

Capítulo 10

Cinética de las transiciones premartensítica y martensítica en Ni-Mn-Ga

10.1. Introducción

El magnetismo puede jugar un papel importante en la estabilización de una determinada estructura cristalográfica. Un ejemplo de sistemas magnéticos en que esto es así es la familia de las aleaciones de Heusler. Estas aleaciones son compuestos intermetálicos con una composición cercana a la estequiométrica (X_2YZ) y una estructura bcc con orden configuracional $L2_1$ (grupo de simetría espacial $Fm\bar{3}m$) que presentan orden magnético (ferro o antiferromagnéticos). Un ejemplo típico de aleación Heusler es el Cu_2MnAl en que el momento magnético se puede considerar asociado únicamente a los átomos de Mn. Muchas de las aleaciones con memoria de forma se pueden considerar aleaciones no estequiométricas derivadas de las tipo Heusler y, debido a esto, es de esperar que existan aleaciones de Heusler que presenten una TM. El sistema paradigmático que tiene estas características¹ y el único conocido hasta hace algún tiempo es el Ni_2MnGa . En los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo a estudiar el comportamiento de este sistema así como a la búsqueda de otros sistemas que presenten propiedades similares. A partir de estas investigaciones se ha encontrado que las aleaciones Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn y Ni-Mn-Sb presentan propiedades similares al Ni-Mn-Ga [357, 358].

¹Composición estequiométrica (o cercana) y TM desde una fase bcc ordenada magnética y configuracionalmente hacia una estructura compacta.

Tal y como ocurre para las aleaciones de Heusler en general, el Ni₂MnGa presenta una estructura bcc con orden $L2_1$ a alta temperatura (fase β) [359,360]. La temperatura de Curie presenta una cierta dependencia (débil) con la composición. Concretamente, $T_c = 374$ K en la aleación estequiométrica. Al disminuir la temperatura el sistema sufre una TM a una temperatura $M_s = 202$ K hacia una estructura monoclinica (casi tetragonal) con modulación de cinco planos compactos (estructura 5M) [314, 361]. Según cálculos basados en primeros principios, la modulación es esencial para que la estructura martensítica sea estable [362,363]. La temperatura de transición M_s es muy sensible a la composición. Un diagrama de fases completo en función de la composición se puede encontrar en la Ref. 89.

La fase $L2_1$ es magnéticamente muy isotrópica mientras que la fase martensítica es anisotrópica y tiene un eje de fácil imanación en la dirección $\langle 111 \rangle$ [359]. Esta anisotropía abre la posibilidad de deformar el sistema en la fase martensítica aplicando simplemente un campo magnético². Las deformaciones conseguidas dependen de la dirección de aplicación del campo magnético [364]. Este comportamiento se ha atribuido a la reorientación de los dominios estructurales maclados asociados con la fase martensítica [365], lo que explica el llamado efecto de *memoria de forma magnética* en estos materiales (análoga a la memoria de forma común pero el campo deformador es un campo magnético en vez de un esfuerzo externo). Recientemente se ha estudiado [366] el efecto del desorden en la evolución de las interfaces entre las distintos dominios estructurales en aleaciones con composiciones cercanas a la estequiométrica y se observa una dinámica de avalanchas al aplicar un campo magnético pulsado. Por otro lado, también se ha observado que la aplicación de esfuerzo en la fase martensítica da lugar a EA detectable que podría estar asociada al cambio de la configuración de dominios [367].

10.1.1. Transición premartensítica

Como vimos en la sección § 1.5.3, la TM en aleaciones con memoria de forma presenta ciertos precursores a pesar de ser una transición de fase de primer orden. Al disminuir la temperatura desde la fase bcc en el Ni₂MnGa, se ha observado un ablandamiento pronunciado del modo fonónico acústico $\frac{1}{3}[110]$ de la rama TA_2 [368, 369] (fenómeno característico de la TM) y una disminución de las constantes elásticas de cizalla (C_{44} y C') [370,371]. Este comportamiento está asociado a la aparición de una modulación de la red en la dirección $\langle 110 \rangle$ que preserva la simetría cúbica [360].

²Este comportamiento hace de este material un buen candidato como actuador.

Las anomalías en la curvas de fonones experimentales se obtienen también a partir de cálculos basados en primeros principios [372]. Estos efectos precursores se han asociado con la existencia de una *fase intermedia* a la que el sistema llega antes de pasar a la fase martensítica [369]. El paso hacia la fase intermedia tiene lugar mediante una transición de fase de primer orden (*transición premartensítica*) que se caracteriza por un calor latente muy pequeño [318]. Esta transición se observa únicamente para composiciones tales que la concentración electrónica es $e/a \lesssim 7.7$ [373]. Para modelizar esta transición de fase se ha propuesto un modelo de Landau basado en los modelos de deformación-fonón que involucra acoplamientos magnetoelásticos [318]. Las teorías de Landau no tienen en cuenta el efecto de las fluctuaciones. Para estudiar tales efectos, se ha propuesto [374] un modelo simple basado en el modelo de Blume-Emery-Griffiths [71] que incluye los ingredientes mínimos para reproducir la física de este sistema.

El objetivo de este capítulo es estudiar y comparar la cinética de las transiciones premartensítica y martensítica. Para ello se detecta la EA durante ambas transiciones y estos resultados se complementan con medidas calorimétricas y de susceptibilidad magnética.

10.2. Detalles experimentales

En este capítulo se estudia un monocristal de Ni-Mn-Ga con una composición cercana a la estequiométrica (descrito en la sección § 6.4). Esta muestra se ordena ferromagnéticamente a una temperatura $T_c = 359.5$ K y, al continuar enfriando, la muestra sigue en la fase ferromagnética pero presenta una TM a una estructura 5R.

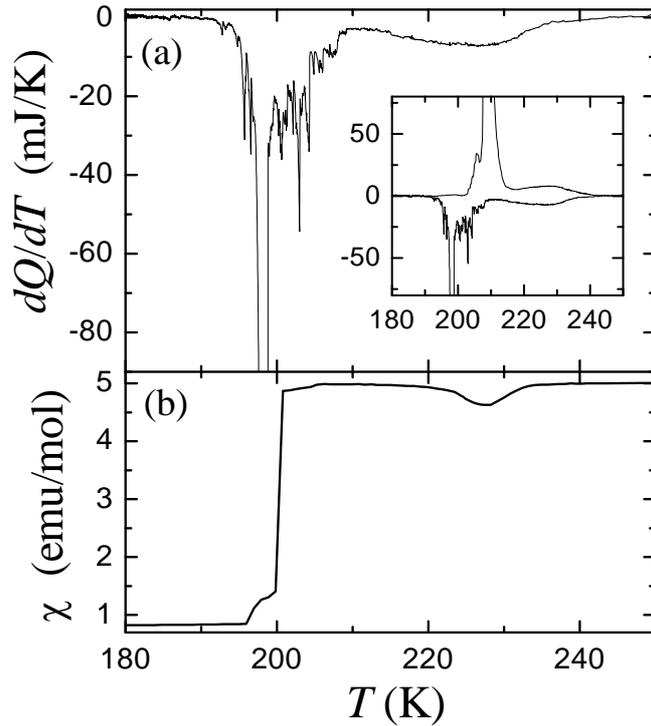
El comportamiento de esta aleación se ha estudiado mediante EA (enfriando a \dot{T} entre 0.1 y 5 K/min), susceptibilidad ac y calorimetría (ver detalles de las técnicas en el capítulo 6). Por un lado, la EA está relacionada únicamente con los grados de libertad estructurales y, por otro, la susceptibilidad ac proporciona información de las propiedades magnéticas únicamente.

10.3. Resultados y discusión

10.3.1. Calorimetría y susceptibilidad ac

La Fig. 10.1(a) muestra una curva calorimétrica obtenida al disminuir la temperatura. En esta curva se observan claramente dos picos. El más bajo (temperatura mayor)

Figura 10.1: (a) Flujo de calor (dQ/dT) detectado durante un enfriamiento y (b) susceptibilidad ac (χ) medida durante otro enfriamiento. El gráfico interno muestra las curvas calorimétricas obtenidas al disminuir y al aumentar la temperatura.



se puede atribuir a la transición premartensítica mientras que el que ocurre a temperaturas menores es debido a la TM. En el gráfico interno de la Fig. 10.1(a) se muestran las curvas calorimétricas obtenidas al disminuir y al aumentar la temperatura. Como se puede apreciar, al aumentar la temperatura, también se observan dos picos. Dentro del error estadístico, el pico más bajo ocurre a la misma temperatura al calentar que al enfriar, lo que indica que esta transición no presenta histéresis apreciable. En cambio, el pico más alto presenta una histéresis más grande. Estas características son consistentes con la asociación de la transición premartensítica con el pico más bajo y la TM con el pico más alto ya que es sabido que la transición premartensítica tiene una histéresis asociada muy pequeña [318].

Las medidas de susceptibilidad magnética confirman las hipótesis derivadas a partir de las observaciones calorimétricas. La Fig. 10.1(b) muestra los resultados obtenidos aplicando un campo magnético ac de 10 Oe con una frecuencia de 66 Hz. En la curva se aprecia un “ahondamiento” centrado en 227 K. Esta temperatura coincide con la del pico de calorimetría de alta temperatura y esto es una evidencia clara de la transición premartensítica. Por otro lado, se observa una disminución abrupta de χ a una temperatura más baja (aproximadamente 200 K), que está asociado con la transición martensítica. La disminución de χ es debida a que la fase martensítica presenta una anisotropía magnética mayor que la de la fase intermedia y la fase austenita.

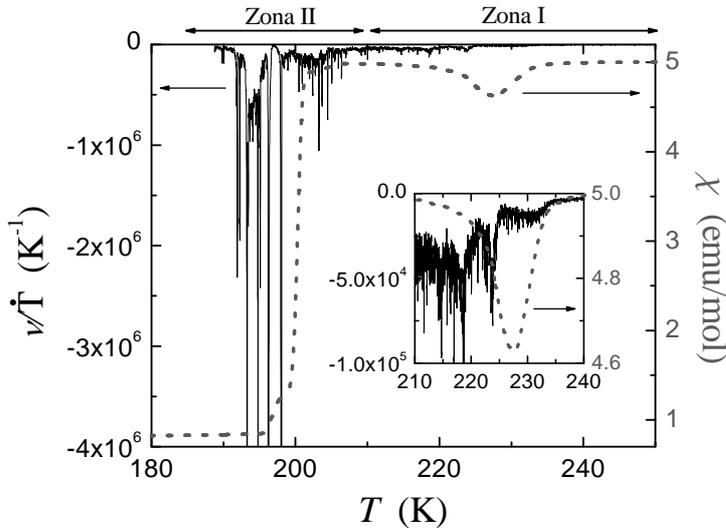


Figura 10.2: Actividad acústica reducida ν/\dot{T} (línea negra, eje izquierdo) en un enfriamiento a $\dot{T} = 0.2$ K/min y susceptibilidad ac χ (línea gris discontinua, eje derecho). Se indican los intervalos de temperatura aproximados que definen la zona I y la zona II. El gráfico interno corresponde a un aumento de la zona I.

10.3.2. Emisión acústica

En la Fig. 10.2 se muestra una comparación entre la actividad acústica reducida ν/\dot{T} y la susceptibilidad magnética. Aunque a la escala del gráfico principal no se aprecia claramente, en el gráfico interno (aumento de la zona premartensítica) queda claro que se genera cierta actividad acústica en la región de temperaturas en que tiene lugar el ahondamiento de la susceptibilidad. La actividad acústica detectada en esta zona es débil, cosa que está de acuerdo con el carácter de primer orden débil de la transición premartensítica [318]. Aunque el inicio de la actividad acústica tiene lugar aproximadamente a la misma temperatura a la que se inicia el ahondamiento de χ , la evolución ulterior de ambas magnitudes es bastante diferente. Al disminuir T , la susceptibilidad disminuye hasta que $T = 227$ K y, al enfriar más, aumenta de nuevo. En cambio, una vez se inicia la actividad acústica, ya no se detiene hasta temperaturas menores que 200 K. Este comportamiento se podría asociar con el inicio de la TM que es posible detectar con EA y, en cambio, es magnéticamente demasiado débil como para ser detectado por las medidas de susceptibilidad ac. Así pues, los resultados de EA inducen a pensar que la fase intermedia en esta muestra no está totalmente separada en temperatura de la fase martensítica. De hecho, el flujo calorimétrico mostrado en la Fig. 10.1(a) también induce a una conclusión similar ya que no decrece hasta la línea de base en la región de temperatura entre los dos picos que se observan.

A pesar de que la temperatura límite entre la transición premartensítica y la TM no es evidente a partir de las medidas calorimétricas y de EA, para el resto del capítulo será útil separar los enfriamientos en dos zonas (indicadas en la Fig. 10.2) que muestran un comportamiento magnético claramente distinto. Llamaremos zona I al intervalo de

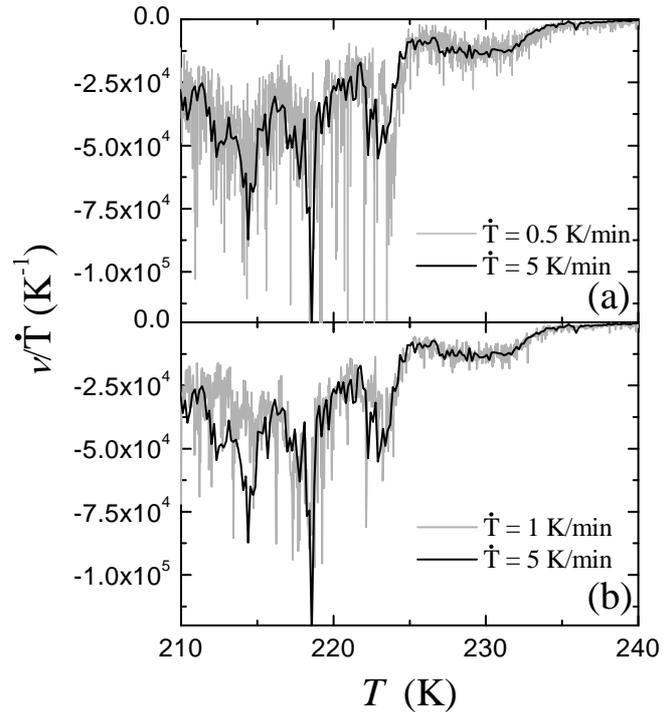


Figura 10.3: Actividad acústica reducida en la zona I correspondiente a (a) enfriamientos a $\dot{T} = 0.5$ y 5 K/min y (b) enfriamientos a $\dot{T} = 1$ y 5 K/min.

temperatura al que se extiende el ahondamiento en la susceptibilidad (intervalo $210 \text{ K} \lesssim T \lesssim 240 \text{ K}$ mostrado en la Fig. 10.2) y zona II al intervalo con $T < 210 \text{ K}$.

Fluctuaciones térmicas en la transición premartensítica y la TM

Con el fin de estudiar el efecto de las fluctuaciones térmicas en la transición premartensítica y en la TM, hemos medido la actividad acústica durante varios enfriamientos hechos a distintos ritmos \dot{T} siguiendo el procedimiento propuesto en el capítulo 7. Como vimos en dicho capítulo, si las fluctuaciones no son relevantes (transición atérmica), la actividad acústica ν/\dot{T} no depende (en promedio) del ritmo de enfriamiento \dot{T} . Como consecuencia, las curvas correspondientes a ν/\dot{T} para diferentes \dot{T} escalan en una única curva en función de T . En cambio, si las fluctuaciones térmicas juegan un papel importante (transición térmicamente activada), la actividad acústica reducida depende del tiempo y, como consecuencia, no es reproducible de ciclo a ciclo.

En primer lugar, analizaremos los resultados de la zona I. En la Fig. 10.3(a) se compara la actividad acústica reducida detectada cuando la transición se induce enfriando a un ritmo $\dot{T} = 0.5$ K/min con la correspondiente a un enfriamiento a $\dot{T} = 5$ K/min. En la Fig. 10.3(b) se presenta el mismo tipo de comparación para $\dot{T} = 1$ y 5 K/min. A partir de estas dos comparaciones queda claro que, a parte del error estadístico mayor asociado con los ritmos de enfriamiento menores, se obtiene un buen solapamiento de

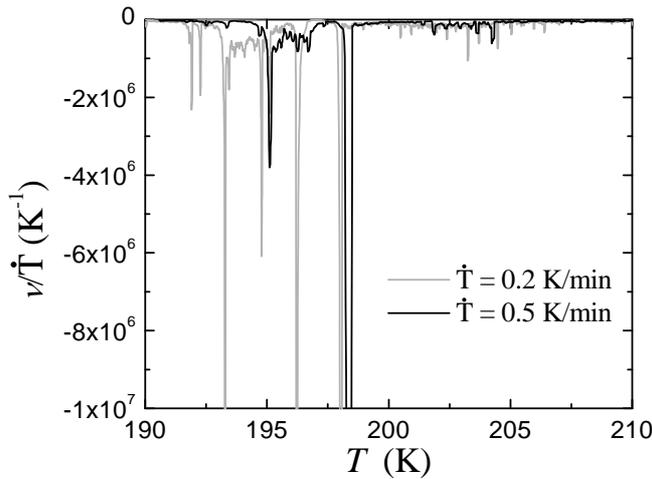


Figura 10.4: Actividad acústica reducida en la zona II para $\dot{T} = 0.2$ K/min (línea gris) y $\dot{T} = 0.5$ K/min (línea negra).

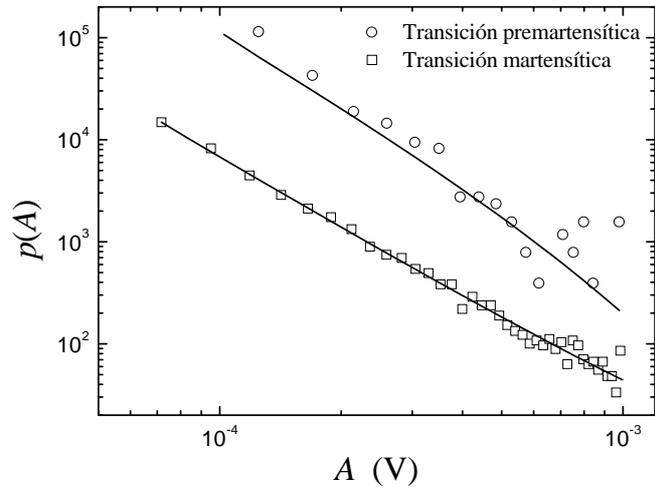
las distintas curvas para $T \gtrsim 225$ K. En cambio, el solapamiento no es tan bueno por debajo de esta temperatura (notar, por ejemplo, la ausencia de escalado en torno a $T \sim 215$ K en la Fig. 10.3(b)). Teniendo en cuenta que la histéresis asociada a la transición premartensítica es pequeña, el intervalo de temperaturas $T_H - T_L$ en el que las fluctuaciones térmicas son operativas en la transición premartensítica debe ser muy pequeño y, debido a esto, no se pueden observar efectos térmicamente activados en el rango de \dot{T} estudiado en nuestros experimentos.

La Fig. 10.4 muestra ejemplos de la actividad acústica reducida detectada en la zona II para $\dot{T} = 0.2$ K/min y $\dot{T} = 0.5$ K/min. En este caso hay una ausencia de escalado importante. Tal y como se ha demostrado al comparar con las medidas magnéticas, esta actividad acústica está asociada con la TM [Fig. 10.2]. Por tanto, concluimos que la TM tiene un carácter térmicamente activado para los ritmos de enfriamiento estudiados.

Señales individuales en la transición premartensítica y la TM

La Fig. 10.5 muestra los histogramas correspondientes a la amplitud A de las señales de EA detectadas durante un enfriamiento a $\dot{T} = 0.1$ K/min. Las señales se han separado dependiendo de si corresponden a la transición premartensítica o a la TM. Como hemos mencionado antes, asociamos el escalado de ν/\dot{T} obtenido para $T > 225$ K [Fig. 10.3] con la transición premartensítica. Por otro lado, hemos asumido que las señales que ocurren para temperaturas menores que 210 K (zona térmicamente activada) corresponden a la TM. Con respecto a las señales que tienen lugar en el intervalo de temperaturas entre 210 y 225 K, no tenemos un criterio claro para decidir a qué transición corresponde cada señal. Se han detectado menos señales durante la

Figura 10.5: Distribución de amplitudes de las señales de EA correspondientes a la transición premartensítica (círculos) y a la TM (cuadrados) inducidas enfriando a $\dot{T} = 0.1$ K/min. Notar que el histograma correspondiente a la transición premartensítica se ha desplazado una década verticalmente. Las líneas continuas indican el ajuste de la distribución $p(A; \alpha, \lambda)$ [Ec. (8.8)] a los datos.



transición premartensítica que durante la TM, lo que explica la mayor dispersión de los datos del histograma de señales de la transición premartensítica.

Los histogramas experimentales de A se han analizado asumiendo que se pueden describir mediante la distribución normalizada genérica $p(A; \alpha, \lambda) \sim A^{-\alpha} e^{-\lambda A}$ introducida en el capítulo 8 [Ec. (8.8)]. Como ya es habitual en la tesis, los parámetros α y λ se han estimado utilizando el método de máxima verosimilitud con el algoritmo *simplex* de minimización. Por un lado, los exponentes ajustados para la transición premartensítica son $\alpha = 2.3 \pm 0.15$ y $\lambda = (1100 \pm 1000) \text{ V}^{-1}$. Por otro lado, para la TM se ha obtenido $\alpha = 2.34 \pm 0.05$ y $\lambda = (-400 \pm 500) \text{ V}^{-1}$. Los ajustes correspondientes se representan con línea continua en la Fig. 10.5. De estos valores concluimos que, dentro de los errores estadísticos, el exponente α es igual para ambas transiciones. El valor numérico coincide con el publicado en la Ref. 375 para la distribución de amplitudes de los datos almacenados durante la TM. Teniendo en cuenta las barras de error, el parámetro λ es pequeño para ambas transiciones, lo que indica que la distribución de amplitudes es compatible con una ley de potencias en ambos casos. Como hemos visto en el capítulo 9, el exponente α presenta dependencias con \dot{T} que dependen de la cinética de las transiciones de fase. En el caso del Ni-Mn-Ga sería interesante hacer un estudio similar al llevado a cabo con Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni. Según la interpretación general propuesta en la sección § 9.3.1, el exponente α correspondiente a la transición premartensítica (atérmica) debería disminuir con \dot{T} (en el rango estudiado aquí) y, en cambio, el correspondiente a la TM (térmicamente activada) debería aumentar. Si estos resultados fueran así, la coincidencia de los exponentes α correspondientes a las dos transiciones presentadas por la aleación estudiada en este capítulo sería casual.

10.4. Resumen y conclusiones

Se ha detectado la EA (tanto actividad acústica ν como señales individuales) generada durante la transición premartensítica y la TM en un monocristal de composición $\text{Ni}_{52.0}\text{Mn}_{23.0}\text{Ga}_{25.0}$. Los resultados de ν se han comparado con medidas calorimétricas y de susceptibilidad ac. De las medidas de la actividad acústica se deduce que la TM muestra un carácter térmicamente activado a los ritmos de enfriamiento estudiados mientras que la transición premartensítica tiene un comportamiento atérmico en el mismo rango de \dot{T} .

Los resultados presentados también indican que el límite en temperatura entre la transición premartensítica y la TM no es evidente en la muestra estudiada. Parece ser que la región metaestable correspondiente a la transición premartensítica y el correspondiente a la TM no están totalmente separados en temperatura.

Del análisis de las señales individuales obtenidas tanto para la transición premartensítica como por la TM al enfriar de forma continua a $\dot{T} = 0.1$ K/min concluimos que no hay diferencias muy notables entre la distribución de amplitudes correspondientes a cada transición. Sin embargo, en base a los resultados presentados en el capítulo 9, se puede especular sobre la posibilidad de que tal coincidencia no sea así para otros ritmos de enfriamiento.

Capítulo 11

Resumen, conclusiones y posibles investigaciones futuras

En el trabajo que se recoge en esta memoria se han estudiado diversos aspectos de sistemas que presentan transiciones de fase. El estudio se ha llevado a cabo tanto desde un punto de vista teórico como experimental, intentando unir los dos puntos de vista siempre que ha sido posible. Básicamente, los resultados se pueden dividir en dos grandes grupos: (i) estudio de la cinética de las transiciones de fase de primer orden (centrado principalmente en la transición martensítica en aleaciones metálicas con memoria de forma) y (ii) estudio de las transiciones de fase en sistemas que presentan desorden congelado y evolucionan con una dinámica en que las fluctuaciones térmicas no son relevantes.

Para empezar, se ha analizado desde un punto de vista teórico el efecto de las fluctuaciones térmicas en transiciones de fase que se inducen variando un parámetro de control genérico Ψ a un ritmo constante $\dot{\Psi}$. El análisis se basa en las ideas del tiempo de primer paso sobre la barrera de energía que separa las fases (H_f y L_f) entre las que ocurre la transición. Este es un problema matemáticamente complejo en condiciones no estáticas y cuya solución exacta no se conoce. Debido a esto, se ha propuesto una aproximación fenomenológica basada en el tiempo de primer paso que incluye las características esenciales del problema general. Las conclusiones principales que se extraen de esta modelización son las siguientes:

- La cinética de las transiciones de fase de primer orden se puede describir de forma efectiva en términos de la competición entre tres tiempos característicos que son:
 - (i) τ_{ft} : tiempo asociado a las fluctuaciones térmicas. Éste disminuye al aumentar la temperatura T y aumenta al aumentar la altura de la barrera de energía entre

las dos fases. (ii) τ_{dr} : tiempo asociado a la variación del parámetro de control que induce la transición y depende de $\dot{\Psi}$ como $\tau_{dr} \sim \dot{\Psi}^{-1}$, de manera que se puede controlar externamente. (iii) τ_r : tiempo de relajación hacia el mínimo de energía correspondiente a la fase metaestable.

- En términos de estos tiempos, una transición de fase ocurre en equilibrio si $\tau_r \gg \tau_{dr} \gg \tau_{fl}$. En cambio, existe cierta metaestabilidad si no se cumple esta relación entre los tiempos. La metaestabilidad máxima se consigue si $\tau_{fl} \gg \tau_{dr} \gg \tau_r$, lo que define el límite atérmico (las fluctuaciones térmicas no son relevantes en la transición). Los sistemas que evolucionan en las proximidades de este límite presentan avalanchas.
- En los casos en que se observa metaestabilidad aún siendo la temperatura finita, los efectos de las fluctuaciones térmicas (más débiles que en equilibrio) son más fácilmente observables experimentalmente si (i) $\tau_{fl} \sim \tau_{dr} \sim \tau_r$ (metaestabilidad en que las tres escalas de tiempo involucradas compiten entre sí) y (ii) el intervalo de Ψ en el que las fluctuaciones son relevantes es mayor que la resolución experimental en la medida de Ψ .

A continuación se ha estudiado el comportamiento de las transiciones de fase en sistemas que involucran desorden congelado y que evolucionan siguiendo una dinámica metaestable atérmica-adiabática al variar un parámetro de control. Es decir, el sistema evoluciona en el límite atérmico y el parámetro de control cambia suficientemente lento como para poderlo considerar constante durante el tiempo que dura cada avalancha. En particular, se han hecho simulaciones numéricas en el modelo de Ising con campos aleatorios (RFIM) en una red tridimensional. El parámetro de control en este caso es un campo magnético H y los campos aleatorios locales se ha considerado que se distribuyen siguiendo una ley Gaussiana de media cero y desviación estándar σ (parámetro de control de la cantidad de desorden). Al variar σ , este modelo presenta una transición de fase de segundo orden para un cierto valor $\sigma = \sigma_c$ tal que los ciclos de histéresis de la magnetización m presentan una discontinuidad si $\sigma < \sigma_c$ (desorden bajo) y son continuos para desórdenes $\sigma > \sigma_c$. El tema central de este estudio ha sido analizar diversas propiedades de las avalanchas con técnicas de tamaño finito sofisticadas. Esto ha permitido localizar el punto crítico en el plano $\sigma - H$ ($(\sigma_c, H_c) = (2.21, -1.425)$), estimar los exponentes críticos que caracterizan dicho punto crítico y extrapolar el comportamiento de sistemas finitos al límite termodinámico. De este análisis se extraen las siguientes conclusiones:

-
- Para hacer una descripción apropiada de los datos que resultan de las simulaciones, es necesario distinguir entre distintos tipos de avalanchas que se comportan de forma distinta al variar el tamaño del sistema (tamaño lineal L). Se han distinguido seis tipos de avalanchas: no *spanning* no críticas, no *spanning* críticas, 1D-*spanning*, 2D-*spanning*, 3D-*spanning* críticas y 3D-*spanning* subcríticas. El término inglés “*spanning*” indica si las avalanchas conectan dos extremos opuestos del sistema y, en caso de que sí conecten, los prefijos 1D-, 2D- y 3D- indican en cuántas dimensiones conectan. La clasificación de los dos tipos de avalanchas 3D-*spanning* se ha hecho tanto por un método indirecto propuesto basándonos en los escalados de tamaño finito como por métodos aproximados que permiten clasificarlas directamente durante las simulaciones. En cambio, la existencia de dos tipos de avalanchas no *spanning* se ha deducido solamente a partir de resultados indirectos.

 - Las avalanchas no *spanning* críticas, 1D-*spanning*, 2D-*spanning* y 3D-*spanning* críticas se caracterizan por una dimensión fractal $d_f = 2.78$ mientras que la correspondiente a las 3D-*spanning* subcríticas es $d_{3-} = 2.98$. Estos resultados se han obtenido tanto de forma indirecta (a partir de los escalados de tamaño finito de magnitudes relacionadas con el tamaño de las avalanchas) como de forma directa a partir del análisis de la masa promedio de las avalanchas dentro de una región cúbica en función del tamaño lineal ℓ de dicha región. El tamaño de las avalanchas no *spanning* no críticas no depende del tamaño del sistema y el número de avalanchas de este tipo que ocurren en una rama del ciclo de histéresis es proporcional a L^3 .

 - El esquema del comportamiento del modelo en el límite termodinámico es el siguiente: las avalanchas no *spanning* no críticas existen para cualquier valor de $\sigma > 0$ y H . Para $\sigma < \sigma_c$, sólo existe una avalancha a parte de las avalanchas no *spanning* no críticas y ésta es un avalancha 3D-*spanning* subcrítica que ocurre a lo largo de una línea curvada $\langle H \rangle_{3-}(\sigma)$ en el diagrama de fases $\sigma - H$. Esta avalancha ocupa una fracción finita del sistema y es responsable de la discontinuidad de la magnetización. Para $\sigma = \sigma_c$, existe un número infinito de avalanchas no *spanning* críticas y de avalanchas 1D-, 2D- y 3D-*spanning* críticas que se acumulan en el campo crítico $H = H_c$. Estas avalanchas tienen una estructura fractal a todas las escalas en esta situación. Para $\sigma > \sigma_c$, únicamente existen las avalanchas no *spanning* no críticas que se extienden a todos los campos.

- El cambio de magnetización asociado a las avalanchas 3D-*spanning* subcríticas se comporta como un parámetro de orden en el límite termodinámico.
- El estudio de la masa promedio de la avalancha 3D-*spanning* subcrítica en función de la escala ℓ demuestra que la longitud de correlación ξ es finita por debajo de σ_c y, en consecuencia, la línea $\langle H \rangle_{3-}(\sigma)$ corresponde a una transición de fase de primer orden estándar en que ξ únicamente diverge en el punto crítico.
- Los análisis de tamaño finito indican que las variables de escala asociadas a los parámetros de control σ y H que permiten obtener unos escalados óptimos son $u = (\sigma - \sigma_c)/\sigma_c - 0.2[(\sigma - \sigma_c)/\sigma_c]^2$ y $v = (H - H_c)/H_c + 0.25(\sigma - \sigma_c)/\sigma_c$.
- No es necesario simular sistemas muy grandes para estimar los exponentes críticos de este modelo si se identifican correctamente los distintos tipos de avalanchas y se utilizan aproximaciones apropiadas para las variables de escala. Es más ventajoso tener una buena estadística (aunque el tamaño de los sistemas no sea grande) que tener poca estadística en sistemas grandes.
- Se ha propuesto un esquema dentro del cual se entiende la posible universalidad entre los modelos basados en el RFIM que siguen una dinámica metaestable atérmica-adiabática y los que evolucionan en equilibrio.
- Se han hecho algunas comparaciones de la fenomenología observada en el RFIM con la correspondiente a la percolación. En particular, la avalancha 3D-*spanning* subcrítica en el RFIM tiene un comportamiento similar al del *cluster* infinito en percolación y las avalanchas 1D-, 2D- y 3D-*spanning* críticas presentan un comportamiento similar a los *cluster spanning* en percolación.

Basándonos en los estudios de la cinética de las transiciones de primer orden presentados al principio de la tesis, se ha hecho un estudio experimental del efecto de las fluctuaciones térmicas en materiales que presentan una transición martensítica (TM) termoelástica considerada tradicionalmente como atérmica. Concretamente, se ha estudiado una aleación de Cu-Zn-Al y otra de Cu-Al-Ni detectando la actividad acústica ν generada durante la TM que inducimos disminuyendo la temperatura bien sea de forma escalonada (experimentos en condiciones isotérmicas) o de forma continua a diversos ritmos constantes. La emisión acústica es una de las técnicas más sensibles para estudiar la TM. Los experimentos revelan que la aleación Cu-Zn-Al se comporta de forma atérmica mientras que la de Cu-Al-Ni presenta ciertos efectos térmicamente

activados (transición de fase en condiciones isotérmicas y dependencias de la temperatura de transición con el ritmo de enfriamiento). Los resultados se han analizado en base a los modelos propuestos en esta misma tesis y el acuerdo experimento/modelos es notable. Además, utilizando procedimientos similares, también se ha estudiado el efecto de las fluctuaciones térmicas en las transiciones premartensítica y martensítica en una aleación de Ni-Mn-Ga con composición cercana a la estequiométrica (Ni₂MnGa). En nuestras condiciones experimentales, no se observan efectos térmicamente activados en la transición premartensítica y, sin embargo, sí se observan en la TM de este material. Las conclusiones principales a las que nos permiten llegar nuestros análisis son las siguientes:

- Estrictamente, las transiciones de fase atórmicas no existen a temperatura finita. Sin embargo, en determinadas condiciones experimentales, los efectos térmicamente activados pueden ser difícilmente observables. Los motivos pueden ser básicamente dos: (i) el intervalo del parámetro de control en que las fluctuaciones son operativas es menor que la resolución experimental en la medida del parámetro de control (este es el caso en la transición premartensítica en Ni-Mn-Ga) o (ii) los ritmos de inducción de las transiciones de fase son tales que no se cumple la condición de competición de tiempos $\tau_{fl} \sim \tau_{dr} \sim \tau_r$ necesaria para observar efectos térmicamente activados en transiciones metaestables (este es el caso en la aleación de Cu-Zn-Al que se caracteriza por un tiempo τ_{fl} muy grande).
- En las proximidades de un comportamiento atómico, la actividad acústica reducida ν/\dot{T} es independiente de \dot{T} (las curvas correspondientes a distintos \dot{T} escalan en una única curva). Así pues, representar ν/\dot{T} en función de T es un procedimiento rápido y sencillo para analizar el efecto de las fluctuaciones térmicas dentro de un determinado conjunto de ritmos de enfriamiento.

También se ha llevado a cabo un estudio experimental de la cinética de la TM con el ciclado térmico en aleaciones con memoria de forma. En particular, se ha estudiado una aleación de Cu-Zn-Al y seis muestras de una aleación de Cu-Al-Mn. Se han empleado varias técnicas experimentales (emisión acústica, calorimetría y microscopía óptica) que permiten obtener información a varias escalas temporales y espaciales. Los resultados y conclusiones fundamentales de este estudio son:

- Las propiedades de la TM (temperatura de inicio, cambio de entropía, distribución de amplitudes de las señales de EA, etc...) evolucionan notablemente en

los primeros ciclos y llegan a una situación reproducible tras 20 ciclos, aproximadamente.

- La energía disipada disminuye con el ciclado. Esto se interpreta como un proceso de “aprendizaje” en que el sistema busca el camino de transición óptimo que tiende a evitar las barreras de energía altas entre estados metaestables locales.
- La distribución de amplitudes de las señales de EA evoluciona hacia un comportamiento tipo ley de potencias. Este resultado indica que el sistema se autoorganiza para llegar a un estado crítico sin escalas características. A partir de estas observaciones se ha propuesto que el mecanismo por el que un sistema presenta tal evolución consiste en que, con el ciclado térmico, las avalanchas pequeñas tienden a juntarse formando avalanchas más grandes y las avalanchas más grandes tienden a dividirse en varias avalanchas más pequeñas.

Otro punto que se ha investigado en esta tesis es la dependencia de las propiedades de las avalanchas observadas en transiciones de fase de primer orden con el ritmo de variación del parámetro de control. Este estudio se ha llevado a cabo tanto desde un punto de vista experimental como teórico. Los resultados principales de este punto son los siguientes:

- Las avalanchas presentan ciertas dependencias con el ritmo al que se induce la transición de primer orden. Los exponentes de las distribuciones tipo ley de potencias de diversas magnitudes que caracterizan las avalanchas (amplitud, área, duración...) presentan un comportamiento no monótono con el ritmo del parámetro de control. Concretamente, los exponentes tienden a (i) disminuir en las transiciones atérmicas y a (ii) aumentar en las transiciones más térmicamente activadas.
- Se ha propuesto un marco general en el que se entiende este comportamiento en términos de la competición de los principales tiempos característicos involucrados en el problema. Este marco teórico se confirma mediante simulaciones numéricas basadas en el RFIM.
- Estos resultados permiten determinar en qué condiciones experimentales se puede esperar observar exponentes similares a los que se predicen teóricamente en el límite atérmico-adiabático.

Perspectivas futuras

Los resultados que se han obtenido en esta tesis han aclarado algunos aspectos relacionados con las transiciones de fase de primer orden pero, evidentemente, quedan una gran cantidad de cuestiones abiertas. Tales cuestiones definen las posibles líneas de investigación que se podrían seguir como continuación de las seguidas aquí. Algunos aspectos que sería interesante estudiar en cuanto a lo que la cinética de las transiciones de fase de primer orden se refiere son:

- Sería interesante estudiar con mayor profundidad el origen físico del efecto de las fluctuaciones térmicas en la TM y la relación del tiempo τ_{fl} característico de las fluctuaciones térmicas con las propiedades individuales de cada transición (por ejemplo, la relación con la estructura de la fase de baja temperatura, etc. . .).
- Profundizar en la comprensión de la cinética de las transiciones premartensítica y martensítica en Ni-Mn-Ga y otras aleaciones que presenten una fenomenología similar. En este mismo sentido, sería interesante estudiar los efectos térmicamente activados en otras transiciones de fase que involucren un cambio estructural. En particular, dentro de nuestro grupo ya se ha iniciado el estudio de la cinética de la transición de fase que presentan la familia con composición $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ (conocidas por presentar efecto magnetocalórico, por ejemplo).
- Modelizar la evolución de las características de la TM con el ciclado térmico. Esta modelización debería reproducir el hecho de que el sistema tiende a una situación autoorganizada en que la energía disipada durante la TM es mínima y, además, la distribución de las magnitudes que caracterizan las avalanchas es una ley de potencias estable bajo el ciclado térmico.

Con respecto a la modelización de sistemas desordenados que evolucionan siguiendo una dinámica atérmica-adiabática, también hay numerosas cuestiones a estudiar, como por ejemplo las siguientes:

- Analizar con mayor detalle las propiedades de las avalanchas no *spanning* y la clasificación en dos tipos que se ha propuesto.
- Analizar las propiedades dinámicas de las avalanchas (duración, perfil de las señales, etc. . .) utilizando las técnicas de tamaño finito propuestas en esta tesis.
- En la presente tesis se ha estudiado el RFIM con una dinámica tal que un estado es metaestable si la energía no se puede disminuir girando ningún espín

individualmente. Sin embargo, no se ha estudiado la posibilidad de que la energía pueda disminuir por el giro de más de un espín. Sería pues interesante estudiar este tipo de dinámicas ya que esto permitiría analizar la posible universalidad entre el modelo con dinámica metaestable y en equilibrio. De hecho, Vives *et al.* [276] ya están trabajando en esta línea.

- Analizar más a fondo las similitudes y diferencias entre el RFIM y la percolación.
- Estudiar con mayor detalle los efectos térmicamente activados en los modelos con desorden tal como el RFIM.