corresponden a enfriamientos. Las líneas continuas corresponden en ambos casos a un ajuste lineal a los datos con $|\dot{T}| \leq 10$ K/min, cuyos coeficientes se resumen en el cuadro 6.1.

Cuadro 6.1: Parámetros asociados a la dependencia lineal de los coeficientes $A(\dot{T})$ y $B(\dot{T})$ que relacionan la temperatura de la muestra con la del bloque de cobre sobre la que se sitúa dicha muestra.

	a_1 (s/K)	a_2	b_1 (s)	b_2 (K)
$\dot{T} < 0$	-0.072 ± 0.003	0.9878 ± 0.0002	12.0 ± 0.6	2.80 ± 0.05
$\dot{T} > 0$	0.085 ± 0.003	0.9885 ± 0.0002	-30.0 ± 0.5	2.64 ± 0.04

situada sobre el bloque de cobre donde se sitúan las muestras durante una medida normal. En estas condiciones, se ha comparado T con T_b para distintos ritmos de variación de la temperatura \dot{T} entre 0.5 K/min y 15 K/min. Para todos los ritmos estudiados se obtiene una dependencia lineal de T con T_b :

$$T(t) = A(\dot{T})T_b(t) + B(\dot{T}), \quad (6.13)$$

cosa que concuerda con un modelo lineal RC de conducción del calor [308]. Por otro lado, tal y como muestra la Fig. 6.8, tanto $A(\dot{T})$ como $B(\dot{T})$ dependen linealmente del ritmo \dot{T} para valores de \dot{T} menores que ~ 10 K/min, de tal forma que

$$A(\dot{T}) = a_1\dot{T} + a_2 \quad (6.14)$$

$$B(\dot{T}) = b_1\dot{T} + b_2. \quad (6.15)$$

Los valores ajustados de los coeficientes a_1 , a_2 , b_1 y b_2 ajustados a la zona lineal (rectas en la Fig. 6.8) se resumen en el cuadro 6.1 tanto para la calibración correspondiente a $\dot{T} < 0$ como a $\dot{T} > 0$.

6.3. Técnicas complementarias

Además de la EA, para obtener los resultados experimentales que se presentan en la tesis se han utilizado de forma complementaria las técnicas que se enumeran brevemente a continuación:

- Calorimetría diferencial de flujo: se ha utilizado un calorímetro diferencial de alta sensibilidad diseñado específicamente para el estudio de las transiciones de fase sólido-sólido. Tanto el dispositivo utilizado como el procedimiento de trabajo están descritos con detalle en la Ref. 309 y en algunas tesis realizadas anteriormente dentro de este grupo (ver, por ejemplo, [268, 310]).

- Microscopía óptica: Las observaciones con microscopía óptica se han llevado a cabo en el INSA de Lyon. El microscopio óptico utilizado trabaja con luz polarizada y está equipado con una cámara de vídeo digital que permite hacer fotografías instantáneas y también captar imágenes en movimiento que se han almacenado en una cinta de vídeo. La variación de la temperatura de la muestra se consigue mediante un flujo de vapor de nitrógeno originado por efecto Joule en un recipiente de nitrógeno líquido. Para hacer fluir el vapor de nitrógeno cerca de la muestra, ha sido necesario diseñar y construir un portamuestras especial que permite cambiar la temperatura de la muestra sin que el vapor de nitrógeno entre en contacto directo con ella.
- Susceptometría AC: esta técnica se ha utilizado solamente en el capítulo 10 y las medidas se han llevado a cabo mediante un aparato comercial (MagLab de Oxford Instruments).

6.4. Muestras utilizadas

En esta tesis se han estudiado diversas aleaciones ternarias (fórmula general $A_xB_yC_z$) monocristalinas: Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn y Ni-Mn-Ga. Todas estas aleaciones se han crecido por el método de Bridgman. La composición de cada una de las aleaciones, las técnicas experimentales empleadas y los capítulos donde se presentan los resultados correspondientes a cada una de ellas se detallan en el cuadro 6.2. A continuación pasamos a describir los detalles particulares de cada muestra:

- **Cu-Zn-Al**: Esta muestra ha sido cedida por el Centro Atómico de Bariloche (Argentina). Geométricamente es un cilindro de 2.8 mm de grosor y 6 mm de diámetro. Al disminuir la temperatura, presenta una TM desde una fase austenita (fase β) con estructura bcc con orden $L2_1$ (grupo de espacio $Fm\bar{3}m$) hasta una fase martensítica ortorrómbica ($18R$ o β' , grupo $P2/m$ monoclinico). Esta misma muestra se ha utilizado para hacer tres estudios distintos: (i) Análisis del efecto del ciclado térmico en la TM [Capítulo 8], (ii) estudio del efecto de las fluctuaciones térmicas en la TM [Capítulo 7] y (iii) análisis para determinar los efectos del ritmo al que se induce la TM sobre las avalanchas que se observan [Capítulo 9]. Antes de hacer los experimentos de ciclado térmico, la muestra se somete a un tratamiento térmico que consiste en un recocido a 1123 K durante 30 min seguido de un temple rápido en una mezcla de agua y hielo. Tras este tratamiento térmico, se la deja envejecer durante varios días. Este procedimiento

Cuadro 6.2: Composición en fracciones atómicas en tanto por ciento x , y y z de las muestras utilizadas en los experimentos llevados a cabo en la tesis. También se indican las técnicas utilizadas para estudiar cada una de las muestras (EA: Emisión acústica, Cal: Calorimetría, MO: Microscopía óptica y SM: Susceptibilidad magnética). En la última columna se indican los capítulos donde se presentan los resultados correspondientes a cada una de las muestras.

Aleación	x (%)	y (%)	z (%)	Técnicas	Capítulo
Cu-Zn-Al	68.4	16.0	16.0	EA	7, 8, 9
Cu-Al-Ni	68.4	24.8	3.8	EA, MO	7, 9
Cu-Al-Mn	71.7	20.1	8.2	EA, Cal, MO	8
Ni-Mn-Ga	52.0	23.0	25.0	EA, Cal, SM	10

asegura que todos los procesos de difusión finalizan y que la concentración de vacantes ha llegado a un estado de equilibrio [90,311,312]. Tras los experimentos de ciclado térmico, la TM llega a un estado reproducible [§ 8.2], lo que supone un buen punto de partida para los experimentos en que se analiza el efecto de las fluctuaciones térmicas y el efecto del ritmo al que se induce la TM sobre las avalanchas.

- **Cu-Al-Ni:** Muestra cedida por *Ames Laboratory and Department of Physics and Astronomy* (USA). Geométricamente es un paralelepípedo de dimensiones $8.1 \times 4.4 \times 1.8 \text{ mm}^3$. Al disminuir la temperatura presenta una transición desde la fase austenita con estructura bcc (grupo $Fm3m$) a una fase martensítica ortorrómbica ($2H$ o γ' , grupo $Pmmn$). Esta muestra se somete al mismo tratamiento térmico que la anterior y se ha ciclado más de 50 veces tras dicho tratamiento. A partir de este estado, se analiza el efecto de las fluctuaciones térmicas en su TM y también el efecto del ritmo al que se induce la transición. Los resultados correspondientes se presentan en los capítulos 7 y 9.
- **Cu-Al-Mn:** en este caso, se han estudiado seis muestras cortadas de un mismo monocristal. El monocristal ha sido crecido por el Dr. M. Stipcich (IFIMAT¹⁰, Tandil, Argentina). Tras crecer el monocristal, se ha hecho un tratamiento de homogeneización a 1073 K durante aproximadamente 48 h y se ha dejado enfriar lentamente al aire hasta temperatura ambiente. Este tratamiento térmico permite asegurar que se obtiene una fase ordenada bcc (fase β) a temperatura

¹⁰Instituto de Física de Materiales.

ambiente. Al enfriar por debajo de temperatura ambiente, se observa una TM hacia una fase $2H$. Para analizar la TM mediante microscopía óptica, calorimetría y EA, se han cortado seis pequeñas piezas cilíndricas de la barra original utilizando una sierra de hoja de diamante a baja velocidad. Típicamente, las muestras obtenidas tienen un grosor de 2 mm y un diámetro de 4 mm. En el capítulo 8 se denota cada una de las 6 muestras como “AM” seguido de un número que indica el orden en que se han cortado. Con el fin de eliminar los posibles esfuerzos generados durante el proceso de corte, todas las muestras se han sometido de nuevo a un tratamiento térmico de homogeneización en que se mantienen a 1073 K durante 30 min y, seguidamente, se enfrían al aire hasta llegar a temperatura ambiente. Todas las muestras se dejan envejecer a temperatura ambiente durante aproximadamente 48 h con el fin de asegurar que la concentración de vacantes llega a su valor de equilibrio [313]. La composición de todas las muestras se ha comprobado con un sistema de análisis de dispersión de rayos X^{11} y los resultados indican que las desviaciones del valor medio Cu 71.7 at. %, Al 20.1 at. % y Mn 8.2 at. % son menores del 0.5 at. % para todas las muestras.

- **Ni-Mn-Ga:** Muestra cedida por *Ames Laboratory and Department of Physics and Astronomy* (USA). Esta muestra presenta una TM desde una fase bcc (grupo $Fm\bar{3}m$) hacia una estructura monoclinica con modulación de 5 planos compactos (5R o 10M) [314]. Además, esta muestra presenta también una fase intermedia (transición premartensítica) propia de las aleaciones de Ni-Mn-Ga con composiciones cercanas a la estequiométrica (Ni_2MnGa). Los detalles sobre el estudio de esta aleación con diversas técnicas se presentan en el capítulo 10.

Por último, señalar que las muestras observadas con microscopía óptica se han pulido en primer lugar mecánicamente con un papel de lija apropiado y, seguidamente, con polvo de diamante de 3 μm .

¹¹*Energy dispersive x-ray analysis system* (EDAX).

