

Capítulo 7

Fluctuaciones térmicas en la TM de aleaciones de base Cu

En este capítulo se aplican las ideas generales propuestas en el capítulo 3 al estudio del efecto de las fluctuaciones térmicas en la TM termoelástica. Como vimos en la sección § 1.5.4, tradicionalmente se ha considerado que las fluctuaciones no juegan un papel importante en las transiciones martensíticas de este tipo. Sin embargo, en algunos trabajos recientes se han encontrado indicios de un posible comportamiento térmicamente activado. En particular, en este capítulo se estudia la TM que presentan dos aleaciones monocristalinas con memoria de forma (una de Cu-Zn-Al y otra de Cu-Al-Ni) cuyas características se describen en la sección § 6.4. Para la detección de la TM en estudios previos llevados a cabo por otros autores se han utilizado técnicas como la medida de la resistividad (ver, por ejemplo, las Refs. [113, 122]), la difracción de rayos X y de neutrones [108–110] o la reflexión de un haz láser en la superficie del material [115]. Estas técnicas no permiten distinguir procesos microscópicos asociados a la TM. En cambio, en nuestro estudio se ha utilizado la EA¹. La gran sensibilidad de esta técnica nos permitirá estudiar los posibles efectos térmicamente activados en la TM en términos de los modelos propuestos en el capítulo 3. El esquema seguido en el capítulo es el siguiente: en la sección § 7.1 se resumen los puntos principales que motivan nuestro estudio y que intentamos resolver. En las secciones § 7.2 y § 7.3 se proponen los procedimientos experimentales seguidos y se muestran los resultados obtenidos. En la sección § 7.4 se analizan los datos obtenidos en base a los modelos presentados en el capítulo 3. Tras este análisis, pasamos a discutir [§ 7.5] algunos aspectos de los resultados y la posibilidad de aplicar los procedimientos propuestos a

¹Técnica y sistema experimental descritos en el capítulo § 6.

otros sistemas.

7.1. Puntos principales que motivan nuestro estudio

Algunos de los puntos relacionados con estudios previos hechos por otros autores que motivan nuestro estudio son:

1. El procedimiento experimental habitual llevado a cabo en los estudios previos de otros autores consiste en mantener la temperatura constante por encima de M_s durante un determinado tiempo y observar si la transición tiene lugar en estas condiciones. Por otro lado, el valor de M_s por encima del que se hacen las medidas en isoterma se acostumbra a medir haciendo enfriamientos continuos. Sin embargo, si las fluctuaciones térmicas son importantes en un determinado sistema, es de esperar que M_s dependa del ritmo de enfriamiento y que, además, presente cierto carácter estocástico [Capítulo 3], cosa que no se ha observado en los experimentos previos. En consecuencia, el valor de M_s obtenido enfriando de forma continua no tiene, en principio, una relación directa con el valor de la temperatura a la que el sistema llega al límite de metaestabilidad. Con el fin de evitar en cierta medida estos problemas, los experimentos que se presentan en este capítulo se han llevado a cabo con procedimientos distintos a los utilizados habitualmente.
2. Kakeshita *et al.* [§ 1.5.4] argumentan que las fluctuaciones térmicas están presentes necesariamente en la TM de cualquier material, cosa que concuerda con el esquema general de las transiciones de fase de primer orden. Sin embargo, existen casos en que no se han observado tales efectos, como por ejemplo, en los experimentos presentados por Otsuka *et al.* [122]. Dado este hecho experimental, tiene sentido estudiar varios sistemas para comparar la importancia del efecto de las fluctuaciones térmicas en la TM en cada uno de ellos y determinar hasta qué punto existe un límite bien definido entre los sistemas que presentan transiciones martensíticas atérmicas y aquéllos en que se ha observado TM en condiciones isotérmicas. Con el fin de eliminar procesos difusivos en las aleaciones estudiadas en nuestros experimentos, se han realizado los tratamientos térmicos que se detallan en la sección § 6.4. Además, tal y como se explica con detalle más adelante, para asegurar que los efectos de ciclado térmico se pueden

despreciar, en ambas muestras se ha inducido la TM más de 50 veces antes de proceder a hacer los experimentos cuyos resultados se presentan en las secciones siguientes.

3. En la segunda de las hipótesis del modelo introducido por Kakeshita *et al.* (ver sección § 1.5.4) se asume que la probabilidad de que un átomo supere la barrera energética $\Delta\mathcal{F}$ que separa la fase austenita de la martensita sigue la ley de Boltzmann. Tal y como se discutió en el capítulo 3 [§ 3.1.1], esta aproximación no es apropiada en las proximidades del límite de metaestabilidad (cerca de M_s) y, de hecho, esto se ve reflejado en el resultado al que llegan Kakeshita *et al.* [Ec. (1.18)] que predice un tiempo de incubación mayor que cero cuando la barrera $\Delta\mathcal{F} = 0$ mientras que, en este caso, debería ser nulo. Así pues, el modelo propuesto por Kakeshita *et al.* no es apropiado para describir sistemas con un carácter atérmico notable en que la transición tiene lugar cerca del límite de metaestabilidad. Con la formulación general que se ha propuesto en el capítulo 3, se solventa en cierta medida este problema.

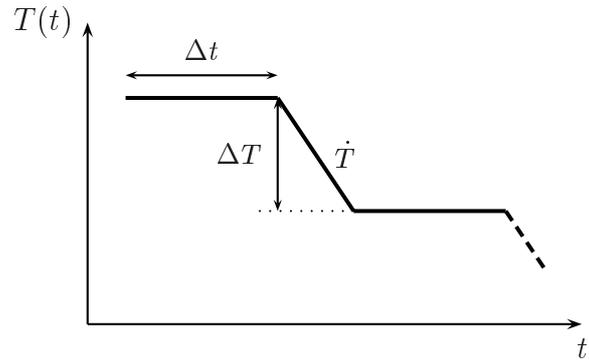
7.2. Experimentos variando T de forma escalonada

El primer procedimiento experimental llevado a cabo para estudiar el efecto de las fluctuaciones térmicas consiste en variar la temperatura de forma escalonada [Fig. 7.1]. Cada escalón consiste en un peldaño² isotérmico de duración Δt seguido de un descenso de la temperatura de magnitud ΔT a un ritmo \dot{T} .

Este procedimiento permite hacer experimentos en que el sistema se encuentra en condiciones isotérmicas durante un tiempo Δt pero, a su vez, permite aproximarse a la zona metaestable (y rastrearla) en condiciones isotérmicas aún sin conocer *a priori* dicha zona ni tener que asumir ningún valor concreto para M_s (que, en general, es aleatoria). Además, con este procedimiento, es posible hacer experimentos a una distancia máxima ΔT por encima del límite de metaestabilidad. Esta característica hace que este procedimiento sea especialmente idóneo para estudiar la cinética de transiciones en que las fluctuaciones térmicas no son muy relevantes. Resumiendo, el procedimiento experimental que hemos propuesto solventa algunas de los problemas de los métodos utilizados tradicionalmente [§ 7.1].

²Dada la similitud de T en función de t con una escalera, nos referiremos como peldaños a los intervalos en que T se mantiene constante.

Figura 7.1: Representación esquemática de la variación de la temperatura de forma escalonada. Los peldaños tienen una duración Δt , la diferencia de temperatura entre dos peldaños consecutivos es ΔT y el ritmo de enfriamiento es \dot{T} .



Cu-Zn-Al

En la muestra de Cu-Zn-Al no se ha detectado ninguna actividad acústica en condiciones isotérmicas en ninguno de los experimentos llevados a cabo utilizando distintos valores de Δt y ΔT . En particular, se han realizado experimentos con Δt entre 1 h y 4 h y ΔT entre 0.2 K y 1 K. La Fig. 7.2 muestra el resultado de uno de estos experimentos con $\Delta t = 4$ h, $\Delta T = 0.2$ K y $\dot{T} = 1$ K/min entre peldaños sucesivos. Esta medida es la que se ha llevado a cabo con un mayor Δt y un ΔT menor, de tal manera que, de entre todas las medidas realizadas en esta aleación, estas condiciones son las que más favorecen la nucleación isotérmica porque (i) la temperatura es constante durante intervalos de tiempo largos (Δt grande) y (ii) nos aproximamos a un máximo de 0.2 K del límite de metaestabilidad ($\Delta T = 0.2$ K). Sin embargo, ni aún en estas condiciones, se ha observado actividad apreciable en condiciones isotérmicas.

Cu-Al-Ni

En el cuadro 7.1 se resumen las medidas que se han llevado a cabo en la muestra de Cu-Al-Ni variando la temperatura de forma escalonada. A diferencia de lo observado en Cu-Zn-Al, el Cu-Al-Ni sí presenta actividad acústica a temperatura constante en algunos casos, lo que indica que el inicio de la transición ha tenido lugar en condiciones isotérmicas. Esta es una primera indicación de que las fluctuaciones térmicas juegan un papel relevante en la transición martensítica del Cu-Al-Ni. Aunque no se han hecho tantas medidas de este tipo como para poder caracterizar estadísticamente la transición, sí se puede obtener una idea cualitativa del comportamiento. Por un lado, para $\Delta T > 0.8$ K, la transición se ha observado en condiciones no isotérmicas para todos los valores de Δt y \dot{T} probados (Δt entre 1 h y 3 h y \dot{T} entre 0.1 y 0.5 K/min). Un

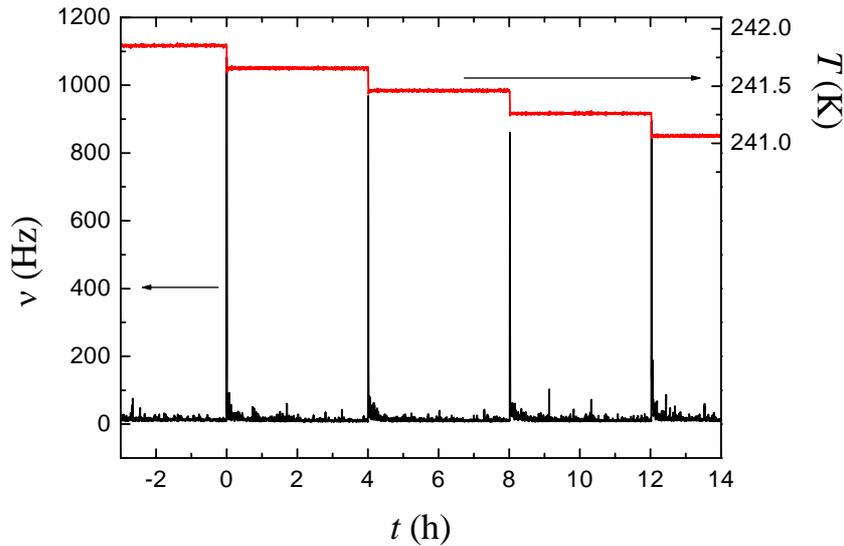


Figura 7.2: Ejemplo de la actividad acústica registrada en Cu-Zn-Al al variar la temperatura de forma escalonada con $\Delta t = 4$ h, $\Delta T = 0.2$ K y $\dot{T} = 1$ K/min.

ejemplo de este comportamiento se muestra en la Fig. 7.3 (a), donde se representa la actividad acústica ν en función de T detectada durante la medida CAN17 del cuadro 7.1. El gráfico interno muestra más claramente que, efectivamente, la transición en este caso se produce durante un descenso de T entre dos peldaños consecutivos. Por el contrario, en todas las medidas llevadas a cabo con $\Delta T < 0.8$ K, se ha observado la transición en condiciones isotérmicas, tal y como refleja, por ejemplo, la actividad acústica detectada en la medida CAN2 del cuadro 7.1 ($\Delta T = 0.5$ K) que se representa en la Fig. 7.3 (b) en función de T . En este caso, el gráfico interno indica la fluctuación en la temperatura que se detecta debido al calor latente de la transición.

Las medidas llevadas a cabo no son tan numerosas como para poder extraer una conclusión clara del efecto del ritmo de enfriamiento entre peldaños sucesivos \dot{T} . De cualquier forma, las medidas CAN9, CAN10, CAN11, CAN12 y CAN13 hechas a distintos \dot{T} y manteniendo $\Delta T = 0.8$ K indican que, para $\dot{T} = 0.1$ K/min [Fig. 7.4(a)], la transición se observa al disminuir T en todos los casos estudiados y, en cambio, para $\dot{T} = 0.5$ K/min [Fig. 7.4(b)], tiene lugar en condiciones isotérmicas. Así pues, parece ser que el hecho de disminuir T lentamente ayuda a que la transición tenga lugar en condiciones no isotérmicas. Suponiendo que en las temperaturas correspondientes a una de las rampas entre dos peldaños sucesivos hay partes del sistema en fase austenita metaestable, es fácil interpretar intuitivamente el efecto observado de \dot{T} ya que, cuanto más lento sea el descenso de T , más posibilidades hay de que la transición tenga lugar

Cuadro 7.1: Medidas en Cu-Al-Ni disminuyendo la temperatura de forma escalonada. La primera columna es el nombre que se utiliza en el texto para identificar cada medida y las tres columnas siguientes indican las condiciones en que se ha hecho la medida ($\Delta t, \Delta T, \dot{T}$). La última columna indica el carácter de la transición: térmicamente activado (TA) o atómico (A), según si se ha observado actividad acústica en condiciones isotérmicas o bien en un descenso de T entre dos peldaños consecutivos.

Nombre	Δt (h)	ΔT (K)	\dot{T} (K/min)	Carácter (TA/A)
CAN1	2	0.5	0.5	TA
CAN2	1	0.5	0.5	TA
CAN3	3	0.5	0.5	TA
CAN4	1	0.5	0.5	TA
CAN5	1	0.5	0.1	TA
CAN6	1	0.7	0.5	TA
CAN7	1	0.7	0.5	TA
CAN8	1	0.7	0.1	TA
CAN9	1	0.8	0.5	TA
CAN10	1	0.8	0.1	A
CAN11	1	0.8	0.5	TA
CAN12	1	0.8	0.1	A
CAN13	1	0.8	0.5	TA
CAN14	1	0.9	0.5	A
CAN15	3	1	0.5	A
CAN16	1	1	0.5	A
CAN17	1	1	0.5	A

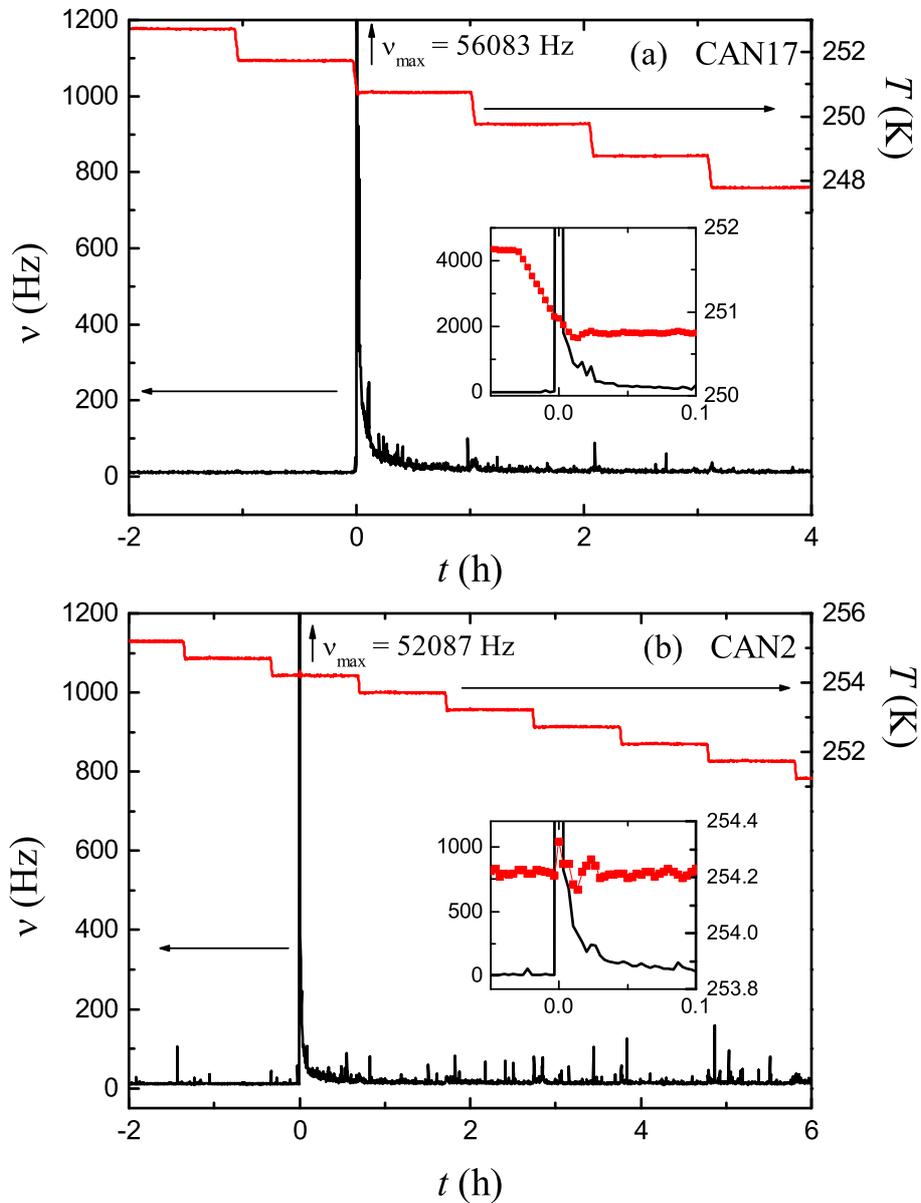


Figura 7.3: Actividad acústica correspondiente a las medidas (a) CAN17 [$\Delta T = 1$ K] y (b) CAN2 [$\Delta T = 0.5$ K] en Cu-Al-Ni. Los nombres de las medidas corresponden a la notación introducida en el cuadro 7.1 para Cu-Al-Ni. En ambos casos $\Delta t = 1$ h y $\dot{T} = 0.5$ K/min. El gráfico interno en (a) indica claramente que el inicio de la transición en la medida CAN17 tiene lugar en condiciones no isotérmicas. El gráfico interno en (b) muestra una fluctuación en la temperatura causado por el calor latente que se desprende durante la transición isotérmica de parte de la muestra.

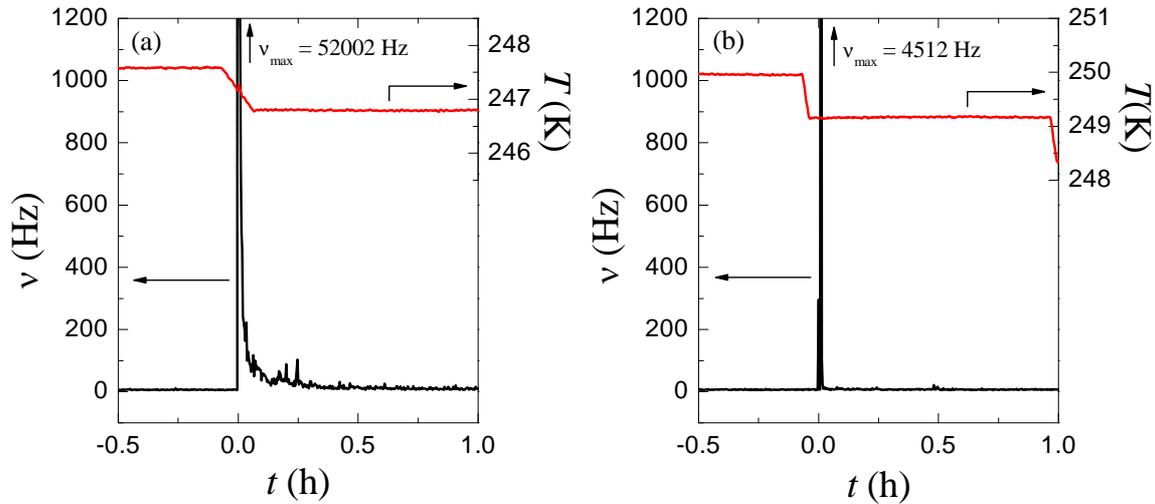


Figura 7.4: Actividad acústica en función del tiempo detectada en Cu-Al-Ni durante las medidas (a) CAN10 ($\dot{T} = 0.1$ K/min) y (b) CAN11 ($\dot{T} = 0.5$ K/min), ambas con $\Delta t = 1$ h y $\Delta T = 0.8$ K. En la medida CAN10 el primer pico notable de EA se observa en condiciones no isotérmicas. En cambio, en la medida CAN11 el primer pico notable se observa en condiciones isotérmicas.

inducida por las fluctuaciones térmicas durante el descenso. En este sentido, quizás el término “atérmica” utilizado para referirnos a las transiciones que se han observado en las rampas entre peldaños no sea muy afortunado debido a que, también en estos casos, las fluctuaciones pueden estar jugando un papel relevante difícil de separar del efecto de la disminución de T .

La comparación de la actividad acústica detectada durante la transición martensítica en Cu-Zn-Al [Fig. 7.2] con la que se detecta en la transición asociada al Cu-Al-Ni nos permite comprobar que estamos ante dos sistemas con transiciones claramente distintas desde un punto de vista cinético. La primera diferencia importante es que la muestra de Cu-Al-Ni presenta efectos térmicamente activados en condiciones en que el Cu-Zn-Al se comporta de forma atérmica. Así pues, en nuestras condiciones experimentales, el efecto de las fluctuaciones térmicas es más importante en el Cu-Al-Ni que en el Cu-Zn-Al. El segundo punto en que las dos muestras difieren notablemente es en el hecho de que la actividad acústica máxima ν_{max} observada en la transición del Cu-Zn-Al [Fig. 7.2] es considerablemente menor que la correspondiente a la transición del Cu-Al-Ni [Fig. 7.3], tanto si se produce en condiciones isotérmicas como en condiciones no isotérmicas. La tercera diferencia destacable es que, una vez se inicia la transición en el Cu-Zn-Al, la actividad acústica se reanuda con similar intensidad en las sucesivas

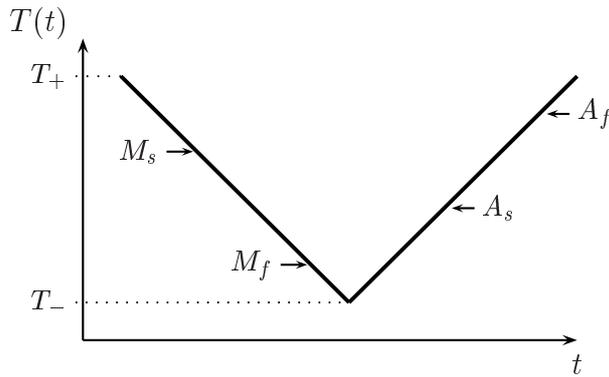


Figura 7.5: Representación esquemática de la variación continua de la temperatura. La temperatura varía dentro del intervalo $[T_-, T_+]$ con $T_+ > A_f$ y $T_- < M_f$ para asegurar que tanto la transición directa como la inversa se llevan a cabo completamente.

rampas entre peldaños. En cambio, en la muestra de Cu-Al-Ni, la transición se inicia de forma abrupta pero no se detecta una actividad similar en el resto de la medida.

7.3. Experimentos variando T de forma continua

En esta sección se muestran los resultados obtenidos a partir de experimentos llevados a cabo induciendo la TM disminuyendo la temperatura linealmente [Fig. 7.5] a un ritmo \dot{T} entre los límites T_+ y $T_- < T_+$, escogidos de manera que $T_+ > A_f$ y $T_- < M_f$. Estas condiciones sobre T_+ y T_- aseguran que, en la práctica³, las muestras se encuentran completamente en la fase austenita en $T = T_+$ y en la fase martensita en $T = T_-$. En estos experimentos nos centraremos en la transición directa ya que es en ésta en la que se espera que la nucleación juegue un papel importante⁴ y, por tanto, se puede intentar analizar en términos del marco teórico introducido en el capítulo 3.

7.3.1. Dependencia de ν con \dot{T}

Al variar la temperatura de forma continua, es de esperar que los sistemas en que las fluctuaciones no juegan un papel relevante en la transición de fase se comporten de forma distinta a aquéllos que presentan efectos térmicamente activados. En una transición puramente atérmica, la fracción de material transformada X_a depende

³Debido al esfuerzo que ejerce la fase martensita sobre la austenita, es posible que quede una pequeña fracción de material retenida en fase austenita aún a temperaturas muy bajas. Sin embargo, esto no es extremadamente importante en nuestro caso si, para una misma aleación, se utilizan los mismos límites T_+ y T_- durante todo el experimento.

⁴En ocasiones se ha observado [315, 316] nucleación en la transición inversa en muestras que, debido a un tratamiento termomecánico apropiado, tienen una estructura monocristalina en la fase martensítica. Sin embargo, este no es nuestro caso.

únicamente del parámetro de control que induce la transición [§ 1.5.4], que en el caso de nuestros experimentos es la temperatura T , es decir, $X_a = X_a(T)$. En esta situación, X_a depende del tiempo sólo de forma implícita a través de la dependencia temporal de la temperatura. Así pues, la variación infinitesimal de X_a en el tiempo viene dada por:

$$\frac{d}{dt}X_a(T(t)) = \dot{T}(t)\frac{d}{dT}X_a(T), \quad (7.1)$$

donde, en general, $\dot{T}(t) = dT/dt$ depende del tiempo y sólo en el caso en que T varíe linealmente es constante (este es nuestro caso). Desde un punto de vista intuitivo, si la fracción transformada depende sólo de T y la transición se extiende a un cierto intervalo de temperaturas, cuanto más rápidamente se induzca la transición, la fracción de sistema que transforme por unidad de tiempo debe ser mayor, lo que explica que dX_a/dt sea proporcional al ritmo de variación de T .

En cambio, en una transición térmicamente activada, la fracción transformada, que denotaremos como X_{th} , depende del parámetro de control T igual que en el caso atómico pero, además, depende explícitamente del tiempo: $X_{th} = X_{th}(T, t)$. Por tanto, la variación de X_{th} tiene dos contribuciones, una debida a la variación de T y otra asociada a la dependencia explícita con el tiempo:

$$\frac{d}{dt}X_{th}(T(t), t) = \dot{T}(t)\frac{\partial}{\partial T}X_{th}(T, t) + \frac{\partial}{\partial t}X_{th}(T, t). \quad (7.2)$$

Para unir estas ideas con nuestros experimentos, es preciso hacer una hipótesis sobre la relación entre la actividad acústica ν y la fracción transformada. Como vimos en la sección § 6.1.2, la actividad acústica generada durante la TM es proporcional a la cantidad de material transformada [39, 40] y a la velocidad de propagación de las interfaces [305]. Teniendo en cuenta la proporcionalidad con la velocidad de transformación, la actividad acústica en una transformación atómica ν_a cumple que

$$\frac{\nu_a}{\dot{T}(t)} \propto \frac{1}{\dot{T}(t)}\frac{d}{dt}X_a(T(t)) = \frac{d}{dT}X_a(T), \quad (7.3)$$

de manera que la magnitud $\nu_a/\dot{T}(t)$, que llamaremos *actividad acústica reducida*, depende únicamente de T .

En cambio, para una transición térmicamente activada, la actividad acústica reducida, que en este caso denotaremos como $\nu_{th}/\dot{T}(t)$, depende tanto del ritmo de variación de la temperatura como del tiempo:

$$\frac{\nu_{th}}{\dot{T}(t)} \propto \frac{\partial}{\partial T}X_{th}(T, t) + \frac{1}{\dot{T}(t)}\frac{\partial}{\partial t}X_{th}(T, t). \quad (7.4)$$

Es importante notar que todas las condiciones se han presentado en forma local en el tiempo porque, en principio, el efecto de las fluctuaciones térmicas no tiene porqué ser igual en todo el intervalo de temperaturas al que se extiende la transición.

Para estudiar la dependencia de $\nu(T)$ con \dot{T} es necesario minimizar, en la medida de lo posible, los efectos debidos al ciclado térmico o al envejecimiento de la muestra. De hecho, el efecto más a tener en cuenta al comparar ciclos sucesivos es el ciclado térmico. En el capítulo 8 se muestra que, tras el tratamiento térmico al que se somete la muestra de Cu-Zn-Al [§ 6.4], la TM llega a ser reproducible (dentro del error experimental) tras haber sido inducida unas 20 veces. Teniendo en cuenta esto, antes de hacer las medidas que se presentan a continuación comparando $\nu(T)$ a distintos \dot{T} , se ha inducido la TM más de 50 veces para asegurar que los efectos del ciclado térmico no son importantes. En el caso del Cu-Zn-Al, la temperatura de transición M_s es una variable determinista (dentro de nuestro error experimental) una vez se ha llegado a una situación en que la transición es reproducible ciclo a ciclo. En cambio, haciendo más de 50 ciclos en la muestra de Cu-Al-Ni no se llega a conseguir un comportamiento reproducible⁵ de $\nu(T)$. Esto se observa en la Fig. 7.6 en que se representa la actividad acústica detectada durante 3 ciclos sucesivos con $\dot{T} = 3$ K/min hechos después de haber inducido la TM más de 50 veces. En este caso, no hay una tendencia clara con el ciclado. Como veremos más adelante al estudiar la dependencia de M_s con \dot{T} , esta falta de reproducibilidad está asociada mayoritariamente al efecto de las fluctuaciones térmicas y los efectos del ciclado y del envejecimiento se pueden separar de los asociados a las fluctuaciones térmicas.

La Fig. 7.7(a) muestra la actividad acústica asociada al Cu-Zn-Al detectada en enfriamientos continuos a distintos \dot{T} comprendidos entre $\dot{T} = 0.1$ K/min y $\dot{T} = 5$ K/min. Para cualquier valor de T , ν es sistemáticamente mayor cuanto mayor es el ritmo de enfriamiento, cosa que está de acuerdo con el hecho de que la fracción de muestra transformada presenta una contribución proporcional a \dot{T} [Ecs. (7.1) y (7.2)]. Los resultados de un experimento similar en el Cu-Al-Ni se muestran en la Fig. 7.7(b), donde se puede apreciar que ν no presenta una dependencia clara con \dot{T} comparable a la que se observa en el caso del Cu-Zn-Al. Este resultado no es sorprendente si tenemos en cuenta que la no reproducibilidad se manifiesta hasta incluso entre los datos de distintos ciclos hechos a un mismo \dot{T} , tal y como se ha mostrado en la Fig. 7.6.

De acuerdo con las Ecs. (7.3) y (7.4), es interesante representar la actividad acústica

⁵La no reproducibilidad parece estar ligada a la estructura 2H de la fase martensítica ya que también se observa en aleaciones de Cu-Zn-Al que presentan una TM $\beta \rightarrow 2H$ [40].

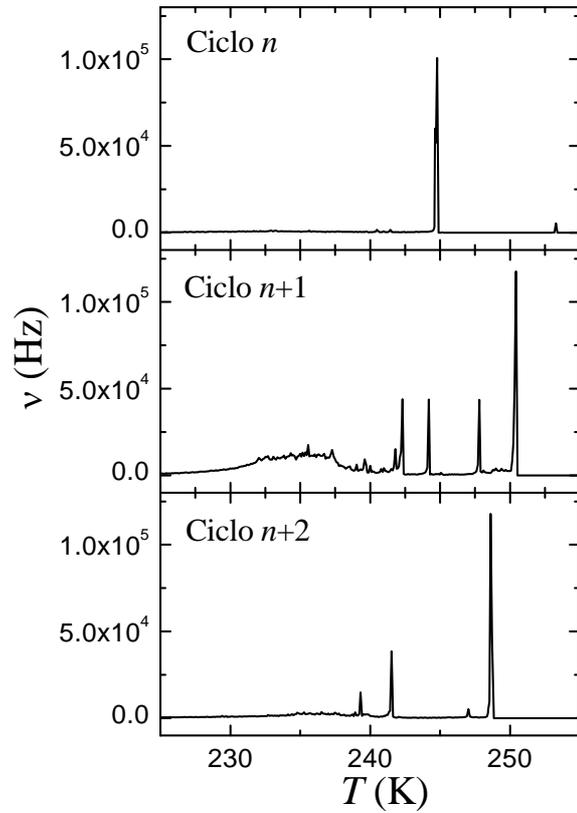


Figura 7.6: Actividad acústica detectada durante tres transformaciones sucesivas en Cu-Al-Ni enfriando a $\dot{T} = 3$ K/min.

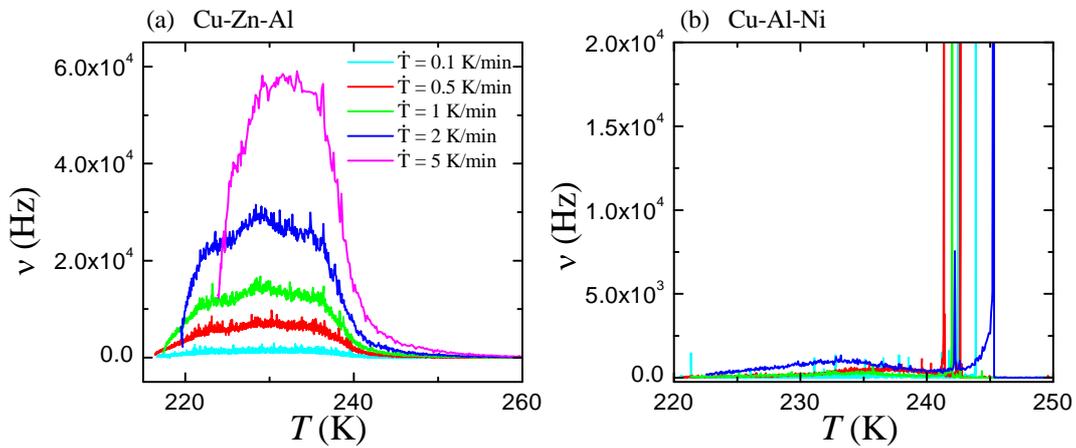


Figura 7.7: (a) Actividad acústica $\nu(T)$ detectada durante enfriamientos continuos en Cu-Zn-Al a distintos ritmos de enfriamientos comprendidos entre $\dot{T} = 0.1$ K/min y $\dot{T} = 5$ K/min, tal y como indica la leyenda. (b) Actividad acústica detectada en la TM de Cu-Al-Ni durante enfriamientos hechos a distintos valores de \dot{T} comprendidos entre $\dot{T} = 0.1$ K/min y $\dot{T} = 2$ K/min asociados con los colores indicados en la leyenda en (a).

reducida ν/\dot{T} para medidas hechas a distintos ritmos de enfriamiento ya que, en el caso en que una transición se comporte de forma atérmica, la Ec. (7.3) demuestra que se debe obtener un escalado de la actividad reducida asociada a distintos ritmos \dot{T} al representar en función de T y, en cambio, no se debería encontrar tal escalado en un caso térmicamente activado. Experimentalmente, el ritmo \dot{T} no se mantiene estrictamente constante sino que presenta algunas desviaciones respecto a su valor nominal. Debido a esto, es necesario utilizar el ritmo de enfriamiento en cada instante $\dot{T}(t)$ para obtener ν/\dot{T} de la manera más exacta posible. En la práctica, esto se ha llevado a cabo derivando la temperatura numéricamente utilizando una fórmula de derivación a dos puntos para la temperatura. Dado que el intervalo de muestreo Δt de la medida es independiente de t , esta derivada se escribe sencillamente como:

$$\dot{T}(t) = \frac{T(t + \Delta t) - T(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (7.5)$$

En la Fig. 7.8(a) se representa ν/\dot{T} correspondiente a los datos presentados en la Fig. 7.7(a). Se observa un buen escalado a lo largo de todo el intervalo de temperaturas al que se extiende la transición. El gráfico interno de la figura demuestra con más detalle la calidad del escalado en el inicio de la transición. La dispersión de los datos es mayor cuanto menor es \dot{T} , cosa que es debida a la propagación del error en \dot{T} . El error relativo asociado a ν/\dot{T} viene dado por:

$$\frac{\delta(\nu/\dot{T})}{\nu/\dot{T}} = \frac{\delta\nu}{\nu} + \frac{\delta T}{\dot{T}\Delta t}, \quad (7.6)$$

donde Δt es el tiempo de muestreo en el experimento que, en las medidas presentadas en la Fig. 7.8, es $\Delta t = 2$ s. $\delta\nu$ y δT son, respectivamente, el error en la actividad acústica y en la temperatura. En nuestras condiciones experimentales, $\delta T \sim 0.05$ K y, para las transiciones estudiadas, $\delta\nu/\nu \simeq 10^{-3}$. Con estos datos vemos que, para cualquiera de los ritmos \dot{T} estudiados, la primera contribución a $\delta(\nu/\dot{T})$ es despreciable en la práctica y el error relativo de ν/\dot{T} viene dado por $0.025 \text{ [K/s]}/\dot{T}$, resultado que concuerda con la dispersión observada en la Fig. 7.8(b), expresando \dot{T} en K/s.

En el caso del Cu-Al-Nino se encuentra ningún indicio de escalado de la actividad acústica reducida, tal y como pone de manifiesto la Fig. 7.8(b). De hecho, no se observa escalado ni tan sólo en las regiones en que la actividad acústica es menor (región de baja temperatura mostrada en el gráfico interno de la figura). La ausencia de escalado indica, una vez más, que la TM en esta aleación tiene un carácter térmicamente activado. De hecho, la ausencia de escalado se podía intuir a partir de la no reproducibilidad de ν detectada en transformaciones sucesivas hechas enfriando al mismo ritmo \dot{T} [Fig. 7.6] ya que, a \dot{T} fijado, si no escala ν , no puede escalar ν/\dot{T} .

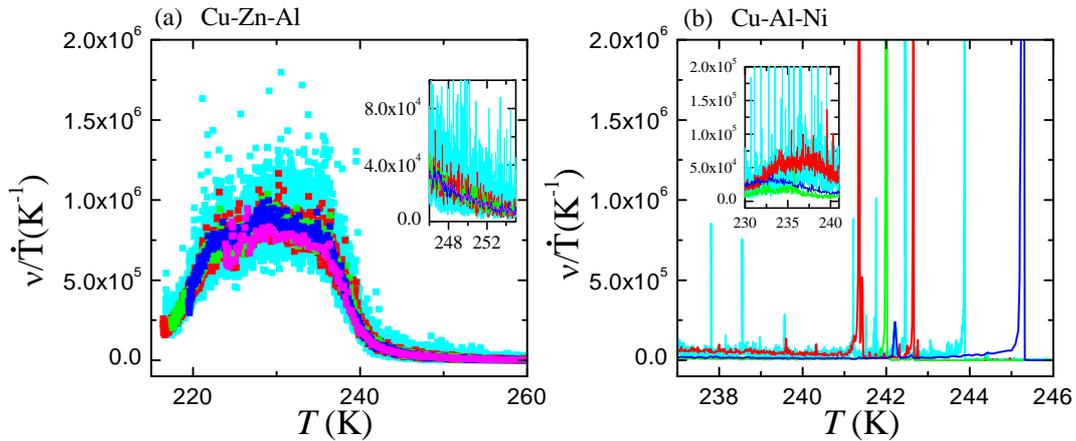


Figura 7.8: (a) Actividad acústica reducida ν/\dot{T} (en función de T) correspondiente a la muestra de Cu-Zn-Al obtenida a partir de los datos representados en la Fig. 7.7(a). En esta ocasión, se han representado los datos con puntos para destacar con mayor claridad el escalado. Los colores corresponden a los distintos valores de \dot{T} indicados en la leyenda de la Fig. 7.7(a). El gráfico interno muestra un detalle del inicio de la transición. (b) Actividad acústica reducida del Cu-Al-Ni asociada a los datos representados en la Fig. 7.7(b). En este caso, el gráfico interno muestra un detalle de la región de bajas temperaturas.

7.3.2. Dependencia de M_s con \dot{T} en Cu-Al-Ni

Los resultados presentados en relación con el Cu-Al-Ni no sólo indican que no existe un buen escalado en este sistema sino que, además, muestran que⁶ M_s presenta un carácter marcadamente estocástico, como cabría esperar en una transición térmicamente activada según se ha argumentado en el capítulo 3. En consecuencia, tiene sentido estudiar cómo depende M_s de \dot{T} desde un punto de vista estadístico. Con este fin, se ha inducido muchas veces la TM a distintos ritmos ($\dot{T} = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ y 6 K/min) variando la temperatura cíclicamente entre los límites $T_+ = 300$ K y $T_- = 220$ K. La Fig. 7.9(a) muestra los valores de M_s obtenidos en el conjunto total de medidas que se resumen en el cuadro 7.2. Tanto en la figura como en el cuadro se puede apreciar que, habitualmente, las medidas se han llevado a cabo en distintas series dentro de las cuales se hacen varios ciclos a un mismo ritmo de enfriamiento. Las medidas presentadas se han hecho durante un intervalo de tiempo de unos 7 meses a partir del momento en que se considera que se ha ciclado suficiente la muestra como

⁶La TM en el Cu-Al-Ni tiene un carácter muy abrupto que permite determinar M_s de forma sencilla asociándola con la temperatura a la que se observa el primer pico notable en la actividad acústica. En esta aleación, el primer pico es, habitualmente, el de mayor altura.

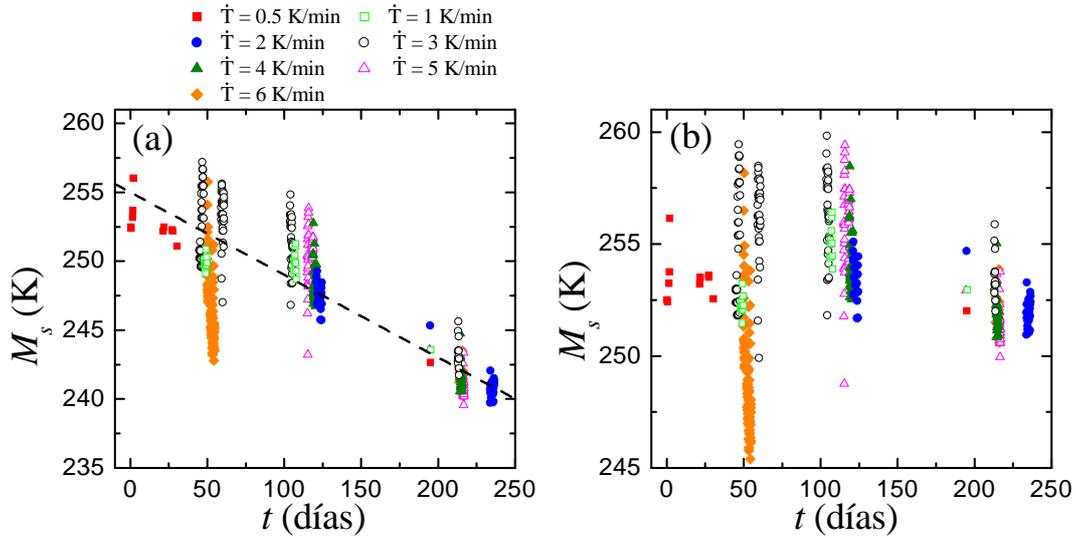


Figura 7.9: (a) M_s detectada en cada una de las transformaciones inducidas en Cu-Al-Ni. En la leyenda se indica el ritmo de enfriamiento \dot{T} correspondiente a cada tipo de símbolo. La línea discontinua corresponde a la estimación de la tendencia del promedio de M_s en periodos largos de tiempo. (b) M_s corregida de la tendencia asociada al envejecimiento. Los símbolos corresponden a la misma leyenda que en (a).

para que los efectos de ciclado no sean relevantes. Para detectar posibles efectos de envejecimiento, cada una de las series de medidas a distintos \dot{T} se ha repetido varias veces a lo largo de los 7 meses y, además, los valores estudiados de \dot{T} se han intentado distribuir de manera aleatoria dentro de la secuencia total de medidas. A parte de estas precauciones, las distintas series están separadas entre sí por períodos de tiempo aleatorios comprendidos entre 1 y 1000 horas, aproximadamente. Comparando los valores de $\langle M_s \rangle$ correspondientes a distintas series de medidas a un mismo ritmo \dot{T} [Fig. 7.9(a)], se puede apreciar un cierto descenso del promedio de $\langle M_s \rangle$ con el tiempo. Calculando el ritmo promedio de descenso de M_s para cada⁷ \dot{T} y promediando a todos los ritmos, es posible estimar una pequeña disminución de $\langle M_s \rangle$ de (0.05 ± 0.02) K/día (~ 1.4 K/mes). La línea discontinua representada en la Fig. 7.9(a) indica la disminución de $\langle M_s \rangle$. A diferencia del comportamiento de $\langle M_s \rangle$, se ha comprobado que la desviación estándar $\sigma_s = (\langle M_s^2 \rangle - \langle M_s \rangle^2)^{1/2}$ asociada a M_s no depende del envejecimiento. La variación de $\langle M_s \rangle$ es suficientemente pequeña como para considerar que el envejecimiento no afecta notablemente a la comparación de ciclos sucesivos o, hasta incluso, a la comparación de los ciclos dentro de una misma serie. En consecuencia,

⁷Se ha comprobado que el ritmo de descenso de $\langle M_s \rangle$ no depende en gran medida de \dot{T} .

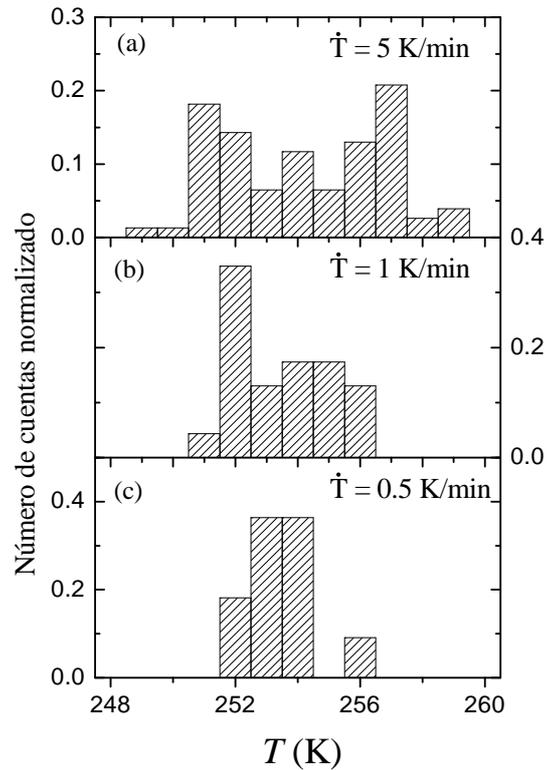


Figura 7.10: Histogramas de M_s en Cu-Al-Ni para (a) $\dot{T} = 5$ K/min, (b) $\dot{T} = 1$ K/min y (c) $\dot{T} = 0.5$ K/min.

despreciar la pequeña disminución de $\langle M_s \rangle$ no afecta al análisis de escalado cuyos datos se han presentado en la Fig. 7.8. De cualquier forma, sí que es importante corregir de esta deriva los datos presentados en la Fig. 7.9(a). Una vez corregidos dichos datos, se puede pasar al análisis de las propiedades estadísticas de M_s y suponer que su comportamiento está ligado únicamente al efecto de las fluctuaciones térmicas en la transición.

En la Fig. 7.10 se comparan los histogramas normalizados de M_s para distintos valores de \dot{T} . De esta comparación se concluye que el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la transición aumenta con el ritmo de enfriamiento.

La obtención de histogramas precisos que permitan hacer un estudio cuantitativo de la dependencia de M_s con \dot{T} requiere una gran estadística. Sin embargo, es posible obtener resultados cuantitativos sobre el comportamiento de la distribución de M_s en función de \dot{T} estudiando los momentos de dicha distribución. En particular, se han estimado los valores del valor medio $\langle M_s \rangle$ y la desviación estándar σ_s de M_s para cada \dot{T} a partir de los datos representados en la Fig. 7.9(b). El comportamiento de estas dos magnitudes en función de \dot{T} se presenta en la Fig. 7.11. Por un lado, el valor medio de la temperatura de transición parece decrecer débilmente al aumentar el ritmo de enfriamiento. Por otro lado, la desviación estándar de los valores de M_s presenta un

Cuadro 7.2: Resumen de las medidas hechas en Cu-Al-Ni para estudiar estadísticamente la TM. En la primera columna se indica el ritmo de enfriamiento \dot{T} (K/min) de cada conjunto de medidas. La segunda columna indica el número de ciclos de temperatura realizados en una cierta serie de medidas cuyo instante de inicio t_{inicio} aproximado se indica en días en la tercera columna. Finalmente, en la última columna se resume el número total de medidas hechas a cada \dot{T} correspondiente a la suma del número de medidas en cada una de las series presentadas en la segunda columna. Para el ritmo $\dot{T} = 0.5$ K/min, únicamente se ha indicado el número total de ciclos realizados porque, habitualmente, las medidas se han hecho en series de una única medida.

\dot{T} (K/min)	Ciclos por serie	t_{inicio} (días)	Número de ciclos
0.5	habitualmente 1	–	11
1	11	48	
	11	106	
	1	192	23
2	9	119	
	30	120	
	1	192	
	34	234	74
3	49	45	
	35	59	
	35	104	
	15	213	134
4	20	119	
	20	120	
	10	213	
	20	213	70
5	23	115	
	23	118	
	1	192	
	10	213	
	20	213	54
6	30	51	
	83	52	
	10	213	
	20	213	143

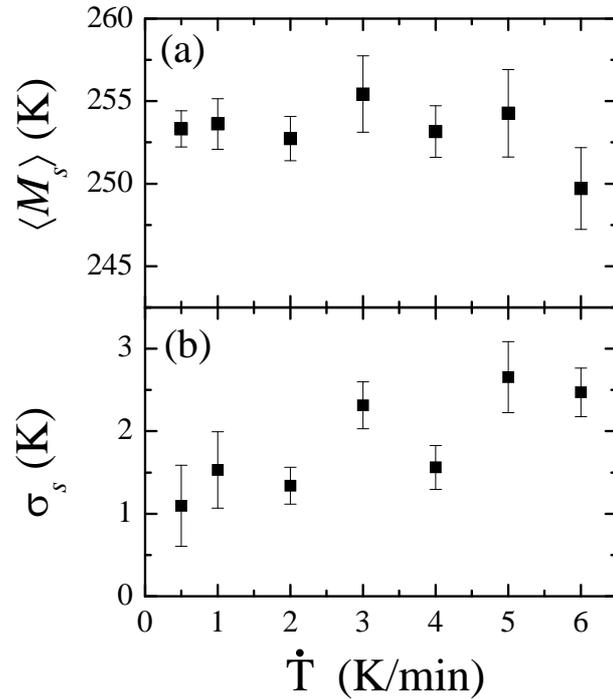


Figura 7.11: (a) Promedio $\langle M_s \rangle$ y (b) desviación σ_s correspondientes a la TM en Cu-Al-Ni en función de \dot{T} .

aumento con \dot{T} más claro que el descenso observado en $\langle M_s \rangle$.

7.3.3. Microestructura en Cu-Al-Ni

Las micrografías (a)–(d) mostradas en la Fig. 7.12 corresponden a la microestructura (microscopía óptica) de la superficie de la aleación Cu-Al-Ni en cuatro transformaciones martensíticas sucesivas inducidas disminuyendo la temperatura a un ritmo de aproximadamente 10 K/min. Estas micrografías demuestran que no sólo la actividad acústica es no reproducible de ciclo a ciclo [Fig. 7.6] sino que la microestructura final de la transformación tampoco lo es. También se ha grabado en vídeo cada una de las transformaciones, lo que nos permite comprobar que la mayor parte de la muestra transforma de forma abrupta a una determinada temperatura M_s (que presenta una dispersión de unos 7 K), cosa que no es sorprendente si tenemos en cuenta los resultados presentados en la sección anterior para esta muestra. En cambio, en observaciones similares [317] en aleaciones de Cu-Zn-Al que transforman a una estructura $18R$, la microestructura de la fase martensítica es reproducible y la transformación no es tan abrupta, cosa que también concuerda con la actividad acústica observada en Cu-Zn-Al. Como se discute con más detalle en el capítulo 8, la microscopía óptica y la EA dan detalles a escalas espaciales y temporales distintas (por ejemplo, la microscopía óptica es menos sensible que la EA a procesos de corta duración). Sin embargo, tanto

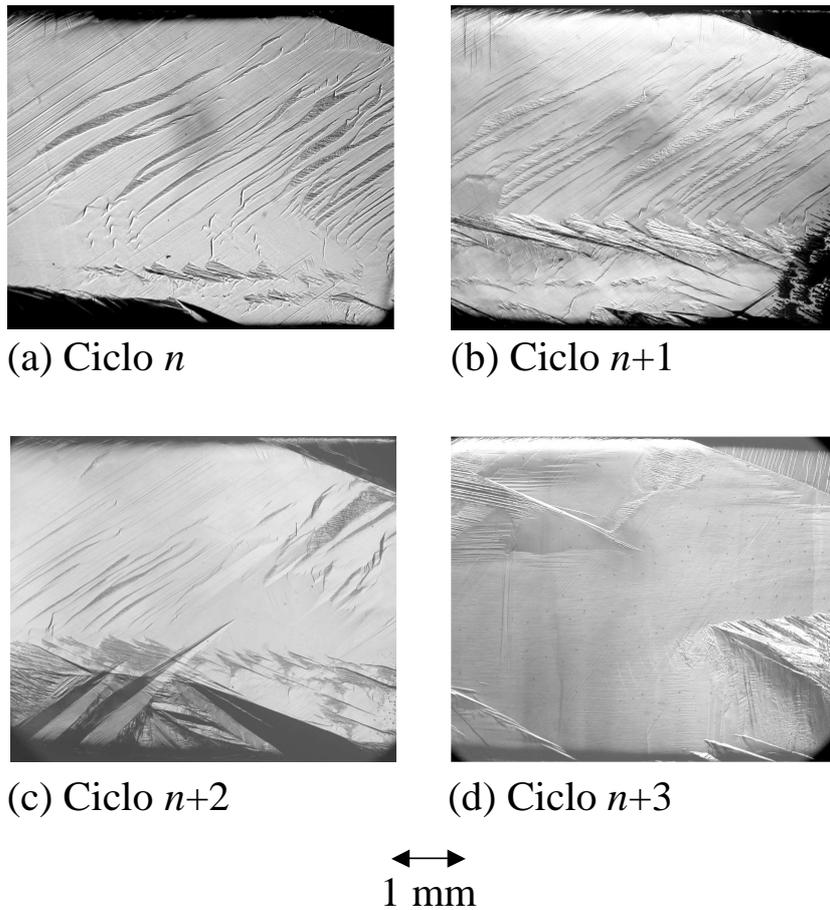


Figura 7.12: (a)–(d) Micrografías correspondientes a la microestructura de la fase martensítica del Cu-Al-Ni observada con un microscopio óptico en cuatro transformaciones sucesivas (cuando la muestra lleva más de $n \sim 550$ transformaciones) enfriando a un ritmo de, aproximadamente, 10 K/min. La escala de las micrografías se ha indicado en la parte inferior de la figura.

la reproducibilidad en la TM del Cu-Zn-Al como la falta de reproducibilidad en la TM del Cu-Al-Ni se detectan con ambas técnicas.

La no reproducibilidad de la microestructura en la fase martensítica se puede atribuir a las fluctuaciones térmicas. Una vez la temperatura es suficientemente baja como para que haya distintas partes del sistema en una situación metaestable, la transición se puede iniciar aleatoriamente en cualquiera de estos puntos por efecto de las fluctuaciones. Una vez se inicia la transición martensítica en un determinado punto, el campo de esfuerzos en el sistema va cambiando por el crecimiento de esta fase y, eventualmente, el crecimiento se detiene, bien sea porque el campo interno de esfuerzos generado impide el crecimiento o bien porque se genera algún tipo de defecto. El hecho de que el punto de inicio de la transición sea estocástico, hace que el campo de esfuerzos creado por el crecimiento de la primera placa de martensita sea, en general, distinto para cada realización de la transición. Debido a esto, la nucleación y el crecimiento de las placas que se forman una vez ha transformado parte del sistema está condicionada por el lugar concreto donde hayan transformado las placas anteriores y, además, por los

efectos intrínsecos de las fluctuaciones térmicas. En resumen, si el lugar de inicio de la transformación es aleatorio, el resto de la transformación refleja esta aleatoriedad inicial y la aleatoriedad intrínseca asociada a la nucleación de cada placa, lo que explica que la estructura final de la fase martensítica sea distinta para cada realización de la TM. En este razonamiento se ha supuesto, por simplicidad, que la nucleación de placas distintas de martensita tiene lugar de forma secuencial. Sin embargo, en general, las fluctuaciones pueden hacer que nucleee simultáneamente la fase martensítica en distintos puntos del sistema, lo que hace el esquema más complicado aún.

En el caso en que la transición tenga lugar en condiciones prácticamente atérmicas (Cu-Zn-Al), la nucleación siempre se inicia en el primer punto del sistema que llega al límite de metaestabilidad y el campo de esfuerzos interno generado por la formación de esta placa es reproducible en realizaciones distintas y lo mismo sucede para las placas siguientes que se van formando.

7.4. Análisis de la dependencia de M_s con \dot{T} en Cu-Al-Ni

El marco general introducido en el capítulo 3 permite interpretar el comportamiento de $\langle M_s \rangle$ y σ_s en función de \dot{T} correspondiente al Cu-Al-Ni [§ 7.3.2]. Para ello es necesario identificar los parámetros propios de la TM inducida disminuyendo la temperatura con la notación utilizada en general en los modelos presentados en el capítulo 3. Tal identificación se resume en el cuadro 7.3. En nuestros experimentos el parámetro de control es la temperatura. En los modelos se hizo la hipótesis de que el tiempo característico asociado a las fluctuaciones τ_{fl} [Cuadro 3.2] es independiente del parámetro de control. Esto no es cierto en general cuando el parámetro de control es la temperatura. Sin embargo, el intervalo $[T_L, T_H]$ dentro del que puede tener lugar el inicio de cada una de las transiciones martensíticas estudiadas en esta tesis es de esperar que sea pequeño en comparación con los valores de la temperatura en este intervalo (ver la Fig. 7.11). Gracias a esto, es razonable considerar que τ_{fl} es independiente de T . Una vez hecha esta puntualización, según los argumentos presentados en el capítulo 3, el comportamiento teórico esperado para $\langle M_s \rangle$ y σ_s se obtiene a partir de las Ecs. (3.62) y (3.64):

$$\langle M_s \rangle(T_H, \Delta, \epsilon, \epsilon') = T_H - \Delta \mathcal{Q}_0(\epsilon, \epsilon') \quad (7.7)$$

$$\sigma_s(\Delta, \epsilon, \epsilon') = \Delta \sqrt{2\mathcal{Q}_0(\epsilon, \epsilon') - 2\mathcal{Q}_1(\epsilon, \epsilon') - \mathcal{Q}_0^2(\epsilon, \epsilon')}, \quad (7.8)$$

Cuadro 7.3: Correspondencia entre las magnitudes utilizadas en el marco teórico presentado en el capítulo 3 y las correspondientes a la TM inducida disminuyendo la temperatura.

Magnitud	Modelos	Experimentos
Parámetro de control	Ψ	T
Ritmo de control	$\dot{\Psi}$	\dot{T}
Inicio de transición	Ψ_s	M_s
Intervalo fluctuaciones	$[\Psi_L, \Psi_H]$	$[T_L, T_H]$

donde, de forma equivalente a la definición dada para Δ en la sección § 3.2.3, $\Delta = (T_H - T_L)$ en el caso experimental que nos ocupa. En todos los casos se ha indicado, en general, la dependencia con $\epsilon = \tau_{fl}/\tau_{dr}$ y $\epsilon' = \tau_{fl}/\tau_r$ correspondiente al modelo más general THIII. Sin embargo, los modelos THI y THII únicamente consideran el parámetro ϵ [§ 3.2.3 y § 3.2.4].

Los parámetros que describen el comportamiento de $\langle M_s \rangle$ y σ_s del Cu-Al-Ni en cada uno de los modelos propuestos se han obtenido ajustando por mínimos cuadrados simultáneamente las expresiones (7.7) y (7.8) a los datos de $\langle M_s \rangle$ y de σ_s , respectivamente. Para hacer un ajuste simultáneo de los datos correspondientes a $\langle M_s \rangle$ y a σ_s , se ha minimizado la distancia cuadrática media siguiente:

$$\chi^2 = \sum_{\dot{T}} \left[1 - \frac{\langle M_s \rangle^{teor}(T_H, \Delta, \epsilon(\dot{T}), \epsilon')}{\langle M_s \rangle(\dot{T})} \right]^2 + \sum_{\dot{T}} \left[1 - \frac{\sigma_s^{teor}(\Delta, \epsilon(\dot{T}), \epsilon')}{\sigma_s(\dot{T})} \right]^2. \quad (7.9)$$

El superíndice *teor* en $\langle M_s \rangle^{teor}$ y σ_s^{teor} se ha añadido para indicar con claridad que estas son las funciones que ajustamos a los datos [Ecs. (7.7) y (7.8), respectivamente), mientras que $\langle M_s \rangle(\dot{T})$ y $\sigma_s(\dot{T})$ son los datos en función de \dot{T} . La función χ^2 corresponde a la distancia cuadrática media de los cocientes $\langle M_s \rangle^{teor}/\langle M_s \rangle(\dot{T})$ y $\sigma_s^{teor}/\sigma_s(\dot{T})$ a 1, cosa que permite minimizar la distancia simultáneamente a dos conjuntos de datos $\{\langle M_s \rangle(\dot{T})\}$ y $\{\sigma_s(\dot{T})\}$ cuyos valores típicos son muy distintos. Para la minimización de esta función de varias variables, se ha utilizado el método *simplex* [193]. En la Ec. (7.9) también se ha indicado explícitamente que la dependencia con \dot{T} de las funciones $\langle M_s \rangle^{teor}$ y en σ_s^{teor} está contenida totalmente en el parámetro $\epsilon = \dot{T}\tau_{fl}/\Delta$.

Los parámetros obtenidos ajustando las expresiones (7.7) y (7.8) a los datos experimentales para cada uno de los modelos propuestos se resumen en el cuadro 7.4. Los ajustes correspondientes a dichos parámetros se representan en la Fig. 7.13 con líneas continuas. En el cuadro (segunda columna) se indican cuales son los parámetros que se han considerado como libres en los ajustes correspondientes a cada modelo así como

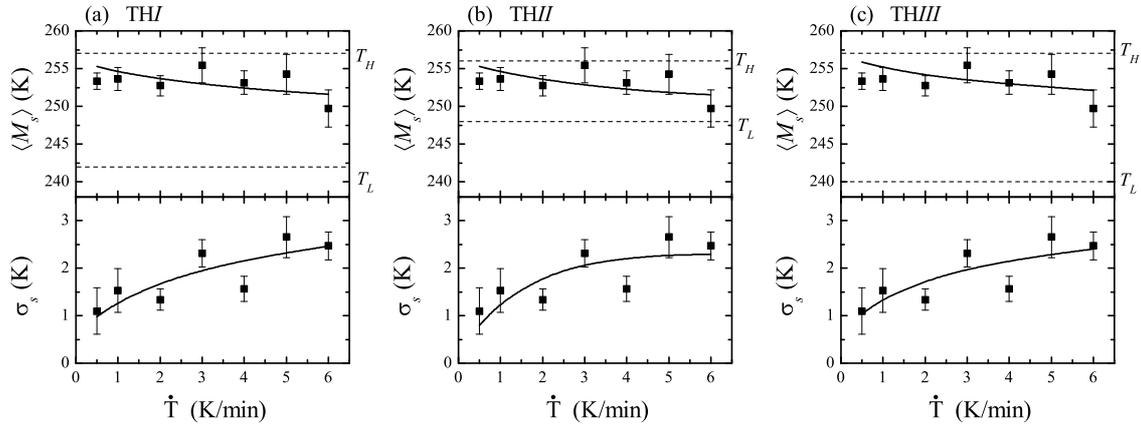


Figura 7.13: Datos correspondientes a $\langle M_s \rangle$ y σ_s (puntos cuadrados) y ajustes correspondientes a los modelos (a) *THI*, (b) *THII* y (c) *THIII* representados con líneas continuas. Los límites T_H y T_L en que las fluctuaciones son operativas de acuerdo con cada modelo se indican con líneas horizontales discontinuas en cada uno de los gráficos correspondientes a $\langle M_s \rangle$.

los valores de la función χ^2 en el mínimo, lo que nos da una idea cuantitativa de la bondad de los ajustes.

Como se puede apreciar, el intervalo $[T_L, T_H]$ dentro del que se puede iniciar la transición es, en todos los casos, menor que 20 K, lo que confirma la hipótesis que nos ha permitido argumentar que una posible dependencia de τ_{fl} con T no es importante en nuestras condiciones. Sin embargo, el intervalo es suficientemente amplio como para que el efecto de las fluctuaciones sea notable.

Análisis basado en los modelos *THI* y *THII*. El valor de τ_{fl} correspondiente a los modelos *THI* y *THII* es el mismo dentro de las barras de error. En la sección § 3.2.3 vimos que los efectos térmicamente activados en condiciones metaestables son notables si $\tau_{fl} \sim \tau_{dr} (= \Delta/\dot{T})$, es decir, si $\epsilon \sim 1$. El cuadro 7.4 muestra los intervalos de ϵ a los que se extienden nuestros experimentos teniendo en cuenta que, para el análisis estadístico de M_s , se ha estudiado la TM con ritmos de enfriamiento entre 0.5 K/min (= 0.0083 K/s) y 6 K/min (= 0.1 K/s). Como se puede apreciar, tanto con respecto al modelo *THI* como al modelo *THII*, todos los experimentos hechos en Cu-Al-Ni corresponden a ritmos de enfriamiento tales que ϵ no es muy diferente de 1, lo que explica que se hayan observado efectos térmicamente activados notables en condiciones metaestables en esta aleación. Según el modelo *THI*, se observaría un comportamiento cuasiatérmico en experimentos hechos a $\dot{T} > 45$ K/min ($\epsilon > 1$) y,

Cuadro 7.4: Parámetros obtenidos a partir de los ajustes no lineales de los modelos *THI*, *THII* y *THIII* a los datos de $\langle M_s \rangle$ y σ_s . El parámetro τ_{fl}^{-1} es la frecuencia de intentos de nucleación que corresponde [Cuadro 3.2] a ω en el modelo *THI*, a $27\nu_0/2\mathcal{F}_\tau$ en el modelo *THII* y a D/A_0^2 en el modelo *THIII*. Debido a que ϵ depende del ritmo de enfriamiento, se presenta el intervalo explorado experimentalmente que está determinado por los valores máximo ($\dot{T} = 6$ K/min = 0.1 K/s) y mínimo ($\dot{T} = 0.5$ K/min = 0.0083 K/s) de \dot{T} estudiados en los experimentos.

Modelo	Parámetros ajustados	χ^2	T_H (K)	T_L (K)	Δ	τ_{fl}^{-1} (s $^{-1}$)	τ_{fl} (s)	τ_r (s)	Intervalo ϵ	ϵ'
<i>THI</i>	T_H, T_L, ω	0.24	257 ± 1	242 ± 1	15 ± 2	$\omega = (5.2 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	20 ± 2	–	[0.01, 0.13]	–
<i>THII</i>	T_H, T_L, ν_{fl}	0.32	256 ± 1	248 ± 1	8 ± 2	$\nu_{fl} = (5.2 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	20 ± 2	–	[0.02, 0.24]	–
<i>THIII</i>	$T_H, T_L, \tau_{fl}, \epsilon'$	0.24	257 ± 1	240 ± 2	17 ± 3	$(10 \pm 1) \times 10^{-3}$	102 ± 10	3.1 ± 0.6	[0.05, 0.59]	33 ± 3

según el modelo *THII*, tal comportamiento se debería observar para $\dot{T} > 10$ K/min ($\epsilon > 1/6$).

Por otro lado, nuestros experimentos en este material se encuentran siempre en la región $\epsilon < \epsilon_{max}$, donde ϵ_{max} es el valor de ϵ para el que la desviación estándar σ_s presenta un máximo ($\epsilon_{max} \simeq 0.790$ para el modelo *THI* [§ 3.2.3, Fig. 3.5] y $\epsilon_{max} \simeq 0.26$ para el modelo *THII* [§ 3.2.4]). Esto explicaría que obtengamos un aumento de σ_s para todos los ritmos estudiados.

Con los datos del cuadro 7.4, se deduce que el modelo *THI* predice un descenso de σ_s para ritmos $\dot{T} \gtrsim 35$ K/min mientras que, según el modelo *THII*, tal descenso se debería observar enfriando a $\dot{T} \gtrsim 6.24$ K/min. Lamentablemente, el sistema experimental utilizado no permite controlar de forma correcta la temperatura para ritmos mayores que aproximadamente 6 K/min [§ 6.2.4], de tal forma que no es posible comprobar si la predicción del descenso de σ_s para valores elevados de \dot{T} se observa en los experimentos. El hecho de que se observase tal descenso demostraría aún más la validez del marco teórico propuesto y, además, nos permitiría decidir cuál de los modelos (*THI* o *THII*) describe mejor los resultados cuantitativamente.

Análisis basado en el modelo *THIII*. El tiempo característico asociado a las fluctuaciones térmicas $\tau_{fl} = (102 \pm 10)$ s es más grande que el tiempo análogo correspondiente al modelo *THII*. Este resultado es consistente con la relación (3.106) que da, de forma aproximada, el valor de τ_{fl} en el modelo *THIII* en función del tiempo τ_r de relajación al mínimo metaestable y el tiempo τ_{fl} correspondiente al modelo *THII*. Utilizando la estimación $\tau_r = 3.1$ s y $\tau_{fl} = 20$ s (modelo *THII*), a partir de la expresión (3.106) obtenemos que el tiempo característico de las fluctuaciones térmicas en el modelo *THIII* es $\tau_{fl} \simeq 116$ s. Efectivamente, este valor es muy cercano al obtenido en el ajuste [Cuadro 7.4], a pesar de que la relación (3.106) es aproximada ya que se dedujo en $T = T_H$ ($\alpha = 1$) y suponiendo que ϵ' no es muy grande. Estrictamente, esta última hipótesis no se cumple en nuestros experimentos ya que se ha obtenido $\epsilon' \simeq 33$. Sería, por tanto, necesario aproximar $\langle t_s \rangle$ como mínimo hasta segundo orden en ϵ' para comprobar de forma más exacta la consistencia entre el valor de τ_{fl} obtenido en el ajuste con el que se obtendría a partir de la aproximación a segundo orden en ϵ' de $\langle t_s \rangle$ y de las estimaciones de τ_r y τ_{fl} correspondiente al modelo *THII*.

El intervalo de ϵ en el que nos han permitido movernos nuestros experimentos es [0.05, 0.59] [Cuadro 7.4]. Este intervalo de valores de ϵ nos sitúa en una región donde hay una variación importante de σ_s al variar ϵ para valores no extremadamente grandes de ϵ' , tal y como se puede comprobar en la Fig. 3.12. De los ajustes se encuentra que

la aleación de Cu-Al-Ni se caracteriza por $\epsilon' \simeq 33$ que, como se puede ver en la figura, es un valor para el que el aumento de σ_s al aumentar ϵ en la región $\epsilon \lesssim 5$ es importante, lo que, unido al hecho de que Δ es bastante grande, explica que el efecto de las fluctuaciones sea notable en σ_s . Por otro lado, la representación de las curvas de nivel del sobreenfriamiento medio en el plano $\epsilon-\epsilon'$ [Fig. 3.15] también demuestra que los ritmos \dot{T} estudiados en Cu-Al-Ni nos sitúan en una zona apropiada para observar cambios en el valor esperado $\langle M_s \rangle$. En términos del modelo THIII, el valor de ϵ para el que se encuentra un máximo en σ_s/Δ depende de ϵ' . En el caso que nos ocupa (con $\epsilon' = 33$), es $\epsilon_{max} \simeq 5$, lo que indica que se observaría una disminución en σ_s si se hicieran experimentos a ritmos $\dot{T} \gtrsim 60$ K/min. Este valor es ligeramente superior a las estimaciones obtenidas en términos de los modelos THI y THII.

7.5. Discusión

7.5.1. Fluctuaciones térmicas en la TM.

Fluctuaciones en la aleación de Cu-Zn-Al

En términos de los modelos THI y THII, la ausencia de efectos térmicamente activados en los experimentos realizados en Cu-Zn-Al se pueden entender suponiendo que los valores de ϵ correspondientes al intervalo de ritmos \dot{T} estudiados son muy grandes, lo que daría M_s muy cercana a T_L y valores σ_s demasiado pequeños (ver Fig. 3.5) como para ser detectados con nuestra resolución experimental. El parámetro $\epsilon = \tau_{fl}\dot{T}/\Delta$ puede ser grande si τ_{fl} es muy grande en comparación con τ_{dr} , o bien si Δ es muy pequeño. En la sección § 3.3.1 se demostró que el valor de Δ está relacionado con la metaestabilidad de una forma sencilla en un sistema homogéneo. Pese a que las aleaciones que se han estudiado no presentan una fase martensítica monodominio, es de esperar que exista cierta relación entre el valor típico de Δ y la histéresis de la transición, al menos en el inicio de la transición. La Fig. 7.14(a) muestra un ejemplo de ciclo de histéresis en Cu-Zn-Al que presenta la fracción de martensita calculada integrando la actividad acústica reducida ν/\dot{T} a la temperatura:

$$X(T) = \frac{\int_{T_i}^T \frac{\nu}{T} dT}{\int_{T_f}^T \frac{\nu}{T} dT}, \quad (7.10)$$

donde T_i es una temperatura mayor (menor) que la temperatura de inicio de la transición al enfriar (al calentar) y T_f es una temperatura menor (mayor) que la temperatura

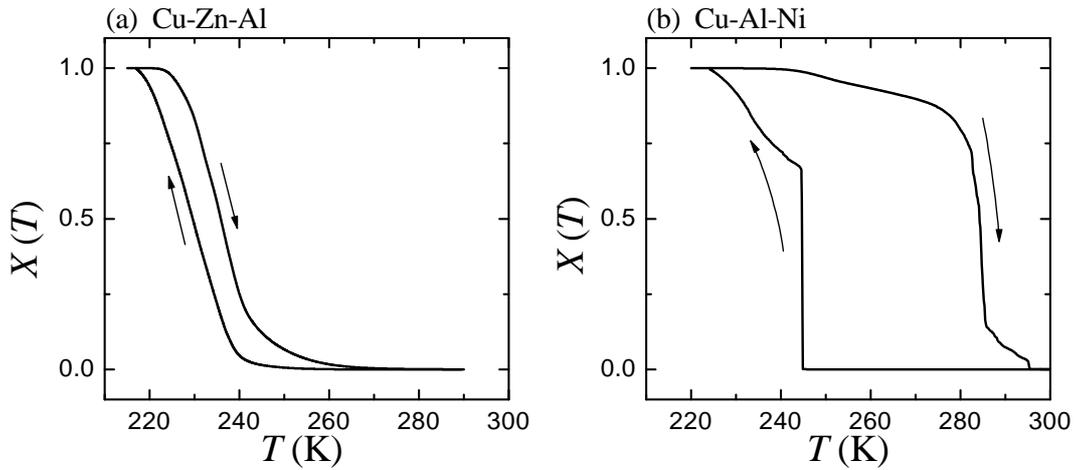


Figura 7.14: Ejemplo de ciclo de histéresis descrito por la fracción de martensita $X(T)$ en (a) Cu-Zn-Al y en (b) Cu-Al-Ni. (En el caso del Cu-Al-Ni los datos de la TM corresponden a la integral de la actividad acústica presentada en la Fig. 7.6(a)). Las flechas indican el sentido de variación de la temperatura en cada una de las ramas del ciclo.

de inicio de la transición al enfriar (calentar). La anchura mínima del ciclo tiene lugar aproximadamente para $X = 0.5$, donde es de unos 6 K mientras que, en la zona inicial del ciclo (valores bajos de X), la anchura puede llegar a ser de unos 17 K. La histéresis es considerablemente mayor (entre ~ 40 K en $X = 0.5$ y ~ 50 K en la zona de X pequeña) en el Cu-Al-Ni, tal y como muestra la Fig. 7.14(b). De cualquier forma, la histéresis en el Cu-Al-Ni no llega a ser un orden de magnitud mayor que la observada en el Cu-Zn-Al. Este resultado nos permite estimar una cota inferior para el valor Δ asociado al Cu-Zn-Al en el inicio de la TM (X pequeña)⁸: $\Delta^{CZA} \gtrsim (17/50)\Delta^{CAN}$. Teniendo en cuenta que Δ^{CAN} está entre 8 K (estimación del modelo THII) y 17 K (estimación del modelo THIII), se encuentra que $\Delta^{CZA} \gtrsim 2.7$ K según el modelo THII y $\Delta^{CZA} \gtrsim 5.8$ K si se utilizan las estimaciones del modelo THIII. Sea cual sea la estimación que se utilice, la zona metaestable Δ correspondiente al inicio de la transición en Cu-Zn-Al se extiende a más de 2 K.

Es posible estimar el valor de Δ en el caso del Cu-Zn-Al de forma indirecta utilizando el valor medio del cambio de entropía ΔS asociado a una transición $\beta \rightarrow 18R$ (corresponde a la aleación de Cu-Zn-Al) y el correspondiente a una transición $\beta \rightarrow 2H$ (corresponde a nuestra aleación de Cu-Al-Ni). Tal y como se comentó en la sección § 1.5.3, Obradó *et al.* [96] demostraron en una serie de aleaciones que $\Delta S^{\beta \rightarrow 18R} =$

⁸En esta estimación, se supone que Δ es proporcional a la anchura del ciclo en las dos aleaciones.

1.31 ± 0.10 J/mol K mientras que $\Delta S^{\beta \rightarrow 2H} = 1.60 \pm 0.10$ J/mol K. Por otro lado, a partir del funcional de energía de Landau \mathcal{F} [Ec. (1.20)] correspondiente al modelo deformación-fonón se puede calcular el cambio de entropía asociado a la transición⁹:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \mathcal{F}(A)}{\partial T} \right)_{A=A_0} - \left(\frac{\partial \mathcal{F}(A)}{\partial T} \right)_{A=0} = \frac{\mathcal{F}_r}{\Delta}. \quad (7.11)$$

Suponiendo, como es habitual, que $m^* \omega^2 = a(T - T_L)$, es posible escribir Δ como

$$\Delta = \frac{3\tilde{b}^2}{16ac}, \quad (7.12)$$

donde se ha utilizado que $(T - T_L)/\Delta = 16m^* \omega^2 c / 3\tilde{b}$. Utilizando las Ecs. (7.12) y la definición de \mathcal{F}_r [Ec. (1.23)] obtenemos la siguiente relación entre \mathcal{F}_r y Δ :

$$\mathcal{F}_r^2 = \frac{3a^3}{4c} \Delta^3, \quad (7.13)$$

que, al introducirla en la expresión (7.11), nos permite escribir Δ en función de ΔS como

$$\Delta = \frac{4c}{3a^3} \Delta S^2. \quad (7.14)$$

Según Planes *et al.* [131], $a = 0.028$ meV² K⁻¹ independientemente de la estructura de la fase martensítica. Por otro lado, los resultados de estos mismos autores indican que tiene sentido asumir que el coeficiente c asociado al término de orden 6 en la expansión de \mathcal{F} [Ec. (1.20)] es también independiente de la estructura de la fase martensítica. Teniendo estas dos consideraciones en cuenta, de la Ec. (7.14), se deduce que:

$$\Delta^{CZA} = \left(\frac{\Delta S^{CZA}}{\Delta S^{CAN}} \right)^2 \Delta^{CAN} = 0.67 \Delta^{CAN}, \quad (7.15)$$

donde se han utilizado las estimaciones $\Delta S^{CZA} = 1.31 \pm 0.10$ J/mol K y $\Delta S^{CAN} = 1.60 \pm 0.10$ J/mol K publicadas en la Ref. 96. Finalmente, a partir de (7.15) obtenemos $\Delta^{CZA} = 10 \pm 3$ K cuando $\Delta^{CAN} = 15$ K (modelo *THI*), $\Delta^{CZA} = 5 \pm 2$ K cuando $\Delta^{CAN} = 8$ K (modelo *THII*) y $\Delta^{CZA} = 11 \pm 3$ K cuando $\Delta^{CAN} = 17$ K (modelo *THIII*). Estos resultados son consistentes con las cotas inferiores estimadas antes, lo que refuerza la idea de que Δ no es tan pequeño en la muestra de Cu-Zn-Al como para permitir explicar el alto valor de ϵ necesario para entender el comportamiento atómico de la muestra de Cu-Zn-Al.

⁹Este procedimiento para relacionar el cambio de entropía con los parámetros de un modelo de Landau es similar al propuesto por Planes *et al.* en la Ref. 318.

En los experimentos llevados a cabo a temperatura constante en Cu-Zn-Al, no se observa transición aún manteniendo la temperatura constante durante intervalos de tiempo de 4 h ($\sim 10^5$ s) [Fig. 7.2]. Este resultado, junto con las estimaciones de Δ que se acaban de presentar, nos permite estimar una cota inferior del valor de τ_{fl} asociado a la aleación de Cu-Zn-Al. En condiciones isotérmicas, el tiempo medio de primer paso de la transición $\langle t_s \rangle$ viene dado por el inverso de la probabilidad de transición por unidad de tiempo $\eta(T)$. En el modelo TH1, por ejemplo, $\langle t_s \rangle$ es [Ec. (3.45)]:

$$\langle t_s \rangle(T) = \tau_{fl} \frac{T - T_L}{T_H - T}. \quad (7.16)$$

La diferencia en temperatura entre peldaños sucesivos más pequeña que hemos estudiado es $\Delta T = 0.2$ K. Puesto que al disminuir la temperatura en 0.2 K de un peldaño a otro se observa transición de parte del sistema, tiene sentido suponer que la transición no tiene lugar a T constante aún cuando T está sólo 0.2 K (o menos) por encima del límite de metaestabilidad (T_L) asociado a los dominios que transforman al disminuir la temperatura tras el peldaño. Esto implica que $\langle t_s \rangle(T) > 10^5$ s aún cuando $T - T_L \sim 0.2$ K. Introduciendo este resultado en la Ec. (7.16) y teniendo en cuenta las cotas inferiores para Δ , se demuestra que $\tau_{fl} > 10^6$ s en la aleación de Cu-Zn-Al. De acuerdo con este resultado, en nuestras condiciones experimentales ($\dot{T} = [0.0017, 0.1]$ K/s) los valores de ϵ correspondientes a nuestros experimentos son típicamente mayores que 10^3 y, en estas condiciones (ver Fig. 3.5), $\langle M_s \rangle \simeq T_L$ y $\sigma_s \simeq 0$ en cualquiera¹⁰ de los tres modelos presentados en el capítulo 3, lo que concuerda con el hecho de que no se haya observado ningún efecto térmicamente activado en Cu-Zn-Al para ninguno de los ritmos de enfriamiento estudiados.

El valor de Δ es suficientemente grande como para observar una dispersión en M_s comparable a la observada en Cu-Al-Ni si fuera posible hacer experimentos para valores de ϵ en torno a 1. Sin embargo, para esto sería necesario hacer experimentos variando la temperatura de forma continua a ritmos menores que 10^{-5} K/min.

Origen físico del efecto de las fluctuaciones térmicas en la TM.

El origen de la diferencia entre los valores de τ_{fl} correspondientes a cada una de las muestras estudiadas podría estar asociado a las pequeñas diferencias en las simetrías de la fase martensítica (monoclínica en Cu-Zn-Al y ortorrómbica en Cu-Al-Ni, [§ 6.4]). Estas diferencias dan lugar a un mecanismo de la transición distinto en cada una

¹⁰En el modelo THIII interviene el parámetro adimensional $\epsilon' = \tau_{fl}/\tau_r$ pero, para $\epsilon > 10^3$, se obtiene $\langle M_s \rangle \simeq T_L$ y $\sigma_s \simeq 0$ aunque ϵ' sea muy pequeño [Figs. 3.12 y 3.15].

de las muestras [319, 320]: la configuración de placas de la fase martensítica es una estructura de *cizallas* en la muestra de Cu-Zn-Al y, en cambio, en la muestra de Cu-Al-Ni se observa una estructura *maclada* [Fig. 1.11]. Es conocido [79] que el ritmo de formación de una estructura maclada es más alto que el correspondiente a la formación de una estructura de cizallas, lo que está de acuerdo con $\tau_{fl}^{cizalla} \gg \tau_{fl}^{maclada}$ y, por tanto, $\tau_{fl}^{CZA} \gg \tau_{fl}^{CAN}$.

En este punto es interesante comparar el comportamiento prácticamente atérmico observado en Cu-Zn-Al y el observado por Otsuka *et al.* [122] en Ti-Ni equiatómico. Estas aleaciones tienen algunas similitudes importantes: (i) la zona metaestable se extiende a un intervalo de temperatura suficientemente grande (más de 2 K en Cu-Zn-Al y unos 15 K en Ti-Ni) como para que las fluctuaciones pudieran ser observables y (ii) el Ti-Ni equiatómico transforma [91] desde la fase austenita con estructura cúbica (grupo $Pm3m$) a una fase martensítica $B19'$ monoclinica cuyo grupo de simetría es el $P2/m$ que coincide con el grupo de simetría de la estructura $18R$ de la fase martensítica de la aleación de Cu-Zn-Al analizada en este capítulo. En vistas de esto, y teniendo en cuenta que nuestra muestra de Cu-Al-Ni transforma a la fase $2H$ cuya simetría (ortorrómbica, grupo $Pmmn$) es distinta a la de la fase martensítica de las aleaciones de Cu-Zn-Al y de Ti-Ni, parece razonable pensar que las diferencias en la cinética podrían estar relacionadas de algún modo con la simetría de la fase martensítica.

Histéresis en la TM. El modelo *THIII* permite [§ 3.3.1] determinar el grado de histéresis en la TM en unas ciertas condiciones experimentales. El criterio que determina el grado de histéresis viene dado por los valores de ϵ , ϵ' y $\epsilon'' = \epsilon'/\epsilon$ [Cuadro 3.1]. En el caso del Cu-Al-Ni, los parámetros presentados en el cuadro 7.4 indican que, para todos los ritmos estudiados, $\epsilon < 1$ y, por otro lado, $\epsilon' \simeq 33 > 1$, de tal manera que $\epsilon'' > 1$. Tales parámetros nos sitúan en el tercero de los casos presentados en el cuadro 3.1 en que la relación de tiempos es $\tau_{dr} > \tau_{fl} > \tau_r$. Por tanto, no nos encontramos en la situación ideal para observar histéresis porque τ_{fl} es menor que τ_{dr} y las fluctuaciones son bastante notables (lo que va en el sentido de una transición en equilibrio). Sin embargo, el hecho de que el sistema relaje rápido hacia el estado metaestable (τ_r pequeño), hace que sí se observe histéresis. Esto demuestra en un caso práctico que el tiempo de relajación τ_r es importante para entender la presencia de histéresis en transiciones en que las fluctuaciones térmicas son notables.

En el caso del Cu-Zn-Al, hemos visto que $\epsilon \gg 1$ ($\tau_{fl} \gg \tau_{dr}$), lo que corresponde a los casos 1 o 2 del cuadro 3.1. En estos casos, se observa histéresis independientemente del valor de τ_r , de tal manera que una TM como la de la aleación de Cu-Zn-Al se

puede describir en buena aproximación sin tener en cuenta los efectos de relajación hacia la fase metaestable.

7.5.2. Fluctuaciones en otros sistemas

En el sistema $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ existe una importante interacción entre los grados de libertad magnéticos y estructurales que dan lugar a propiedades interesantes como el efecto magnetocalórico gigante [321] o fenómenos magnetoestrictivos importantes [322]. Este sistema presenta una transición estructural similar a la TM y, debido a esto, tiene sentido estudiarlo desde un punto de vista similar al presentado en este capítulo. Concretamente, el diagrama de fases del sistema $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ [323, 324] en función de x muestra que, para $x \lesssim 0.5$, tiene lugar una transición de fase de primer orden al disminuir la temperatura. El carácter de esta transición depende de x y se pueden distinguir dos casos:

- Transición AFM- $O(II)$ \rightarrow FM- $O(I)$: si $x \lesssim 0.2$, la transición ocurre desde una fase antiferromagnética (AFM) con una estructura ortorrómbica¹¹ $O(II)$ (grupo $Pnma$) hacia una fase ferromagnética (FM) con una estructura ortorrómbica $O(I)$ caracterizada por unos parámetros de red distintos a los de la estructura $O(II)$.
- Transición PM-Monoclínico \rightarrow FM- $O(I)$: si $0.2 \lesssim x \lesssim 0.5$, se observa una transición desde una fase paramagnética (PM) con una estructura monoclinica (grupo $P112_1/a$) hacia una fase FM con estructura ortorrómbica $O(I)$. En este caso hay un cambio de simetría estructural.

Se ha demostrado que los sistemas con $x \lesssim 0.2$ presentan un comportamiento similar al de la TM. En particular, la comparación con la TM se ha hecho para las aleaciones con $x = 0$ (Gd_5Ge_4) [325, 326] y con $x = 0.05$ ($\text{Gd}_5\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{3.8}$) [47, 327]. Para la composición con $x = 0$ no se ha estudiado si existen efectos térmicamente activados en la transición de fase o no. En cambio, Casanova *et al.* [47, 327] han estudiado aleaciones con $x = 0.05$ mediante técnicas calorimétricas y han atribuido un comportamiento atérmico a la transición de fase AFM- $O(II)$ \rightarrow FM- $O(I)$ inducida por campo ya que las curvas calorimétricas (dQ/dH vs H) son muy reproducibles al inducir repetidamente la transición. Tal vez se podrían estudiar más a fondo los efectos térmicamente activados en este tipo de sistemas haciendo experimentos con procedimientos similares a los propuestos en este capítulo.

¹¹Utilizamos la notación de la Ref. 323.

En el sistema $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$ ($x = 5$) que presenta una transición PM-Monoclínico \rightarrow FM- $O(I)$, sí se han observado [328] efectos térmicamente activados que consisten en una relajación exponencial de la magnetización al aumentar bruscamente el campo magnético aplicado, cosa que lleva al sistema desde la fase PM-Monoclínica hasta la fase FM- $O(I)$. Los autores atribuyen la relajación exponencial a la interacción magnetismo-estructura, si bien, no proponen un paralelismo con la TM.

Recientemente, hemos estudiado de forma preliminar [48] la transición de fase en $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$ con EA, es decir, hemos estudiado los grados de libertad estructurales de la transición. El primer resultado importante de este estudio es que se observa actividad acústica (tanto en la transición PM-Monoclínico \rightarrow FM- $O(I)$ como en la transición inversa), cosa que pone de manifiesto de forma directa la componente estructural de la transición. En segundo lugar, experimentos llevados a cabo mediante los procedimientos propuestos en este capítulo y el capítulo 9 demuestran que la transición directa presenta efectos térmicamente activados claros mientras que no se aprecian tales efectos en la transición inversa.

7.6. Resumen y conclusiones

En este capítulo se han presentado los resultados de distintos procedimientos experimentales ideados para estudiar la cinética de las transiciones estructurales. En particular, se ha estudiado la cinética de la TM en dos aleaciones que presentan memoria de forma (Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni) detectando la actividad acústica generada durante la TM. El primero de los procedimientos experimentales propuesto consiste en variar la temperatura de forma escalonada. Los experimentos demuestran que la aleación de Cu-Zn-Al se comporta de la forma esperada tradicionalmente (no se observan indicios de la TM a T constante) mientras que la aleación de Cu-Al-Ni presenta transición en condiciones isotérmicas.

Los resultados de los experimentos variando T de forma escalonada se han complementado con un segundo procedimiento distinto consistente en detectar la actividad acústica ν generada en la TM inducida disminuyendo T de forma continua a un ritmo constante \dot{T} . Este procedimiento demuestra que, para un determinado ritmo de enfriamiento, la actividad acústica detectada durante la TM en Cu-Zn-Al es reproducible y, en cambio, no lo es en el caso del Cu-Al-Ni. También se han llevado a cabo experimentos a distintos ritmos de enfriamiento ($\dot{T} \in [0.1, 6]$ K/min) y los datos obtenidos en tales experimentos se han sometido básicamente a los dos análisis siguientes:

- Análisis de ν en función de T para distintos ritmos de enfriamiento \dot{T} . De este análisis se desprende que las curvas $\nu(T)$ detectadas en Cu-Zn-Al escalan en una única curva si representamos la actividad acústica reducida ν/\dot{T} en función de T , lo que concuerda con el comportamiento de un sistema atómico en que la fracción transformada de sistema depende únicamente de la temperatura. En cambio, la actividad acústica correspondiente al Cu-Al-Ni no presenta tal escalado, cosa que está asociada a una dependencia explícita con el tiempo de la fracción de material transformada a la fase martensítica (efectos térmicamente activados).
- Con el fin de analizar cuantitativamente el comportamiento de M_s en la aleación de Cu-Al-Ni, se ha inducido numerosas veces la TM a distintos ritmos de enfriamiento y se ha obtenido la temperatura de inicio de la transición M_s que, para esta aleación, presenta un comportamiento estocástico. M_s se ha analizado estadísticamente calculado su valor medio $\langle M_s \rangle$ y su desviación estándar σ_s para cada ritmo de enfriamiento. Los datos obtenidos muestran un aumento claro de σ_s con \dot{T} y una ligera disminución de $\langle M_s \rangle$.

La dependencia de $\langle M_s \rangle$ y σ_s con \dot{T} se ha analizado en base a los modelos propuestos en el capítulo 3. Este análisis demuestra que, efectivamente, nuestras condiciones experimentales corresponden a una situación apropiada para detectar efectos térmicamente activados en la aleación de Cu-Al-Ni en condiciones metaestables.

En cambio, el análisis de los resultados correspondientes al Cu-Zn-Al demuestra que sería necesario hacer experimentos a ritmos de enfriamiento muy pequeños ($\dot{T} < 10^{-5}$ K/min) para detectar efectos térmicamente activados en la aleación de Cu-Zn-Al.

En definitiva, la conclusión principal a la que permiten llegar nuestros resultados es que, aunque estrictamente las transiciones de fase atómicas no existen si la temperatura es finita, sí existen transiciones en que el intervalo del parámetro de control en que las fluctuaciones pueden inducir la transición en un tiempo razonable es muy pequeño, ya sea porque el intervalo Δ de metaestabilidad de la fase inestable es muy pequeño o bien porque las fluctuaciones son débiles (es decir, $\tau_{fl} \gg \tau_{dr}$). Estos tipos de transiciones se pueden considerar como atómicas a todos los efectos a nivel experimental, cosa que justifica los estudios teóricos de modelos en que las fluctuaciones térmicas se desprecian totalmente como los presentados en los capítulos 4 y 5.