

Capítulo 8

Cinética de la transición martensítica con el ciclado térmico. Análisis a múltiples escalas

8.1. Introducción

Como vimos en la sección § 1.4, una característica interesante relacionada con la EA generada durante la TM en sistemas elásticos es el comportamiento tipo ley de potencias que obedecen las distribuciones de amplitudes y duraciones de las señales de EA. Este comportamiento, que se observa únicamente en sistemas que han sido ciclados térmicamente¹ numerosas veces a través de la TM [22], se ha relacionado con el hecho de que la transición sucede sin una escala característica de tiempo ni de espacio, cosa que concuerda con un comportamiento crítico. Esta característica es de esperar que sea una consecuencia del efecto combinado de (i) la cantidad y distribución del desorden presente en el sistema y (ii) de las interacciones de largo alcance que determinan las características de la energía libre que dan lugar a un comportamiento crítico. El motivo por el que el sistema llega a una situación crítica tras un cierto número de ciclos a través de la TM no está totalmente entendido en la actualidad. El estudio de este problema es uno de los objetivos importantes de este capítulo.

Los efectos del ciclado en la TM se han estudiado en numerosos trabajos en el

¹Ciclando a través de la TM aplicando esfuerzo [44] parece ser que las distribuciones de amplitudes y duraciones de las señales calorimétricas obedecen una ley de potencias sólo en, aproximadamente, los 50 primeros ciclos y, posteriormente, las distribuciones tienden a un comportamiento subcrítico (ver Fig. 8.11).

pasado [305, 317, 329–335]. Estos trabajos se centran esencialmente en el efecto del ciclado sobre las temperaturas de transición y la concentración de defectos (dislocaciones) ya que la reproducibilidad de las propiedades termodinámicas con el ciclado es importante para asegurar una alta eficiencia en las aplicaciones de los materiales con memoria de forma. En una transición compleja como lo es la TM, es de esperar que el ciclado térmico cambie tanto la cantidad como las propiedades del desorden presente en el sistema. Por ejemplo, es conocido que durante el ciclado térmico, se producen defectos en el cristal tales como dislocaciones [330, 331, 335]. La gran sensibilidad de la detección de la EA, hace que esta técnica sea especialmente apropiada para detectar cualquier modificación en la cantidad de desorden si bien la interpretación de estas modificaciones no es directa.

Recientemente se han detectado efectos notables de ciclado en otros sistemas como las aleaciones de la familia $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ [47, 48]. Así pues, los efectos del ciclado sucesivo de una transición no es un fenómeno aislado que ocurre únicamente en la TM y, como consecuencia, estudiar tal fenomenología tiene un interés general.

En el presente capítulo se presentan los resultados del estudio de la evolución con el ciclado térmico de las características de la TM que ocurre en dos monocristales de Cu-Zn-Al y de Cu-Al-Mn tras haber hecho el tratamiento térmico descrito en la sección § 6.4. En ambos casos se presentan fundamentalmente resultados de la TM directa (correspondiente a un descenso de la temperatura).

La evolución de la TM en Cu-Zn-Al se ha estudiado mediante la detección de la actividad acústica ν que se genera al disminuir la temperatura. El análisis al que se han sometido estos resultados es, en parte, similar al análisis clásico de los efectos del ciclado (ver, por ejemplo, las Refs. [39, 40, 334]), es decir, se ha determinado la evolución con el ciclado de la temperatura de inicio de la transición M_s y del número de cuentas I (número total de señales de EA que sobrepasan un cierto umbral durante toda la transición). Con el fin de estudiar la evolución de la reproducibilidad de la TM de forma cuantitativa, se ha definido una función de correlación entre la actividad acústica $\nu(T)$ detectada en ciclos sucesivos. Este punto es, probablemente, el más novedoso que se presenta con respecto al efecto del ciclado en la TM de la aleación de Cu-Zn-Al.

A diferencia del estudio del monocristal de Cu-Zn-Al, para estudiar el efecto que produce el ciclado térmico en la TM que presenta el Cu-Al-Mn, se han combinado diversas técnicas experimentales (microscopía óptica, calorimetría y EA). De esta forma, es posible analizar el comportamiento a distintas escalas de longitud y tiempo:

- La microscopía óptica es adecuada para caracterizar la estructura polidominio correspondiente a la fase martensita a escalas de longitud en un rango que va desde micras hasta centímetros.
- Las medidas calorimétricas proporcionan una descripción del comportamiento integrado a una escala macroscópica. En particular, se ha medido la evolución con el ciclado de las temperaturas de transición, el calor latente, el cambio de entropía de la transición y la energía disipada.
- La detección de señales de EA permite una caracterización de las avalanchas en un rango amplio de escalas de tiempo que va desde microsegundos (medidas de señales individuales registradas en un osciloscopio) hasta segundos (actividad acústica ν).

8.2. Resultados en Cu-Zn-Al. Emisión acústica

Tras someter la muestra de Cu-Zn-Al al tratamiento térmico descrito en la sección § 6.4, se han llevado a cabo 307 ciclos entre las temperaturas $T_+ = 300$ K y $T_- = 215$ K (notación introducida en el capítulo 7, Fig. 7.5). Todos los ciclos se han realizado variando la temperatura a un ritmo $\dot{T} = 1$ K/min.

La Fig. 8.1 muestra la actividad acústica reducida ν/\dot{T} detectada durante la TM directa en los enfriamientos $n = 2, 4, 10, 22, 40$ [Fig. 8.1(a)] y $n = 150, 200, 300$ [Fig. 8.1(b)]. Las características de la transición evolucionan de forma significativa en los primeros ciclos [Fig. 8.1(a)] pero parece que la transición se hace más reproducible tras un cierto número de ciclos. Cualitativamente, las tendencias generales del efecto del ciclado térmico son las siguientes:

- (i) Aumento progresivo de la actividad acústica reducida.
- (ii) El intervalo de temperaturas en el que se extiende la transición aumenta. Esto está asociado a un aumento de M_s .
- (iii) La reproducibilidad de la actividad acústica aumenta con el ciclado.

La observación (i) se puede comprobar cuantitativamente analizando la evolución con el ciclado del número total de cuentas I (número total de señales que sobrepasan un cierto umbral a lo largo de toda la transición). I_n (el subíndice indica el número de

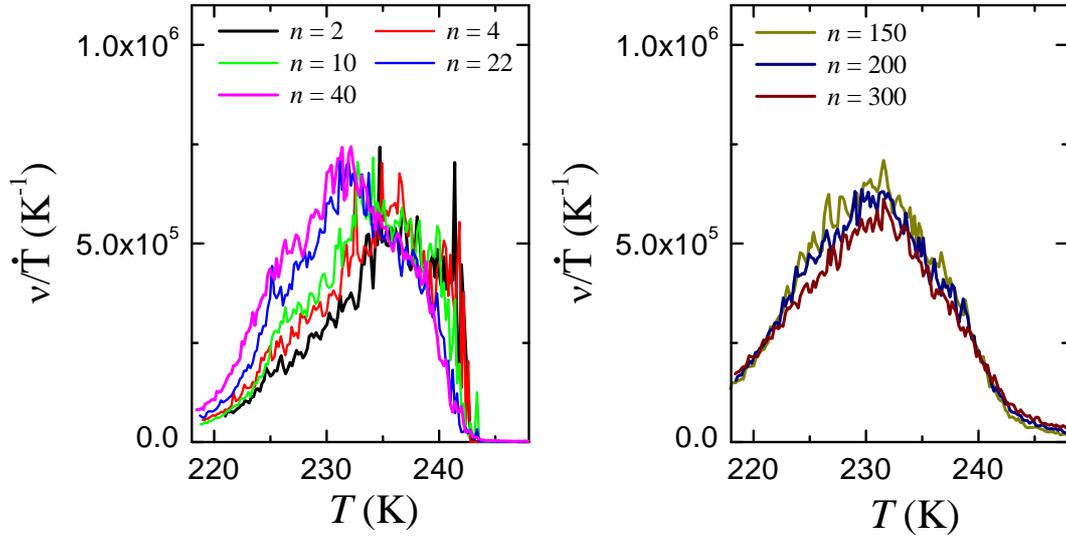


Figura 8.1: (a) Actividad acústica reducida en función de la temperatura correspondiente a los enfriamientos $n = 2, 4, 10, 22, 40$ (colores indicados en la leyenda). (b) La misma magnitud para los ciclos $n = 150, 200, 300$. Todos los ciclos se han hecho a $\dot{T} = 1$ K/min.

ciclo) se define a partir de la actividad acústica como:

$$I \equiv \left| \int_{t_i}^{t_f} \nu_n dt \right| = \left| \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{\nu}{\dot{T}} \right)_n dT \right|, \quad (8.1)$$

donde, para enfriamientos, T_i es una temperatura mayor que la temperatura de inicio de la transición directa y T_f es una temperatura menor que la temperatura de finalización de dicha transición. La Fig. 8.2 muestra la evolución con el ciclado del número de cuentas I_n correspondientes a la transición directa. En el cálculo de I_n se ha restado la contribución media asociada al ruido de fondo, que se ha estimado que es $800[\text{K}^{-1}]|T_f - T_i|$. En la figura no se muestra el número de cuentas correspondiente a los cuatro primeros ciclos porque el control de temperatura no ha permitido llegar al límite T_- de forma controlada en estos casos y, en consecuencia, puede haber ciertas desviaciones en I_n respecto del caso en que el control es apropiado. De cualquier forma, se puede apreciar que tiene lugar un fuerte aumento de I_n en los primeros ciclos, cosa que confirma cuantitativamente la observación cualitativa (i).

En cuanto al aumento con el ciclado del intervalo de temperaturas al que se extiende la transición [observación (ii)], se puede describir cuantitativamente mediante las temperatura de inicio de la transición M_s y de finalización M_f . Por problemas relacionadas con el sistema experimental, el control de temperatura no es suficientemente bueno a bajas temperaturas como para obtener una buena estimación de M_f .

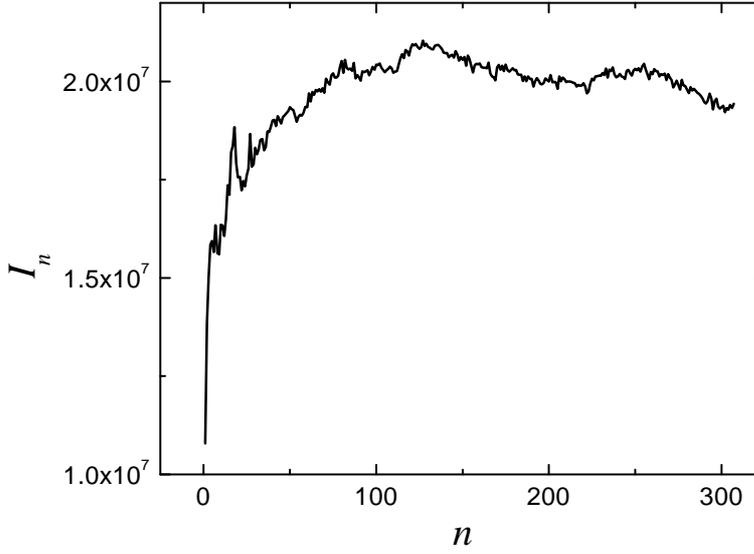


Figura 8.2: Evolución del número de cuentas I_n correspondiente a la transición directa en función del ciclado en Cu-Zn-Al.

Sin embargo, el control sí es bueno en el inicio de la transición, lo que permite obtener una buena estimación de M_s . Para ello, se ha definido un umbral de la actividad reducida ν/\dot{T} tal que tomamos como temperatura M_s aquella para la que ν/\dot{T} al inicio de la transición es más cercana al umbral. Con el fin de comprobar hasta qué punto es crítica la elección del umbral, se han utilizado tres umbrales distintos fijados a $\nu/\dot{T} = 8 \times 10^3, 12 \times 10^3, 20 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$. La Fig. 8.3(a) muestra esquemáticamente estos umbrales junto con las curvas de actividad reducida de los ciclos $n = 2$ y $n = 300$ (curvas completas presentadas en la Fig. 8.1). La tendencia de M_s con el ciclado se ha representado en la Fig. 8.3(b) para los tres umbrales mencionados. El aumento de M_s es claro independientemente del umbral utilizado.

La reproducibilidad de la actividad acústica se puede medir cuantitativamente calculando una función de correlación entre la actividad acústica asociada a ciclos sucesivos. Concretamente, definimos dicha función de correlación como

$$\rho_{n,n+1} = \frac{\int_{T_i}^{T_f} r_n(T)r_{n+1}(T)dT - \frac{1}{\Delta T} \int_{T_i}^{T_f} r_n(T)dT \int_{T_i}^{T_f} r_{n+1}(T')dT'}{\sqrt{\left[\int_{T_i}^{T_f} r_n^2(T)dT - \frac{1}{\Delta T} \left(\int_{T_i}^{T_f} r_n(T)dT \right)^2 \right] \left[\int_{T_i}^{T_f} r_{n+1}^2(T)dT - \frac{1}{\Delta T} \left(\int_{T_i}^{T_f} r_{n+1}(T)dT \right)^2 \right]}} \quad (8.2)$$

donde $\Delta T \equiv T_f - T_i$ y $r_n(T) \equiv (\nu/\dot{T})_n(T)$ para el ciclo n -ésimo. El valor de esta función cuantifica la similitud de la actividad acústica reducida en función de la temperatura en la n -ésima transición con la de la $(n + 1)$ -ésima transición. Por definición, $-1 \leq \rho_{n,n+1} \leq 1$. El caso particular en que $r_{n+1}(T) = r_n(T)$ para cualquier T entre T_f y T_i corresponde a $\rho_{n,n+1} = 1$ (máxima correlación). En cambio, $\rho_{n,n+1} = -1$ corresponde al caso en que $r_{n+1}(T) = -r_n(T)$ para cualquier T entre T_f y T_i .

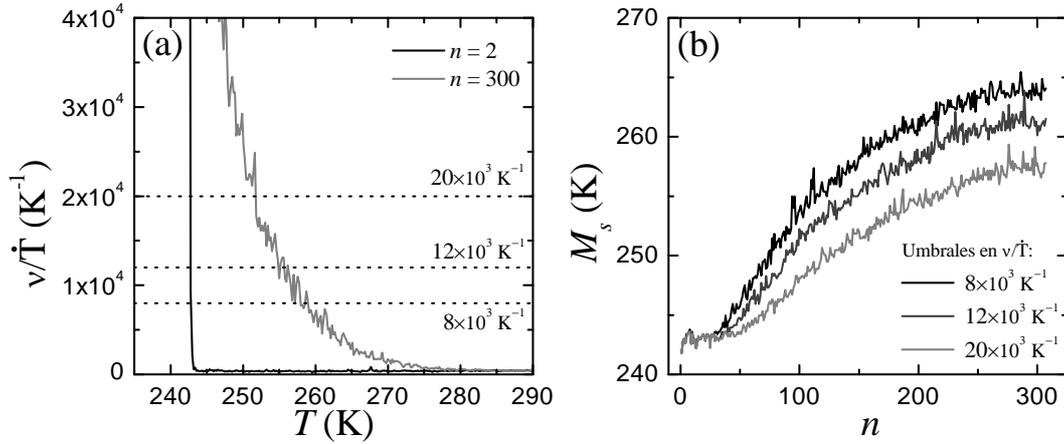


Figura 8.3: (a) Umbrales (líneas discontinuas) utilizados para determinar M_s ($\nu/\dot{T} = 8 \times 10^3, 12 \times 10^3$ y 20×10^3 K^{-1}). Las curvas continuas corresponden a la actividad acústica reducida detectada al inicio de la transición durante los enfriamientos $n = 2$ y $n = 300$. (b) Evolución de M_s con el ciclado obtenida para cada uno de los umbrales presentados en (a).

La Fig. 8.4 muestra la evolución con el ciclado de la correlación correspondiente a la actividad acústica reducida. Claramente, esta función crece rápidamente y alcanza un valor cercano a 1 ya en los primeros ciclos. Este resultado está de acuerdo con los resultados presentados en la Fig. 8.1 y demuestra cuantitativamente que la transición es cada vez más reproducible al inducirla repetidamente. A partir de esta función, es posible obtener una estimación del número de ciclos n_l necesarios para considerar que la transición es reproducible. Asumiendo una dependencia exponencial del tipo

$$\rho_{n,n+1} = A - Be^{-n/n_l}, \quad (8.3)$$

es posible determinar n_l a partir de un ajuste a los datos. Concretamente, el ajuste se ha llevado a cabo para el logaritmo de la derivada de $\rho_{n,n+1}$ con respecto a n que presenta un comportamiento lineal con n en que no aparece el parámetro A :

$$\ln \left(\frac{d\rho_{n,n+1}}{dn} \right) = -\frac{n}{n_l} + \ln \left(\frac{B}{n_l} \right). \quad (8.4)$$

Los datos obtenidos al hacer la derivada de la curva $\rho_{n,n+1}$ se presentan en el gráfico interno de la Fig. 8.4 en función del número de ciclos. De acuerdo con la dependencia 8.4, un ajuste lineal a estos datos nos permite obtener $n_l = 17 \pm 3$.

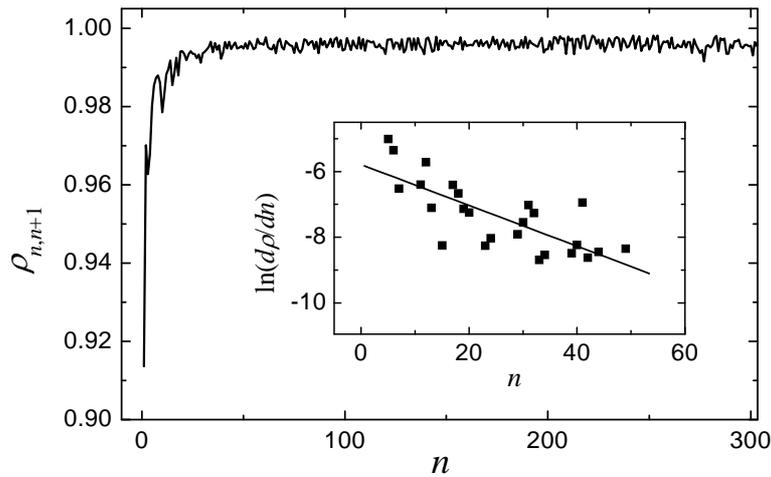


Figura 8.4: Función de correlación $\rho_{n,n+1}$ entre la actividad acústica reducida detectada en las transiciones directas n -ésima y $(n+1)$ -ésima en función del número de ciclos n . El gráfico interno muestra, en escalas lineal-log, los datos correspondientes a $d\rho_{n,n+1}/dn$ en función de n (puntos) y el ajuste lineal (línea continua) a estos datos. La pendiente de este ajuste es $-1/n_l$, con $n_l = 17 \pm 3$.

8.3. Resultados en Cu-Al-Mn. Diversas técnicas experimentales

A continuación se presentan los resultados obtenidos al inducir repetidamente la TM en seis muestras de una aleación de Cu-Al-Mn. Tal y como se describe en la sección § 6.4, las seis muestras se someten a un tratamiento térmico que es el punto de partida para estudiar los efectos del ciclado sobre la TM que presentan. La notación utilizada para referirnos a cada una de las muestras es AM seguido de un número que va del 1 al 6.

A continuación, se presentan los resultados más relevantes obtenidos a partir de cada una de las técnicas con las que se han estudiado las diferentes muestras de Cu-Al-Mn.

8.3.1. Microscopía óptica

Mediante microscopía óptica se ha observado y grabado la evolución de la superficie de varias muestras de Cu-Al-Mn al ser sometidas a un ciclado térmico (entre las temperaturas $T_+ = 300$ K y $T_- = 220$ K). Del análisis de las grabaciones, se puede extraer la siguiente información cualitativa:

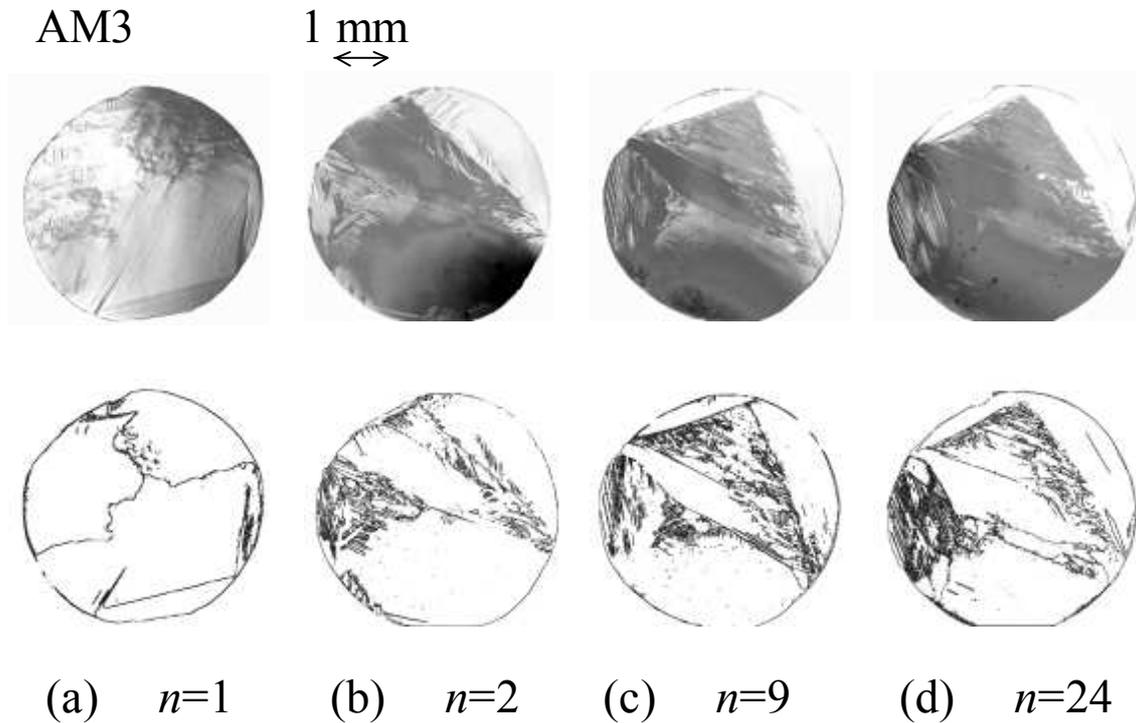


Figura 8.5: Micrografías correspondientes a la muestra AM3 en la fase martensítica ($T = 220$ K) observada en los enfriamientos (a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) $n = 9$ y (d) $n = 24$. Bajo cada micrografía se muestra el resultado de un análisis digital que resalta los límites entre los distintos dominios.

- (i) La cinética de la transformación es diferente para cada una de las muestras estudiadas.
- (ii) Aunque cada una de las muestras tienen una cinética distinta, al ciclar, todas presentan la misma tendencia hacia una microestructura de la fase martensítica reproducible. Es decir, en los primeros ciclos, tanto la cinética como la microestructura de un ciclo no es similar al ciclo previo pero, al inducir repetidamente la transición, la cinética y la microestructura tienden a ser similares entre ciclos sucesivos. El estado final inducido por el ciclado depende de cada muestra (es diferente para cada una de las muestras analizadas).

Como ejemplo típico del comportamiento descrito, la Fig. 8.5 muestra la evolución de la microestructura correspondiente a la muestra AM3. En la parte superior de la figura se muestran las micrografías de la estructura martensítica (a $T = 200$ K) observada tras los enfriamientos $n = 1, 2, 9$ y 24 . Bajo las micrografías se presenta

la transformación resultante de un tratamiento digital de las imágenes. Con este tratamiento los límites entre los distintos dominios se distinguen mejor y esto permite apreciar con mayor claridad que el número de dominios de martensita crece durante los primeros ciclos y evoluciona hacia un estado aproximadamente reproducible.

Es interesante notar que es difícil obtener resultados sistemáticos a partir de las medidas de microscopía óptica. En particular, se ha observado que cuando la muestra en cuestión es capaz de encontrar un camino para la TM que acaba en una estructura casi monodominio, tal camino presenta una tendencia a ser más reproducible en ciclos sucesivos. De cualquier forma, la confirmación de esta tendencia requeriría un estudio sistemático de un gran número de muestras ya que la estructura martensítica monodominio tras bastantes ciclos se ha observado en muy pocos casos.

8.3.2. Calorimetría DSC

El efecto del ciclado en la muestra AM2 se ha estudiado mediante calorimetría. La Fig. 8.6(a) muestra las curvas calorimétricas (termograma dQ/dT) obtenidas en la transición Austenita \rightarrow Martensita y en la transición inversa durante los ciclos $n = 1, 2, 10$ y 24 . Tal y como se puede apreciar, existe una evolución clara de la forma de los termogramas con el ciclado que refleja el cambio en la microestructura.

El cambio de entropía (ΔS) asociado a la TM se ha obtenido a partir de los termogramas efectuando una corrección apropiada de la línea de base y utilizando la siguiente expresión:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT, \quad (8.5)$$

donde T_i es una temperatura mayor/menor que la temperatura de inicio de la transición directa/inversa y T_f es una temperatura menor/mayor que la temperatura de finalización de la transición directa/inversa. A partir de los termogramas también es posible calcular la fracción transformada X en función de la temperatura como

$$X(T) = \frac{1}{\Delta S} \int_{T_i}^T \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT, \quad (8.6)$$

lo que permite obtener los ciclos de histéresis y, por tanto, su evolución con el ciclado. En la Fig. 8.6(b) se muestran, como ejemplo, los ciclos de histéresis correspondientes a los ciclos $n = 1, 2, 10$ y 24 . Se puede apreciar que los ciclos de histéresis se van suavizando conforme se va induciendo repetidamente la transición y, además, el área contenida dentro de dichos ciclos disminuye. Esta área está relacionada con la energía

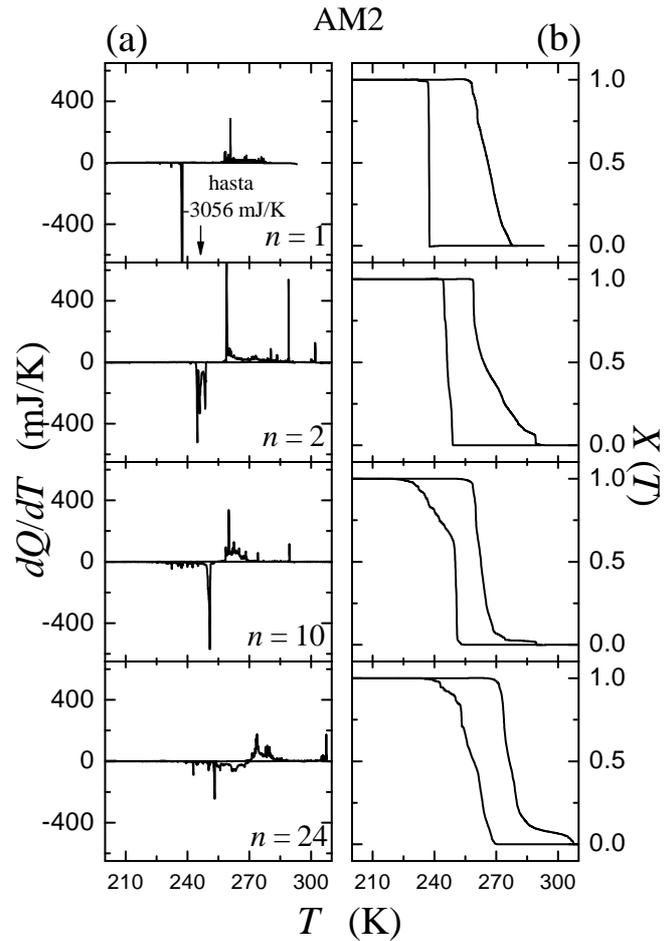


Figura 8.6: (a) Termogramas y (b) ciclos de histéresis correspondientes a los ciclos $n = 1, 2, 10$ y 24 obtenidos induciendo la TM directa e inversa en la muestra AM2. Los valores negativos de dQ/dT en (a) corresponden a la TM directa y los valores positivos a la transición inversa.

disipada en un ciclo de histéresis completo como

$$E_{dis} \simeq \Delta S \oint X(T) dT. \quad (8.7)$$

La Fig. 8.7(a) muestra la energía disipada en función del número de ciclos en la muestra AM2. Se observa una disminución clara con el ciclado. La evolución de ΔS (correspondiente al promedio de los cambios asociados a la TM directa e inversa) para la misma muestra se presenta en la Fig. 8.7(b) y, como se puede ver, ΔS también disminuye con el ciclado. Tanto E_{dis} como ΔS tienden a un valor constante con el ciclado. La Fig. 8.7(c) muestra la evolución de M_s (determinada a partir de los termogramas) en función del número de ciclos para la muestra AM2. En la misma figura, se han incluido también los valores de M_s obtenidos a partir de los experimentos de microscopía óptica en las muestras AM3 y AM4. También se han incluido los obtenidos a partir de emisión acústica de la muestra AM6. En las primeras etapas del ciclado, M_s aumenta para todas las muestras y se estabiliza a un valor constante en

Figura 8.7: (a) Energía disipada E_{dis} (muestra AM2), (b) cambio de entropía ΔS (muestra AM2) y (c) temperatura de inicio de la TM directa M_s (muestras AM2, AM3, AM4 y AM6) en función del número de ciclos n . La leyenda indica la muestra y la técnica utilizada (Cal: Calorimetría, EA: Emisión Acústica y MO: Microscopía Óptica) para obtener los datos correspondientes a cada símbolo. En todos los casos las líneas continuas son guías visuales.

unos ocho o diez ciclos. Es remarcable el hecho de que, aunque la microestructura es diferente para cada muestra, el aumento de M_s con el ciclado hasta llegar a un valor constante es independiente de la muestra en cuestión. Esto indica que tal crecimiento es un fenómeno general asociado con el ciclado térmico, igual que la disminución de E_{dis} y ΔS .

8.3.3. Emisión acústica

El efecto del ciclado térmico en la EA generada durante la TM (directa) se ha estudiado desde dos puntos de vista en la muestra AM6: (i) analizando la evolución con n de la actividad acústica ν , por un lado, y (ii) examinando la evolución de la distribución de amplitudes de las señales individuales de EA, por otro.

La Fig. 8.8(a) muestra la actividad acústica reducida ν/\dot{T} (con $\dot{T} = 0.1$ K/min) detectada durante las transformaciones (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ y (c) $n = 9$. Como se puede apreciar, hay diferencias notables entre la actividad acústica de las distintas transformaciones. De hecho, la tendencia es similar a la obtenida mediante calorimetría en la muestra AM2 [Fig. 8.6], es decir, la transición tiende a ser más suave conforme se va induciendo repetidamente.

Igual que en el análisis de la reproducibilidad de la TM en la aleación de Cu-Zn-Al

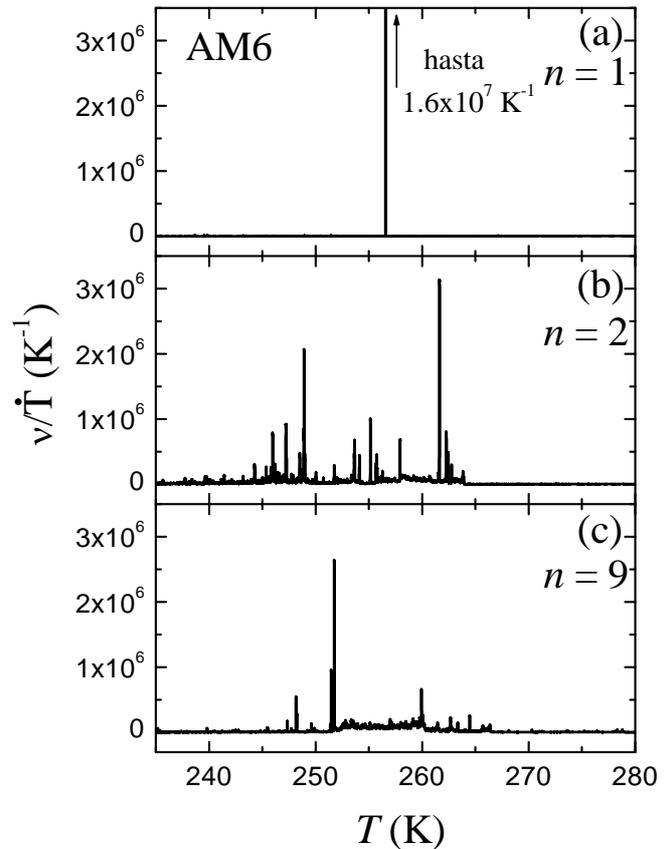


Figura 8.8: Actividad acústica reducida ν/\dot{T} en función de la temperatura para los enfriamientos (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ y (c) $n = 9$ correspondientes a la muestra AM6.

[§ 8.2], en este caso es posible obtener una estimación cuantitativa de la reproducibilidad de ν/\dot{T} en función de T calculando la función de correlación $\rho_{n,n+1}$ [Ec. (8.2)] asociada a ciclos consecutivos. La Fig. 8.9 muestra dicha función de correlación en función de n correspondiente a la actividad acústica reducida detectada durante la TM de la muestra AM6. Se observa un aumento claro de la correlación con el ciclado, lo que indica que la transición es progresivamente más reproducible al inducirla repetidamente. El valor máximo de $\rho_{n,n+1}$ no es muy cercano a 1 (que correspondería a una reproducibilidad perfecta). Sin embargo, la tendencia clara a crecer con n parece indicar que, tras un gran número de transformaciones, la actividad acústica reducida podría llegar a ser bastante reproducible ciclo a ciclo.

A partir de las señales individuales de EA detectadas utilizando un osciloscopio digital, es posible efectuar un análisis estadístico de la distribución de amplitudes $p(A)$ de las señales. La Fig. 8.10 muestra un ejemplo de esta distribución de amplitudes de las señales detectadas durante el enfriamiento número 27 de la muestra AM3. En trabajos previos, Vives *et al.* [22, 41–43] propusieron que la distribución de amplitudes de las señales de EA detectadas durante la TM se ajusta bien a una densidad de probabilidad con dos parámetros libres (α y λ) que consiste en un comportamiento

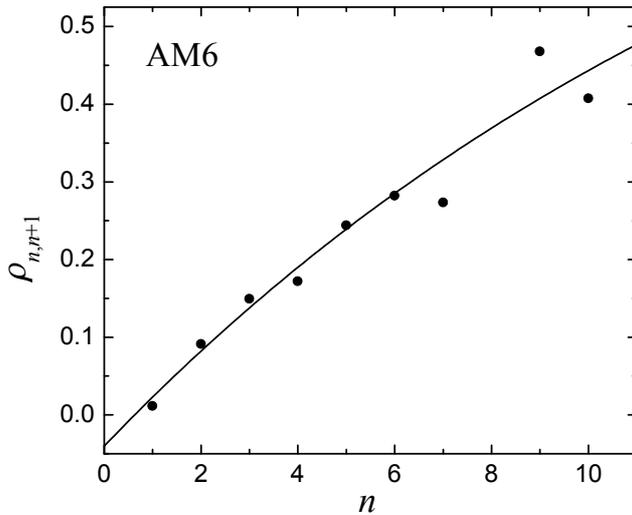


Figura 8.9: Función de correlación asociada a la actividad acústica reducida de ciclos consecutivos en función del número de ciclos. Los datos corresponden a la TM directa de la muestra AM6.

tipo ley de potencias con una cierta desviación exponencial. La expresión matemática para esta densidad de probabilidad es:

$$p(A; \alpha, \lambda) = \frac{\exp(-\lambda A) A^{-\alpha}}{\int_{A_{min}}^{A_{max}} \exp(-\lambda A) A^{-\alpha} dA}, \quad (8.8)$$

donde A es la amplitud de las señales de EA. $A_{min} = 8 \times 10^{-5}$ V y $A_{max} = 10^{-3}$ V son los límites de la ventana experimental impuesta por el sistema de detección. La desviación exponencial del comportamiento tipo ley de potencias $\sim A^{-\alpha}$ viene determinada por el parámetro λ . Dependiendo del valor de este parámetro, se pueden distinguir tres situaciones [Fig. 8.11] que, habitualmente, se denominan como :

- Comportamiento subcrítico ($\lambda > 0$, [Fig. 8.11(a)]): se caracteriza por un decaimiento exponencial notable para amplitudes $A \gtrsim \lambda^{-1}$.
- Comportamiento crítico ($\lambda = 0$, [Fig. 8.11(b)]): la distribución es una ley de potencias exacta.
- Comportamiento supercrítico ($\lambda < 0$, [Fig. 8.11(c)]): se caracteriza por un crecimiento exponencial notable para amplitudes $A \gtrsim \lambda^{-1}$.

Los exponentes λ y α se han estimado utilizando el *método de máxima verosimilitud* [51] con el método *simplex* de minimización para ajustar la densidad de probabilidad $p(A; \alpha, \lambda)$ [Ec. (8.8)] a los datos experimentales. Este método es el más apropiado para estimar los parámetros que caracterizan una determinada densidad de probabilidad a partir del ajuste a un conjunto de datos experimentales ya que no involucra el cálculo de histogramas de los datos. En cambio, el método más estándar de ajuste por

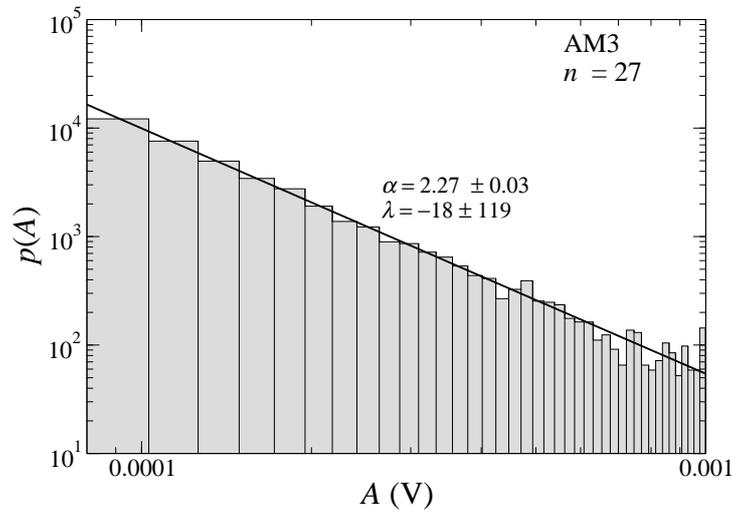


Figura 8.10: Histograma correspondiente a las señales de EA detectadas durante el enfriamiento $n = 27$ en la muestra AM3. La línea continua muestra el ajuste de la función $p(A; \alpha, \lambda)$ [Ec. (8.8)] con $\lambda = -18$ y $\alpha = 2.27$.

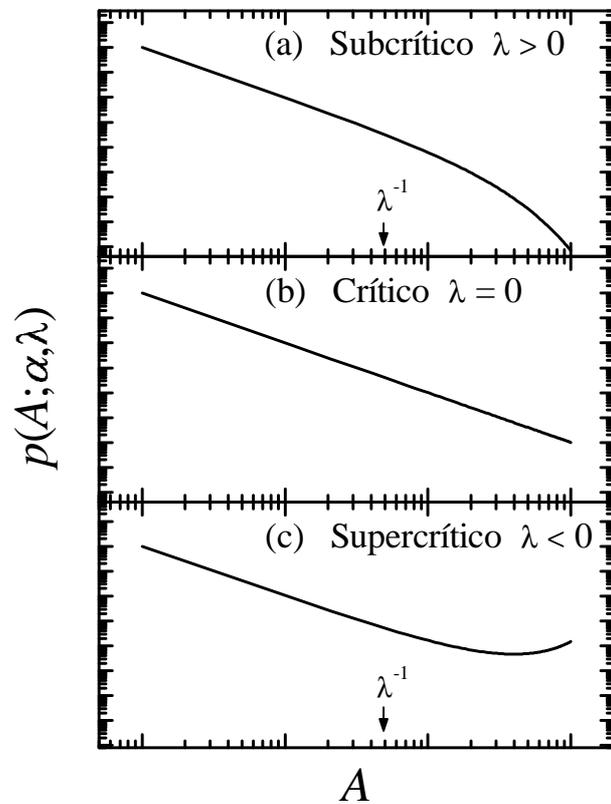


Figura 8.11: Esquema del comportamiento de $p(A; \lambda, \alpha)$ en escalas log-log para el caso (a) subcrítico ($\lambda > 0$), (b) crítico ($\lambda = 0$) y (c) supercrítico ($\lambda < 0$). En (a) y (c) se ha indicado el valor $A = \lambda^{-1}$ a partir del que son notables las correcciones exponenciales.

mínimos cuadrados sí depende del histograma con el que se representa la distribución de los datos. Recientemente, Goldstein *et al.* [336] han aplicado el test de hipótesis de Kolmogorov-Smirnov para demostrar la superioridad del método de máxima verosimilitud en el ajuste de leyes de potencias en comparación con otros métodos más tradicionales (ajustes lineales a la representación de la distribución en escalas log-log, por ejemplo).

En la Fig. 8.10 se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis de aproximadamente 7×10^3 señales detectadas durante la transición directa $n = 27$ de la muestra AM3. En dicha figura se presenta un histograma normalizado y el ajuste (línea continua) de la densidad de probabilidad definida en la Ec. (8.8). En este caso, la distribución de amplitudes es, prácticamente, una ley de potencias perfecta con $\tau_A = 2.26 \pm 0.03$ y $\lambda = (-18 \pm 119) \text{ V}^{-1}$ que es compatible con $\lambda = 0$. Este resultado concuerda con los resultados publicados previamente [22] en relación con muestras con un número de ciclos elevado y que transforman a la misma estructura martensítica.

La Fig. 8.12 muestra los histogramas de las distribuciones de amplitudes de las señales detectadas durante los enfriamientos $n = 1$, $n = 2$ y $n = 9$. Los ajustes a dichos histogramas se presentan en la misma figura con líneas continuas. A partir de tales ajustes, se puede apreciar una cierta tendencia desde un comportamiento ligeramente supercrítico en los primeros ciclos hacia un comportamiento aproximadamente crítico en el ciclo $n = 9$.

Los parámetros α y λ asociados a la distribución de señales de EA detectadas en cada uno de los ciclos hechos en la muestra AM6 se representan en la Fig. 8.13 en función del número de ciclo. Como se puede apreciar, también se han incluido los parámetros asociados a las transiciones de las muestras más cicladas AM3 y AM4. Los datos representados en la figura muestran claramente que, debido al ciclado térmico, el exponente α decrece hacia un valor estable que se encuentra en torno a $\alpha = 2.3$ y el factor λ crece desde valores negativos (comportamiento supercrítico) en los primeros ciclos y tiende a un valor estable compatible con cero.

Esta evolución se puede apreciar mejor representando la distribución acumulada $P(A)$ definida como el cociente entre el número de señales con amplitud mayor que A y el número total de señales detectadas a lo largo de una transición. Es decir,

$$P(A) = \frac{\int_A^{A_{max}} dA' p(A')}{\int_{A_{min}}^{A_{max}} dA' p(A')}. \quad (8.9)$$

La variación de $P(A)$ con el ciclado se representa en la Fig. 8.14. A partir de esta representación, queda claro que el número relativo de señales con amplitud grande

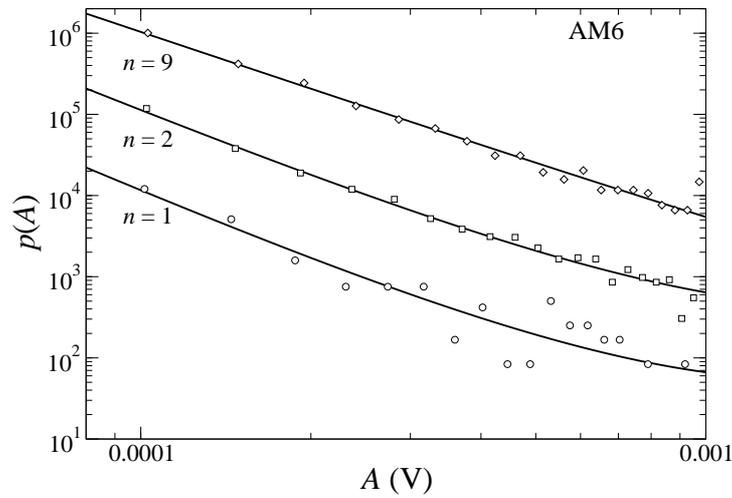


Figura 8.12: Distribución de amplitudes de las señales de EA detectadas durante las transiciones directas $n = 1$, $n = 2$ y $n = 9$. Los símbolos indican la altura de los bins de los histogramas y las líneas continuas muestran los ajustes. Las distribuciones correspondientes a $n = 2$ y $n = 9$ se han desplazado verticalmente una y dos décadas, respectivamente, para mayor claridad.

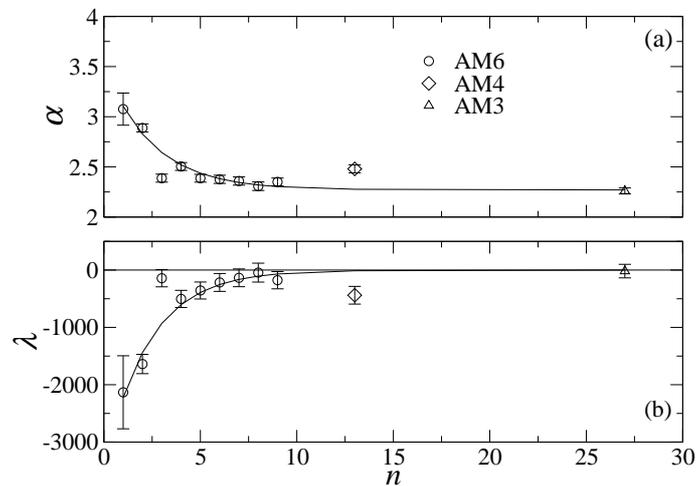


Figura 8.13: (a) Exponente α y (b) parámetro λ obtenidos a partir de las señales detectadas en la muestra AM6 en función del número de ciclo. También se representan los valores de los parámetros correspondientes a la transformación $n = 13$ de la muestra AM4 y a la transformación $n = 27$ de la muestra AM3. Los datos correspondientes a cada muestra se indican con símbolos distintos tal y como muestra la leyenda.

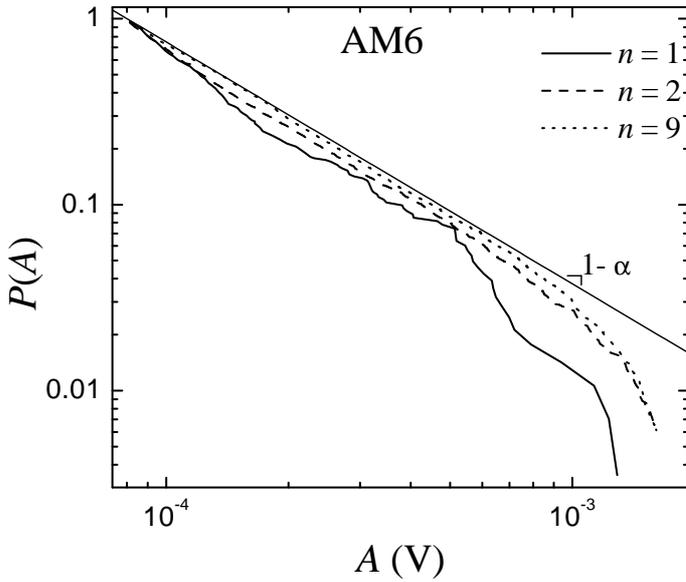


Figura 8.14: Distribución acumulada de la amplitud de las señales de EA detectadas durante las transiciones directas $n = 1$, $n = 2$ y $n = 9$ representada en escalas log-log. Tal y como indica la leyenda, los distintos tipos de línea corresponden a los distintos ciclos. La línea recta corresponde al comportamiento tipo ley de potencias (8.10) para $\alpha = 2.3$ (valor asintótico de α).

aumenta con el ciclado ya que, para un valor de A fijado, $P(A)$ aumenta con el ciclado. Introduciendo la dependencia (8.8) en (8.9), es fácil demostrar que, para amplitudes $A \ll \lambda^{-1}$, la distribución acumulada se comporta como una ley de potencias con exponente $1 - \alpha$:

$$P(A) \simeq \left(\frac{A}{A_{min}} \right)^{1-\alpha}. \quad (8.10)$$

En la Fig. 8.14 se muestra este comportamiento para el valor asintótico $\alpha = 2.3$. A partir de la Ec. (8.10) es claro que, para un valor fijado de A , $P(A)$ aumenta al disminuir α . Esto demuestra que, para $A \ll \lambda^{-1}$, si α disminuye, el número relativo de señales con amplitud mayor que A aumenta. Esto es precisamente lo que ocurre con el ciclado.

8.4. Discusión

8.4.1. Evolución hacia un estado de mínima energía disipada y mínima producción de entropía

En este capítulo se ha estudiado la influencia del ciclado térmico en la TM que tiene lugar en diversas aleaciones con memoria de forma. En particular, se ha analizado una muestra de Cu-Zn-Al y seis de Cu-Al-Mn.

Se ha observado una evolución significativa en la cinética de la transición durante el ciclado térmico. Tal evolución se puede interpretar como un proceso de “aprendizaje” en que el sistema “busca” un camino óptimo en el espacio de las variables internas del

sistema que conecta la fase austenita con la martensita. Este camino óptimo tiende a evitar las barreras de energía altas que separan los estados metaestables locales. Como consecuencia, la metaestabilidad se ve reducida por el ciclado térmico. Evidencias claras de este efecto son la disminución progresiva del carácter abrupto de la transición [Figs. 8.1, 8.6 y 8.8] y la disminución de la energía disipada [Fig. 8.7]. Tras el periodo de aprendizaje, el sistema llega a un estado estacionario en el que la energía disipada y el cambio de entropía son mínimas. Estos resultados están de acuerdo con el principio de mínima energía disipada en sistemas fuera del equilibrio [9,337,338] y con el teorema de mínima producción de entropía propuesto por Prigogine [339,340]. Algunos autores [316] han asociado la disminución en la producción de entropía con la disminución del carácter abrupto de la transición. Nuestros resultados están de acuerdo con los de estos autores en el sentido de que el grado de reproducibilidad de la TM aumenta con el ciclado y llega a ser bastante reproducible en unos 15-20 ciclos.

8.4.2. Evolución hacia un estado crítico

Del análisis de las distribuciones de amplitudes de las señales de EA a pequeñas escalas hemos visto que el número de avalanchas pequeñas decrece, en relativo, con respecto al número de avalanchas grandes. Este comportamiento está reflejado en el decrecimiento del exponente α durante los primeros ciclos [Fig. 8.13(a)] y también en la distribución acumulada $P(A)$ que se presenta en la Fig. 8.14. Esta fenomenología se ha detectado en todas las muestras estudiadas. Además, es remarcable el hecho de que la distribución de amplitudes, que inicialmente es supercrítica, tiende hacia una ley de potencias, tal y como demuestra la evolución del parámetro λ en la Fig. 8.13(b). El valor estacionario del exponente α coincide con las estimaciones de trabajos previos [22] para aleaciones que transforman hacia una estructura 2H, lo que demuestra una cierta “universalidad” para este exponente tras el periodo de aprendizaje provocado por el ciclado térmico.

En contraste con las medidas microscópicas, las observaciones macroscópicas parecen indicar que el ciclado térmico hace que el tamaño típico de las placas de martensita sea más pequeño. Como consecuencia, un número pequeño de placas grandes en los primeros ciclos pasa a un número mayor de placas más pequeñas por efecto del ciclado térmico. Este efecto a escalas de longitud grandes se ve tanto en las observaciones con microscopía óptica [Fig. 8.5] como en la calorimetría [Fig. 8.6] y en la actividad acústica [Figs. 8.1 y 8.8] (la EA se va haciendo más suave conforme se va induciendo repetidamente la transición). Como se puede comprobar al comparar las Figs. 8.1 y

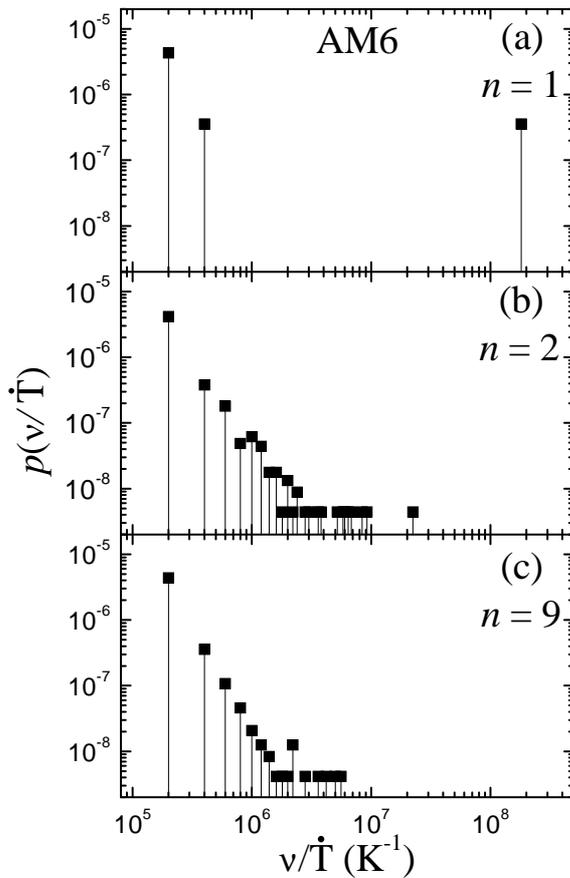


Figura 8.15: Histogramas correspondientes a la altura de los picos de emisión acústica reducida ν/\dot{T} presentada en la Fig. 8.8 para los enfriamientos $n = 1$, $n = 2$ y $n = 9$.

8.8, este efecto es más acusado en las aleaciones de Cu-Al-Mn. En los experimentos realizados en estas aleaciones, la primera transformación tiene lugar generalmente en un único suceso grande que, tras algunos ciclos, se convierte en varios sucesos más pequeños repartidos a lo largo de un intervalo de temperatura que aumenta con el ciclado. Haciendo un análisis de la distribución de la altura de los picos de actividad acústica, es posible obtener una prueba más cuantitativa de este resultado. Concretamente, se ha obtenido la distribución $p(\nu/\dot{T})$ de la altura de los diferentes picos de ν/\dot{T} presentados en la Fig. 8.8 utilizando sólo los datos que sobrepasan un cierto umbral fijado en² $\nu/\dot{T} = 10^5 \text{ K}^{-1}$ por debajo del cual se considera que el ruido de fondo juega un papel importante. Los histogramas normalizados obtenidos a partir de este análisis se muestran en la Fig. 8.15. Comparando los histogramas correspondientes a los distintos ciclos, queda clara la tendencia a escalas grandes según la cual los picos grandes tienden a “romperse” en varios picos más pequeños. Con los termogramas presentados

²Teniendo en cuenta que los enfriamientos se han efectuado a un ritmo $\dot{T} = 0.1 \text{ K/min}$ ($= 0.0017 \text{ K/s}$), el umbral $\nu/\dot{T} = 10^5 \text{ K}^{-1}$ en la actividad acústica reducida equivale a un umbral $\nu \simeq 150 \text{ Hz}$ en la actividad acústica máxima a la que se suelen detectar algunos picos de ruido.

en la Fig. 8.6(a) se puede hacer un análisis similar y el resultado está cualitativamente de acuerdo con la evolución de la distribución $p(\nu/\dot{T})$, si bien la estadística es más pequeña en este caso. De nuevo, es remarcable el hecho de que $p(\nu/\dot{T})$ (observación macroscópica) evoluciona con el ciclado hacia una ley de potencias, igual que ocurre con $p(A)$ (observación microscópica). El exponente correspondiente a la distribución $p(\nu/\dot{T})$ en el ciclo $n = 9$ [Fig. 8.15(c)] es 2.7 ± 0.4 . Este valor es cercano al exponente α asociado a la distribución de señales $p(A)$ a pequeñas escalas. Sin embargo, actualmente no disponemos de una explicación razonable para tal coincidencia ya que, en principio, no es previsible una relación directa (de proporcionalidad) entre las dos magnitudes físicas medidas.

La tendencia de las placas de martensita grandes a “romperse” en placas más pequeñas explica el crecimiento de la temperatura de inicio de la transición M_s con el ciclado mostrado en la Fig. 8.7(c). Tanto en las medidas calorimétricas como en las medidas de actividad acústica, la temperatura M_s se ha estimado a partir del primer pico que se puede distinguir asociado a la TM. Teniendo en cuenta este procedimiento, si el camino seguido por el sistema durante la transición se lleva a cabo en un número de pasos más grande conforme se va ciclando, es más probable detectar sucesos asociados a la transición a temperaturas mayores (con un grado de metaestabilidad menor) al enfriar.

La combinación del comportamiento opuesto observado a escalas macroscópicas y microscópicas podría ser el responsable de la distribución tipo ley de potencias a la que tienden estos materiales con el ciclado. La Fig. 8.16 muestra esquemáticamente este mecanismo. De cualquier forma, sería necesario un análisis más a fondo basado, tal vez, en un modelo estadístico. Como se mencionó en la sección introductoria § 1.4.1, la teoría más famosa que explica el comportamiento sin escala temporal ni espacial característica de ciertos sistemas dinámicos es la Criticalidad Autoorganizada (SOC) [74–76]. Sin embargo, tal vez el modelo apropiado para explicar la tendencia hacia una distribución ley de potencias con el ciclado podría estar basado en los modelos de *fragmentación* existentes [341–343]. Estos modelos dan lugar a una distribución tipo ley de potencias del tamaño de los fragmentos [342, 343] de un sistema con volumen fijado y, además, dichos tamaños no son autopromediados [9, 343]. Esto significa que, aún en el límite termodinámico, el aspecto del sistema fragmentado es estadísticamente distinto para cada realización del proceso de fragmentación que se lleve a cabo. Esta característica podría explicar las diferencias notables observadas entre las microestructuras de muestras distintas.

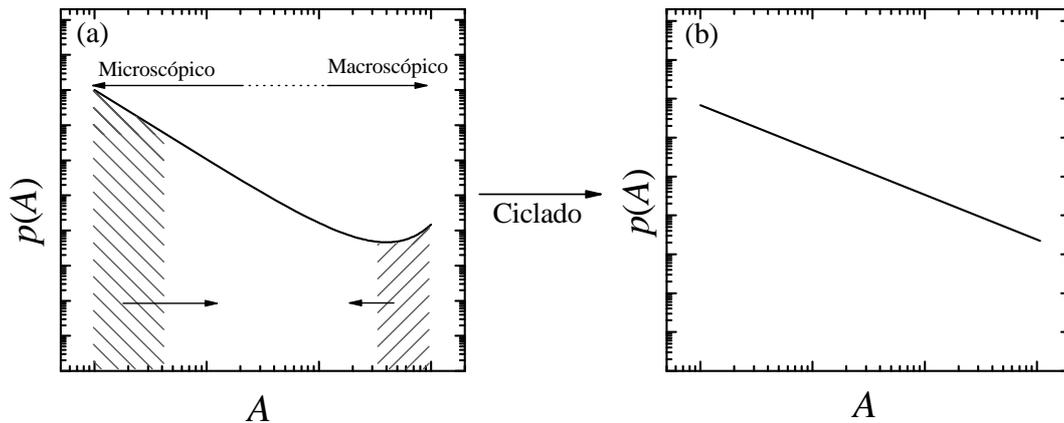


Figura 8.16: Esquema del mecanismo por el que un sistema supercrítico (a) llega a un estado crítico (b). En (a) se indica esquemáticamente la zona de observaciones microscópicas y la zona correspondiente a las observaciones macroscópicas. La separación entre estas dos zonas es difusa. Con el ciclado, las avalanchas pequeñas tienden a juntarse formando avalanchas más grandes y las avalanchas grandes tienden a dividirse en varias avalanchas más pequeñas.

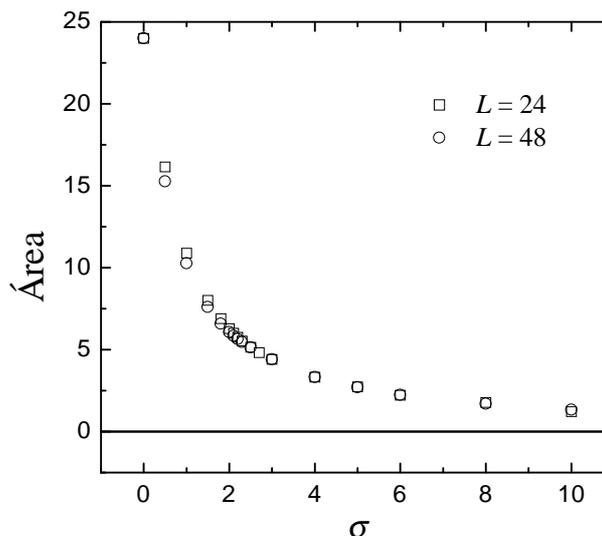
8.4.3. Conexión de las observaciones experimentales con modelos relacionados

Evolución del desorden

Los resultados experimentales presentados están en cierto acuerdo con el comportamiento del modelo de Ising con campos aleatorios (3D-GRFIM) introducido y estudiado con cierto detalle en los capítulos 4 y 5. En este modelo el desorden congelado se controla mediante el parámetro σ que corresponde a la desviación estándar de la distribución (gaussiana) de los campos aleatorios. El decrecimiento en la disipación que hemos observado en los sistemas martensíticos, reflejado por la disminución del área de los ciclos de histéresis, se obtiene también en el 3D-GRFIM cuando σ (desorden) aumenta. Esta tendencia en el 3D-GRFIM se presenta en la Fig. 8.17 para dos sistemas con tamaños lineales $L = 24$ y $L = 48$ (los sistemas tienen L^3 spines). Comparando la tendencia del área para los dos tamaños del sistema vemos que no hay una dependencia muy acusada con L . Sin embargo, para estudiar apropiadamente el comportamiento del área en función de σ en el límite termodinámico, sería necesario hacer un análisis utilizando técnicas de escalado de tamaño finito como se ha hecho en el capítulo 5 para otras magnitudes características del modelo.

El carácter abrupto de la transición en el 3D-GRFIM también disminuye al aumentar σ , tal y como se puede apreciar comparando los ciclos de histéresis representados

Figura 8.17: Área de los ciclos de histéresis del 3D-GRFIM en función de la cantidad de desorden σ . Los dos tipos de símbolos corresponden a dos tamaños distintos del sistema, tal y como indica la leyenda.



en la Fig. 4.2 correspondientes a distintos valores de σ .

Además, la distribución de tamaños de avalanchas $D(s)$ también evoluciona desde un estado supercrítico ($\lambda < 0$) hacia un comportamiento tipo ley de potencias ($\lambda = 0$) cuando σ aumenta hacia el valor crítico del desorden σ_c . Como vimos en la sección § 5.11.1, en el punto crítico ($\sigma = \sigma_c$) la distribución integrada de tamaños $D(s)$ se caracteriza por un exponente que se puede expresar en función de los exponentes críticos del modelo y se supone que tiene cierta universalidad.

Si en nuestros experimentos hay, efectivamente, un aumento del desorden con el ciclado, estamos ante un caso de desorden dinámico cosa que difiere con respecto al 3D-GRFIM en que el desorden se considera congelado y no involucra ningún mecanismo por el cual pueda evolucionar al ciclar repetidamente. Por otro lado, la TM se caracteriza por presentar interacciones de largo alcance y, en cambio, la interacción en el 3D-GRFIM se extiende únicamente a primeros vecinos. La evolución del desorden en la TM podría estar ligada a la competición entre interacciones a diferentes escalas que parece ser un ingrediente relevante para la formación de una mesoestructura con un número exponencial de estados metaestables que lleva al sistema a un estado desordenado [344,345].

Modelos para la EA generada durante la TM

Nuestros resultados experimentales también están de acuerdo con los correspondientes a un modelo para la EA generada durante la TM propuesto recientemente por Ananthakrishna *et al.* [102–104]. Este es un modelo bidimensional basado en un funcional de energía libre que incorpora (i) un término anisotrópico de largo alcance

efectivo compatible con las simetrías del sistema que describe la interacción deformación-deformación y (ii) un campo de esfuerzos inhomogéneo con una distribución Gaussiana que es adecuado para simular la nucleación de la fase martensítica en las proximidades de los defectos de la red. El término de largo alcance se introduce siguiendo el procedimiento propuesto en la Ref. 346 que, de hecho, no tiene en cuenta apropiadamente las restricciones impuestas por la compatibilidad elástica. La disipación se incluye mediante un funcional de disipación de Rayleigh [347] siguiendo las ideas introducidas previamente por Bales y Gooding [87]. Los autores muestran que la transición ocurre mediante cambios bruscos en la energía que se identifican con las señales de EA. También obtienen que la distribución de amplitudes y la duración de las señales transitorias sigue una ley de potencias. Con respecto a este hallazgo, es sorprendente el hecho de que la ley de potencias de los tamaños se caracteriza por un exponente muy similar al valor que se ha obtenido en los experimentos presentados en este capítulo. Además, el modelo muestra que la evolución con el ciclado está mediada por las interacciones de largo alcance del campo de deformaciones. Su argumento se basa en que la fase martensítica que queda retenida en el sistema al calentar por encima de una cierta temperatura juega un papel esencial ya que establece la “memoria” de un ciclo al siguiente. Realmente, la situación experimental en nuestro caso es diferente ya que los ciclos se hacen hasta una temperatura suficientemente alta como para que la transición inversa tenga lugar completamente a efectos prácticos. En consecuencia, la memoria que da lugar al proceso de aprendizaje en nuestro caso no está relacionada con la martensita retenida a alta temperatura sino que es más razonable pensar que está asociada con los defectos permanentes (dislocaciones, etc...) creados en la red durante el proceso de transición. La existencia de estos defectos ha sido estudiada previamente por varios autores [330–332,335]. En Cu-Zn-Al, los defectos son principalmente dislocaciones con vector de Burgers a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ que actúan como puntos de nucleación y, por consiguiente, fijan en cierta medida el camino que sigue el sistema durante la transición en ciclos sucesivos. Con respecto a este punto, hemos comprobado que todos los efectos de memoria observados con el ciclado en Cu-Al-Mn desaparecen mediante el tratamiento térmico a alta temperatura al que se someten las muestras antes de hacer los experimentos de ciclado.

