

Understanding binary metallic eutectics for temperature references

Eutéticos metálicos binarios para referencias de temperatura

Edgar Méndez Lango¹
John Ancsin²

1. División Termometría, CENAM, Queréatro México
2. Institute for National Measurement Standards Ottawa, Canada



Encuentro Nacional de
Metrología Eléctrica 2009
18-20 de noviembre

↪ Electromagnetismo
↪ Temperatura y
Propiedades Termofísicas
↪ Tiempo y Frecuencia



Introducción

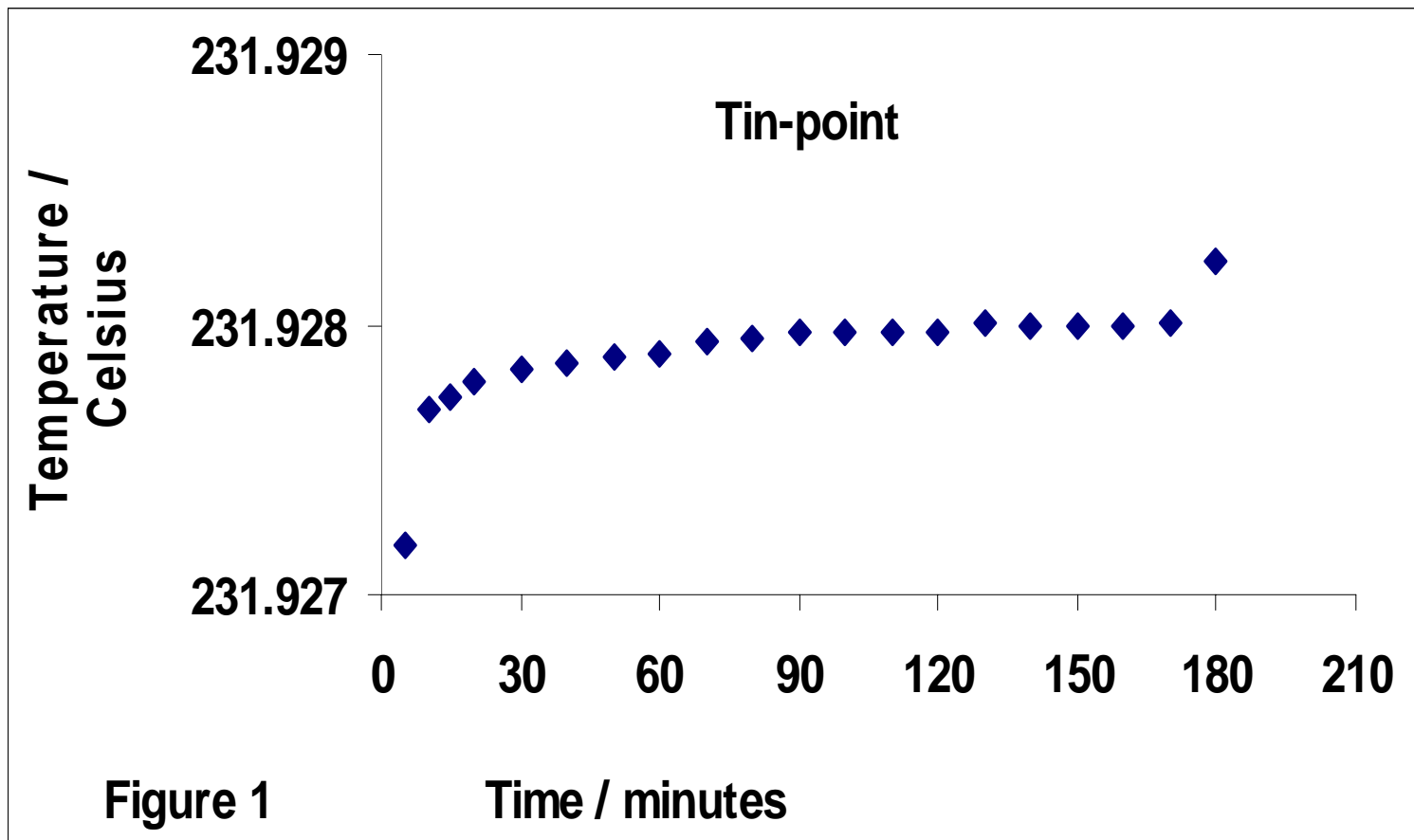
- La Escala Internacional de temperatura de 1990 tiene una serie de puños fijos de definición.
- Hay además una colección de puntos fijos secundarios
- Algunos puntos de transición sólido-líquido a ciertos valores de temperatura ofrecen valores de interés práctico
- Entre ellos están las llamadas mezclas eutécticas binarias cuya temperatura de transición resulta práctica
- Se discuten algunas propiedades de fusión y solidificación de mezclas eutécticas binarias.



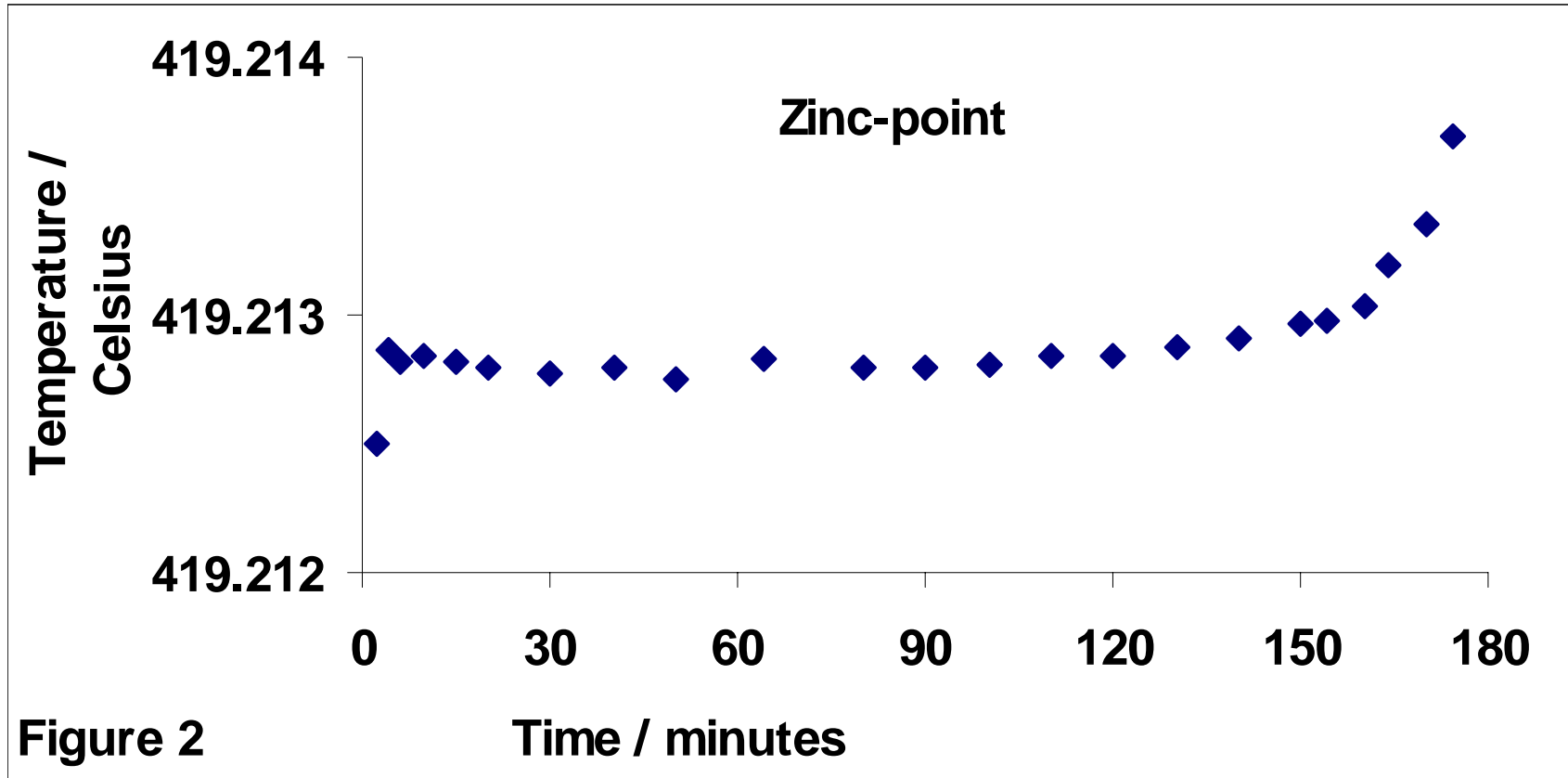
Puntos de calibración de la EIT-90

- Para tener una idea de la exactitud de los puntos eutécticos se contrasta contra la exactitud y estabilidad de los puntos fijos usados para la calibración de termómetros de resistencia de platino de alta calidad
- Muchos TRP requieren calibración entre 0°C y 660°C
- Se calibran en el punto triple de agua y los puntos de solidificación de estaño, de zinc y de aluminio

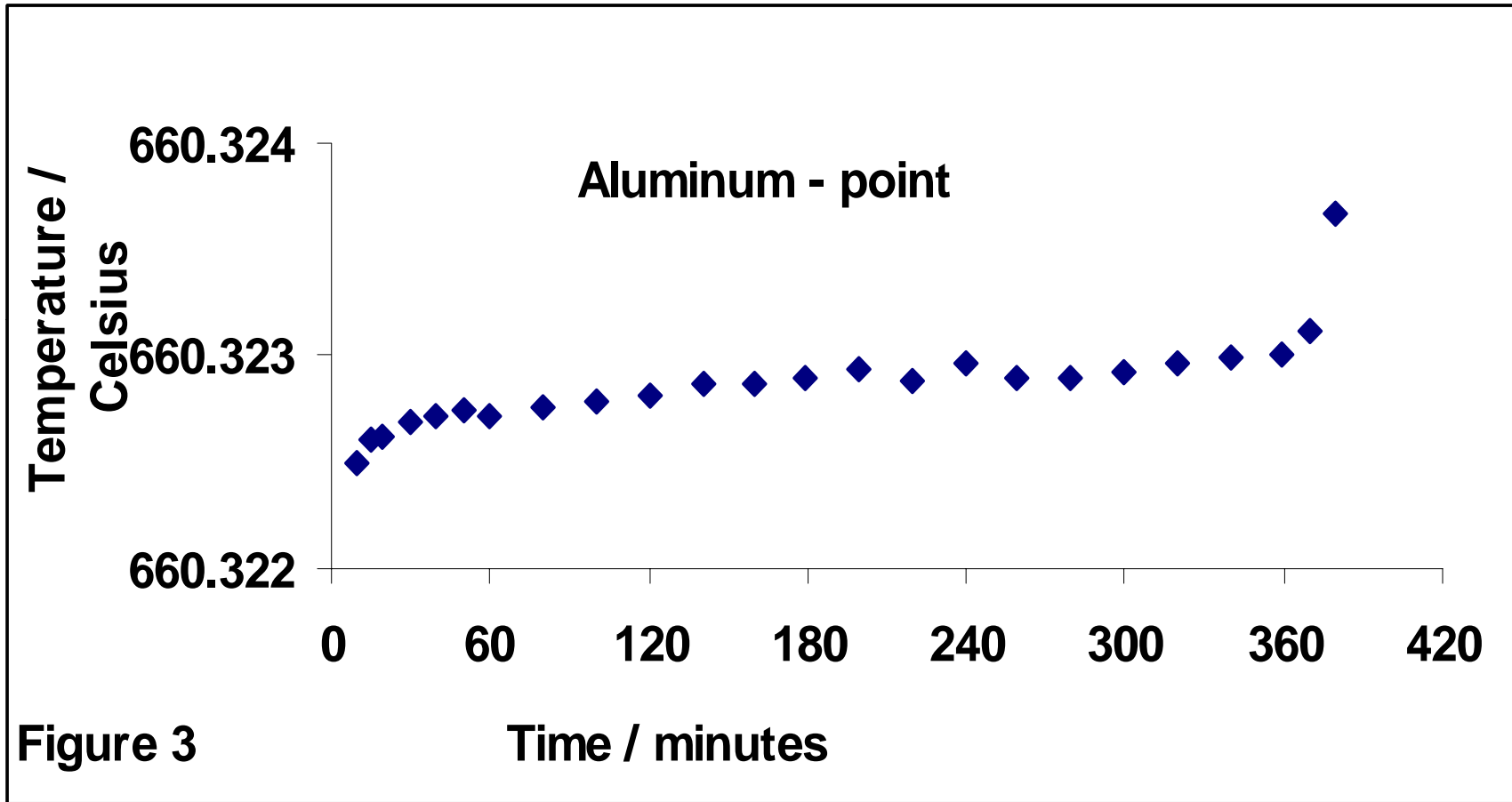
Estabilidad del punto de estaño (232 °C)



Estabilidad en temperatura del punto de zinc

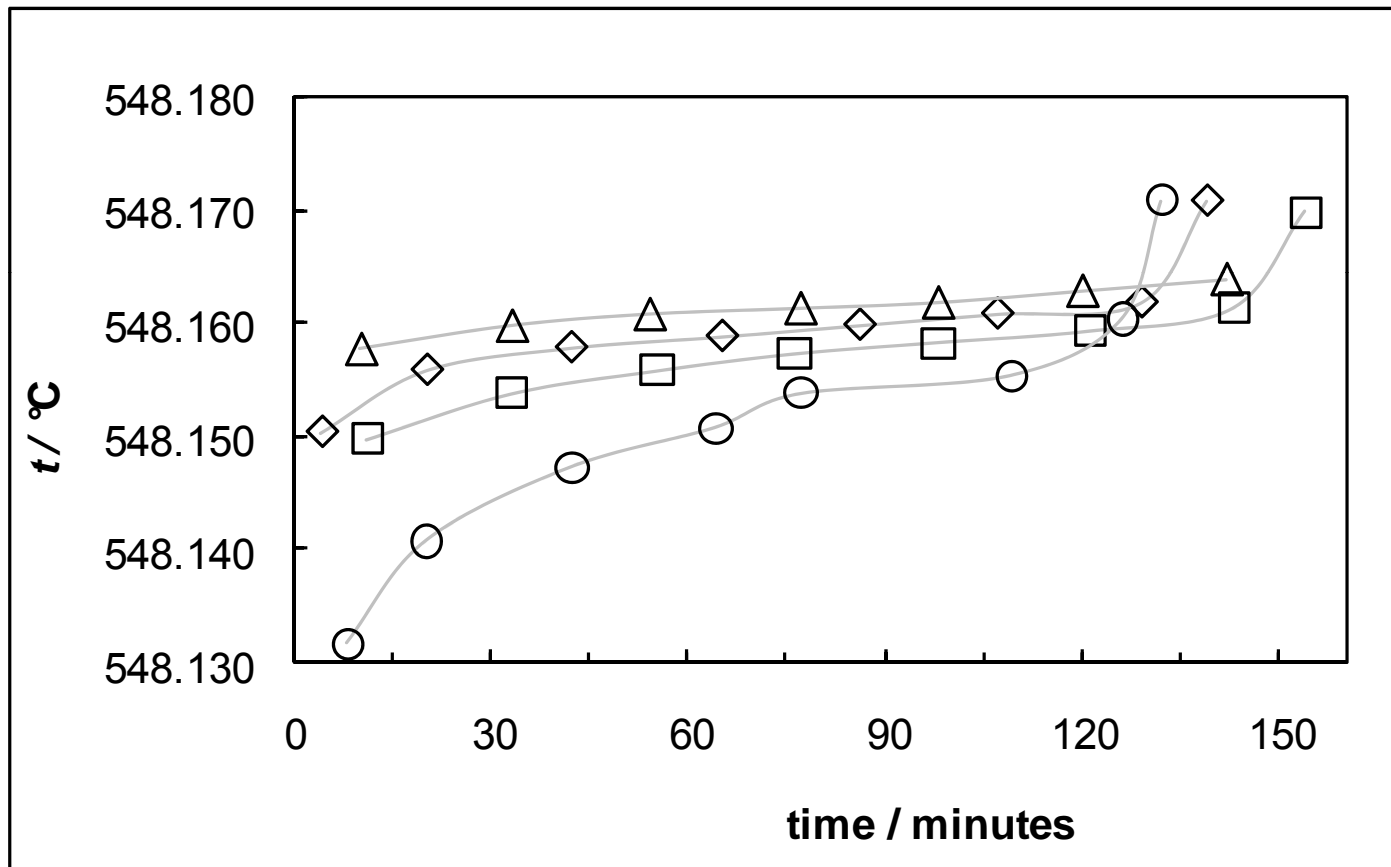


Estabilidad en temperatura del punto de aluminio

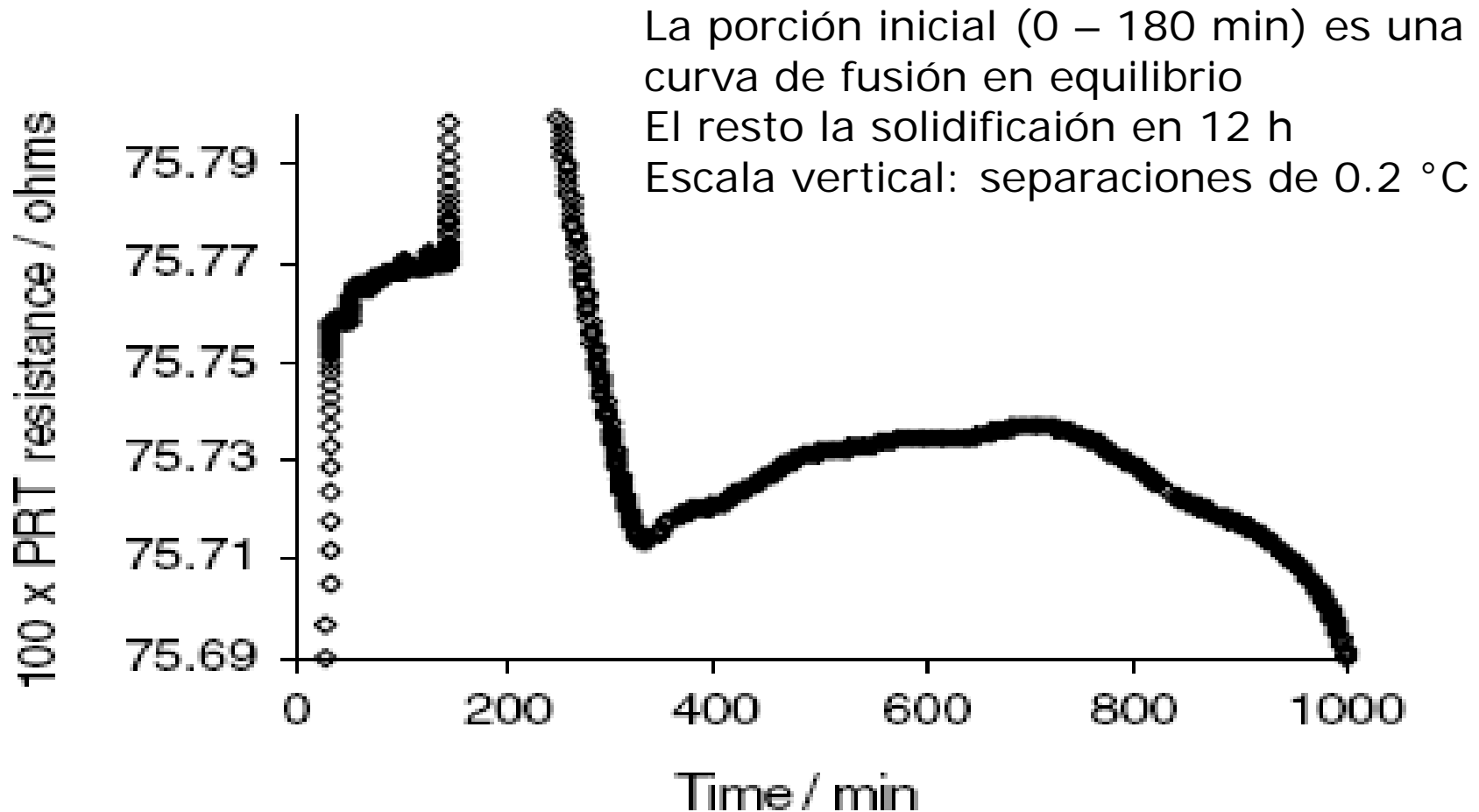


- Reproducibilidad de curvas de fusión de eutécticos

- El horno se mantuvo por arriba del punto de fusión



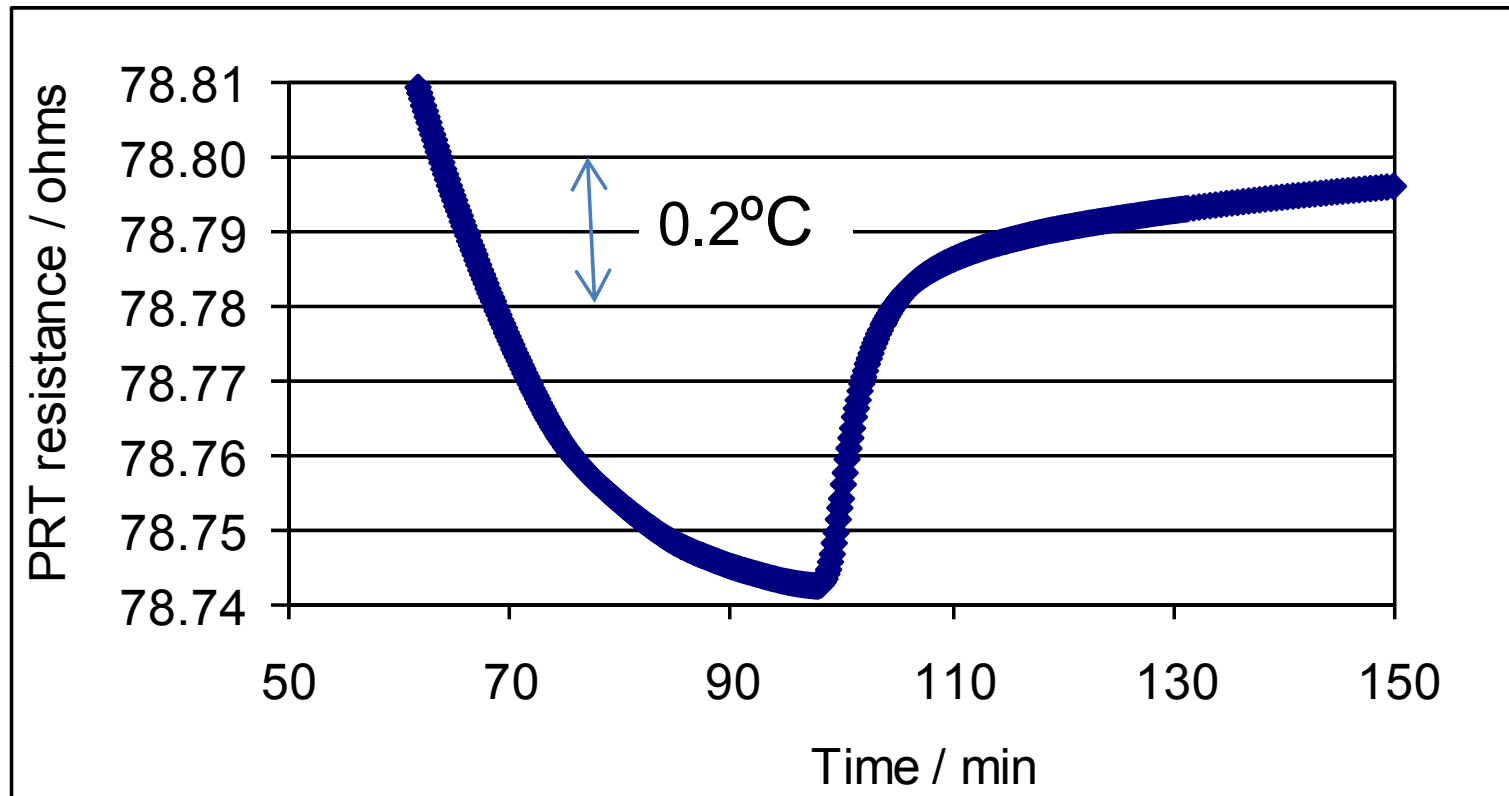
Diferencias de temperaturas de fusión y solidificación



Observaciones

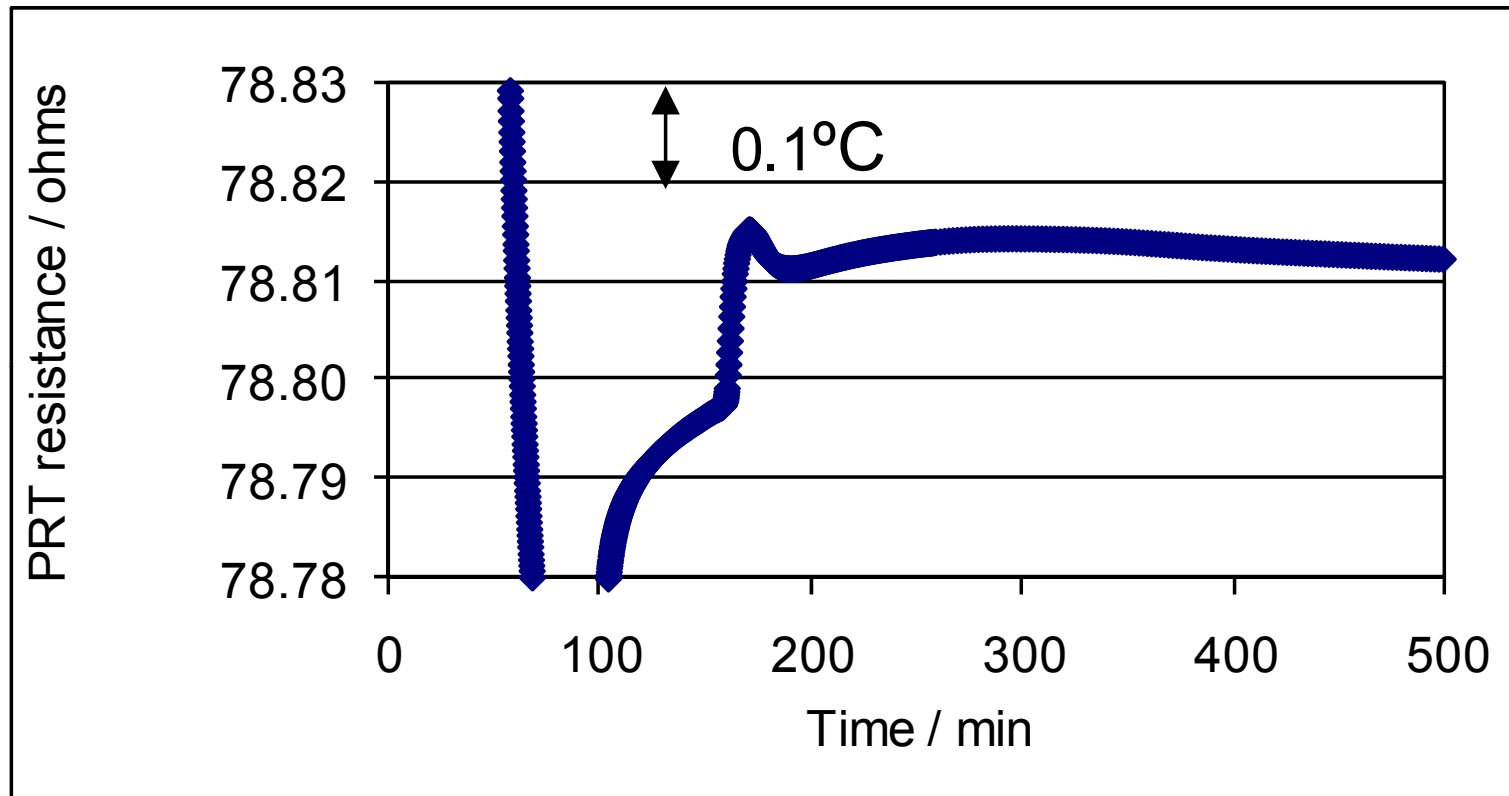
- Al usar técnicas convencionales de termometría de alta temperatura los puntos de fusión o solidificación observados son diferentes a los valores reales de la muestra.
- Los valores de solidificación no son los de la temperatura de solidificación, por las siguientes razones:
- Al calentar la muestra se funde. Cuando se solidifica la muestra libera exactamente la misma cantidad de calor que absorbió cuando se fundió.
- Si durante la solidificación el calor es removido más rápidamente que su generación durante la solidificación, la muestra permanecerá por debajo de su punto de solidificación.
- Esa es la razón del porqué las temperaturas de solidificación observadas nos son las reales de solidificación de la muestra.

Técnica de realización: horno por debajo



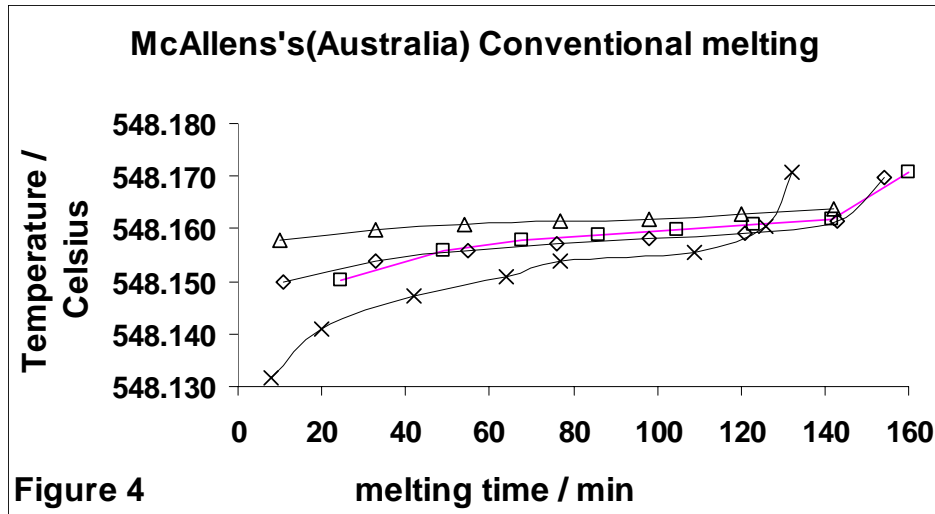
Alcanza una temperatura de solidificación alrededor de 78.801 Ω

Técnica de realización: horno a la temperatura de transición



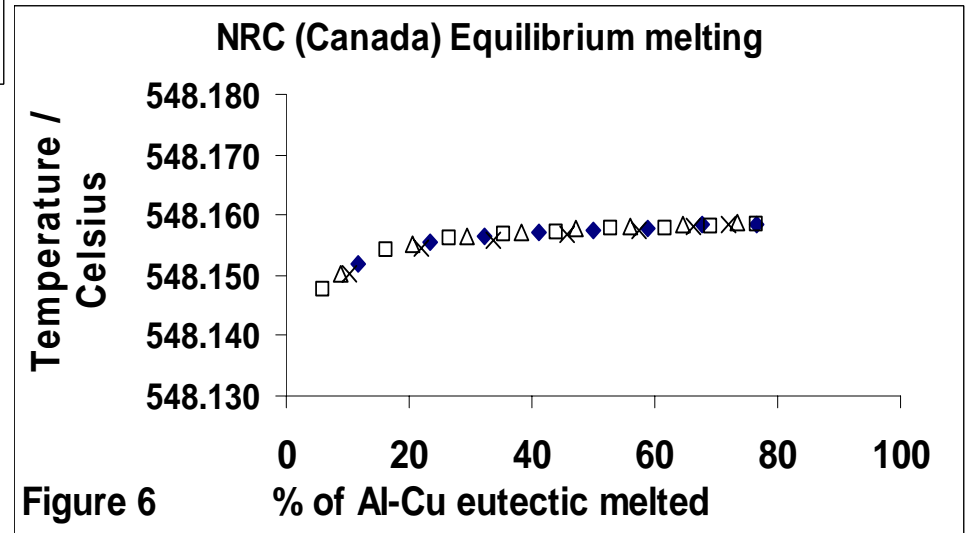
En el minuto 150 la temperatura del horno se elevó a la de la temperatura de la muestra. Al no removerse el calor liberado, la muestra converge a su verdadero punto de solidificación.

Reproducibilidad de curvas de fusión del eutéctico Al-Cu



Con la técnica convencional

Con la muestra tratada



Tiempo de relajación

- Por ejemplo, en la realización del punto de estaño el tiempo en alcanzar el valor del punto de solidificación, después de recuperarse del estado superenfriado es sólo unos minutos.
- Los eutécticos toman horas para gradualmente acercarse a su punto de solidificación. De hecho, si la muestra se enfría constantemente, entonces nunca alcanzará su punto de solidificación.

Equilibrio térmico y químico

- Un metal puro está en equilibrio térmico si su temperatura permanece estable en el tiempo. Debido a su alta conductividad térmica el equilibrio se logra rápidamente i.e. los metales tienen tiempos de relajación cortos a lo largo de sus curvas de fusión o solidificación. El efecto de las impurezas es muy pequeño (fracciones de mK)
- Por otro lado, el estado de equilibrio de una mezcla eutéctica implica no sólo la ausencia de gradientes térmicos sino también la distribución de los componentes en el estado sólido debe alcanzar una distribución de equilibrio.

Diferencias entre fusión y solidificación

- En el estado líquido en equilibrio, los componentes de una sustancia eutéctica tienen distribución uniforme.
- Sin embargo, en el estado sólido la distribución de los componentes no representa un estado de equilibrio.
- Esto es lo que causa las diferencias entre los experimentos de fusión y solidificación.

Proceso de relajación

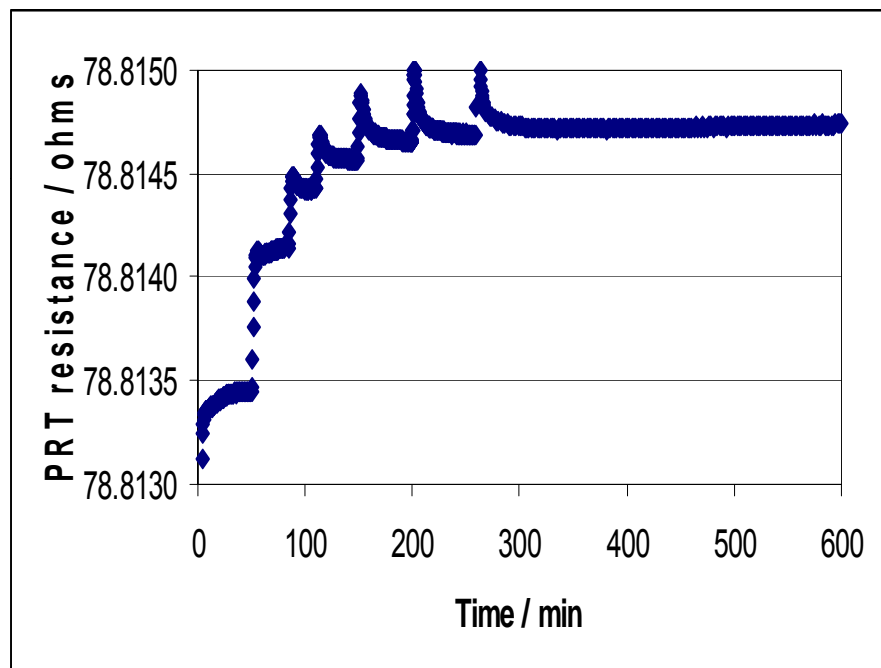
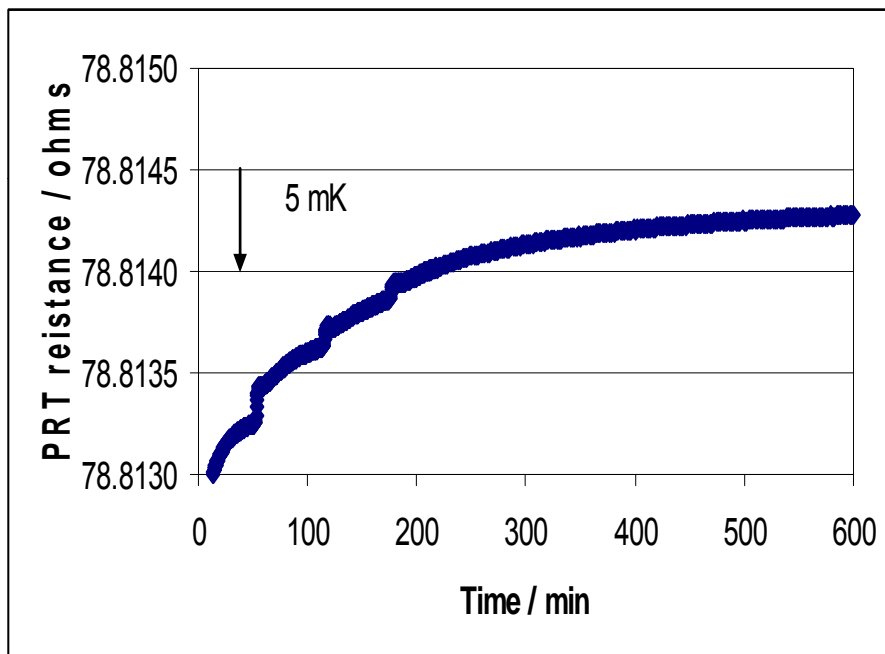
- Si un líquido eutéctico se solidifica, en general, un sólido eutéctico fuera de equilibrio se formará.
- Aún cuando la muestra esté en equilibrio térmico, su temperatura derivará debido a reacomodo lento de los átomos de sus posiciones fuera de equilibrio hacia posiciones de equilibrio en la red.
- Este rearrreglo atómico es la causa del tiempo de relajación largo.
- Al alcanzar sus posiciones de equilibrio, la muestra se estabilizará.

Preparación via re-solidificación

- Sucede que si la muestra eutéctica se mantiene parcialmente fundida, entonces la porción sólida alcanzará su estado de equilibrio. Si esa muestra se solidifica lentamente formará un sólido eutéctico en equilibrio.
- Tal muestra tendrá un tiempo de relajación tan corto como el de los metales puros, durante su fusión, porque sólo los gradientes térmicos son los que deben ser eliminados.

Fusión de una muestra tratada

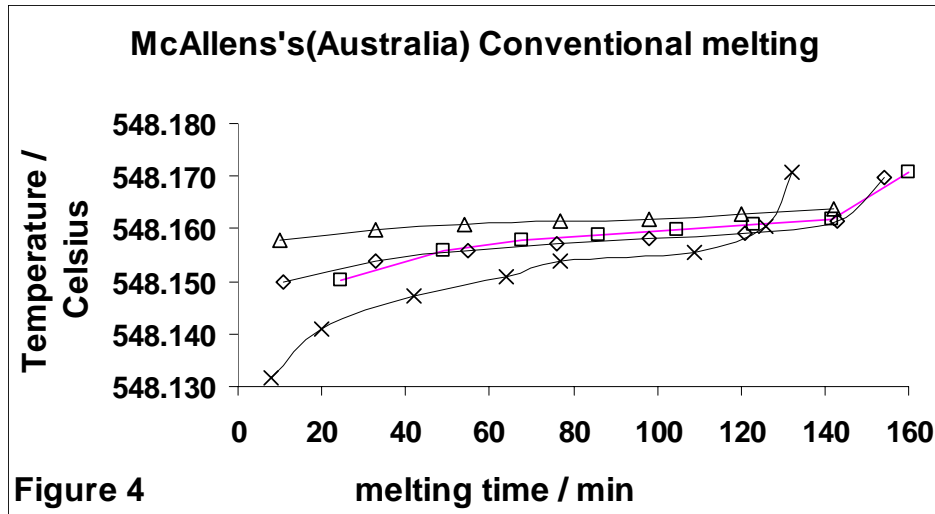
- A la izquierda: muestra con tiempo de relación largo.
- A la derecha: muestra con tiempo de relajación corto.



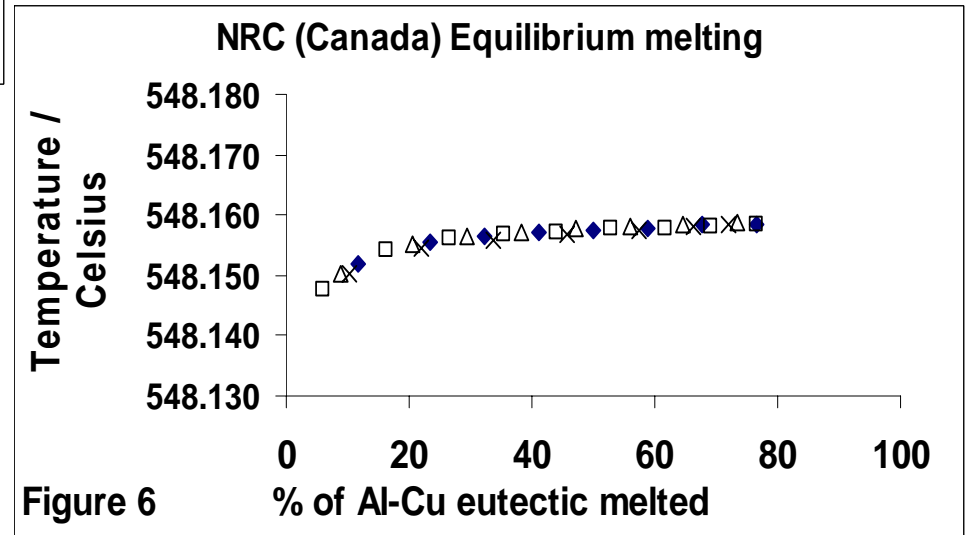
Discusión

- Durante fusión convencional, las muestras eutécticas están en estado sólido fuera de equilibrio.
- Consecuentemente se funden a través de estados transitorios.
- De donde proviene su amplio intervalo de fusión y su pobre reproducibilidad.

Reproducibilidad de curvas de fusión del eutéctico Al-Cu

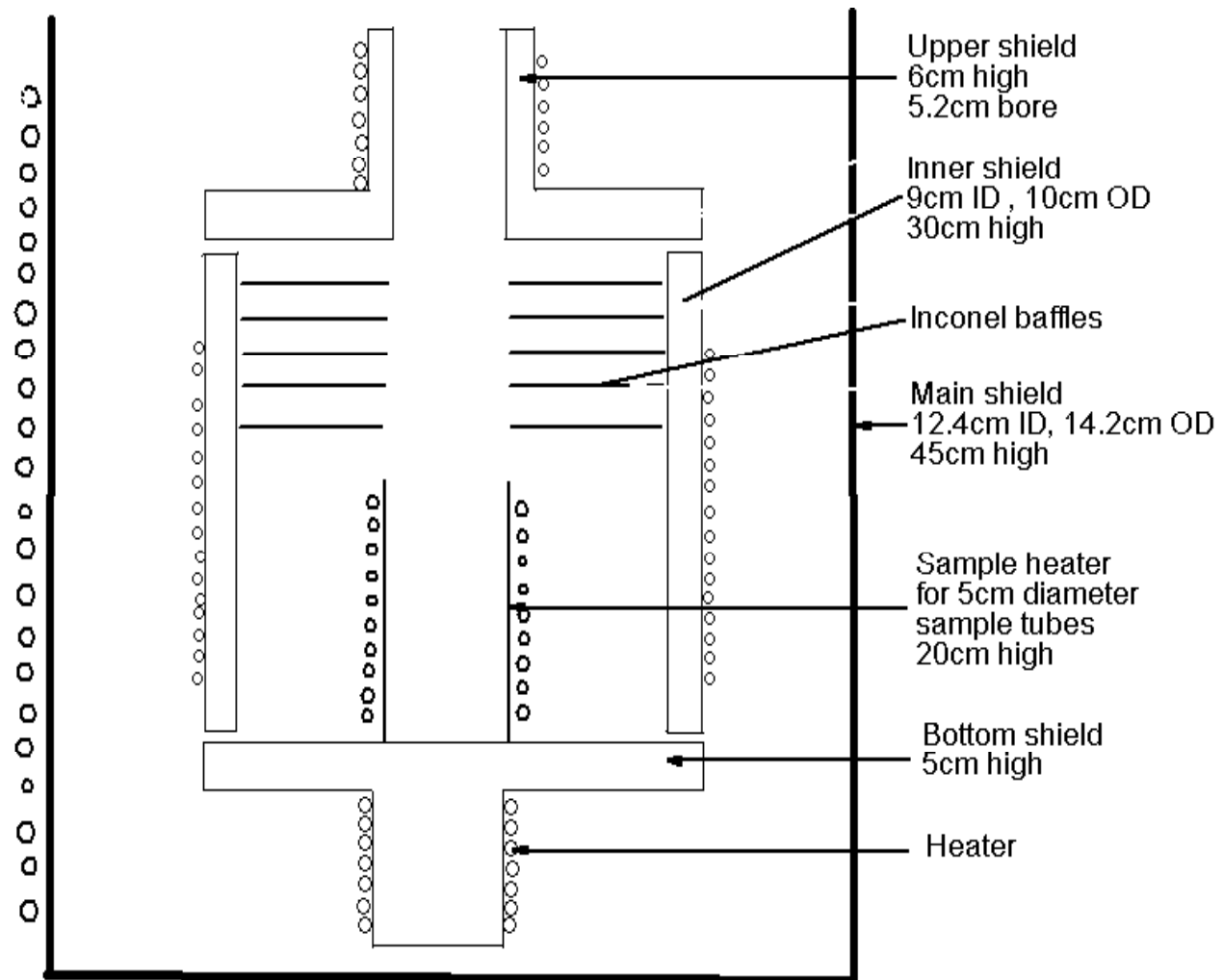


Con la técnica convencional



Con la muestra tratada

El horno adiabático



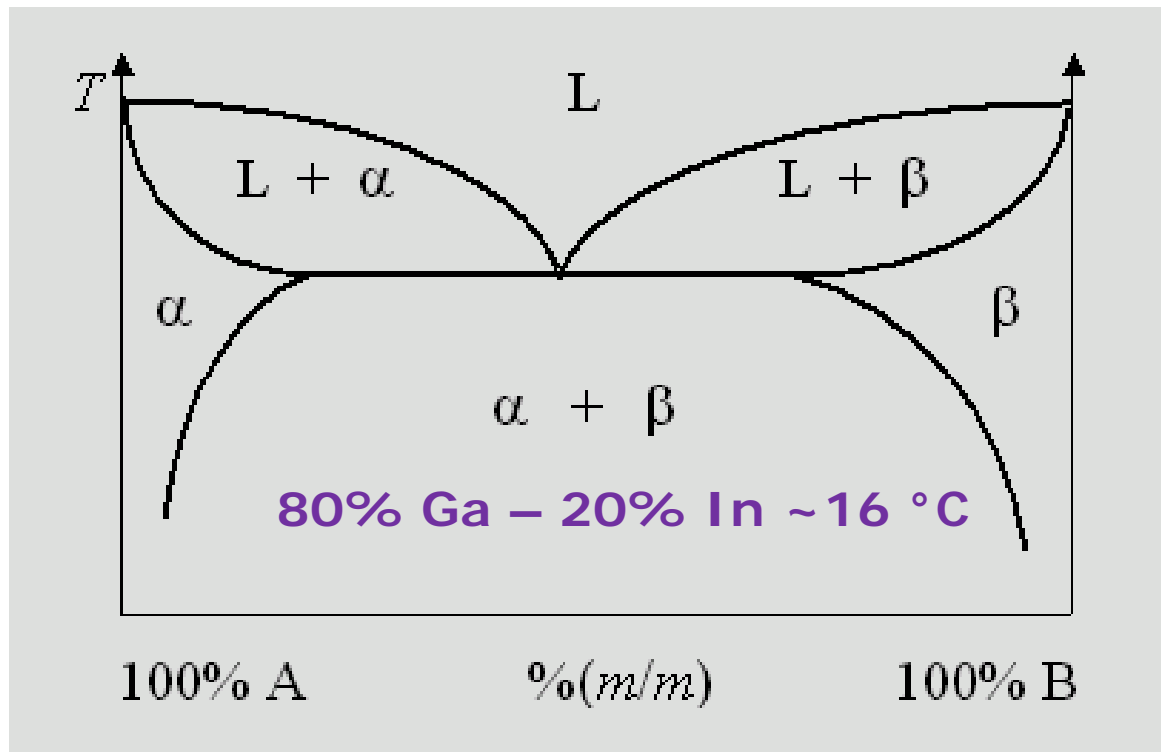
Técnica de re-solidificación

- Una muestra parcialmente fundida debe dejarse sin que la perturbe el horno lo necesario para alcanzar sus estados de equilibrio térmico y de composición.
- La muestra solidificada lentamente desde ese estado de equilibrio tendrá curvas de fusión buenas y reproducibles.

Punto eutéctico Ga-In

Ga ~ 30 °C

In ~ 156 °C



Experimento



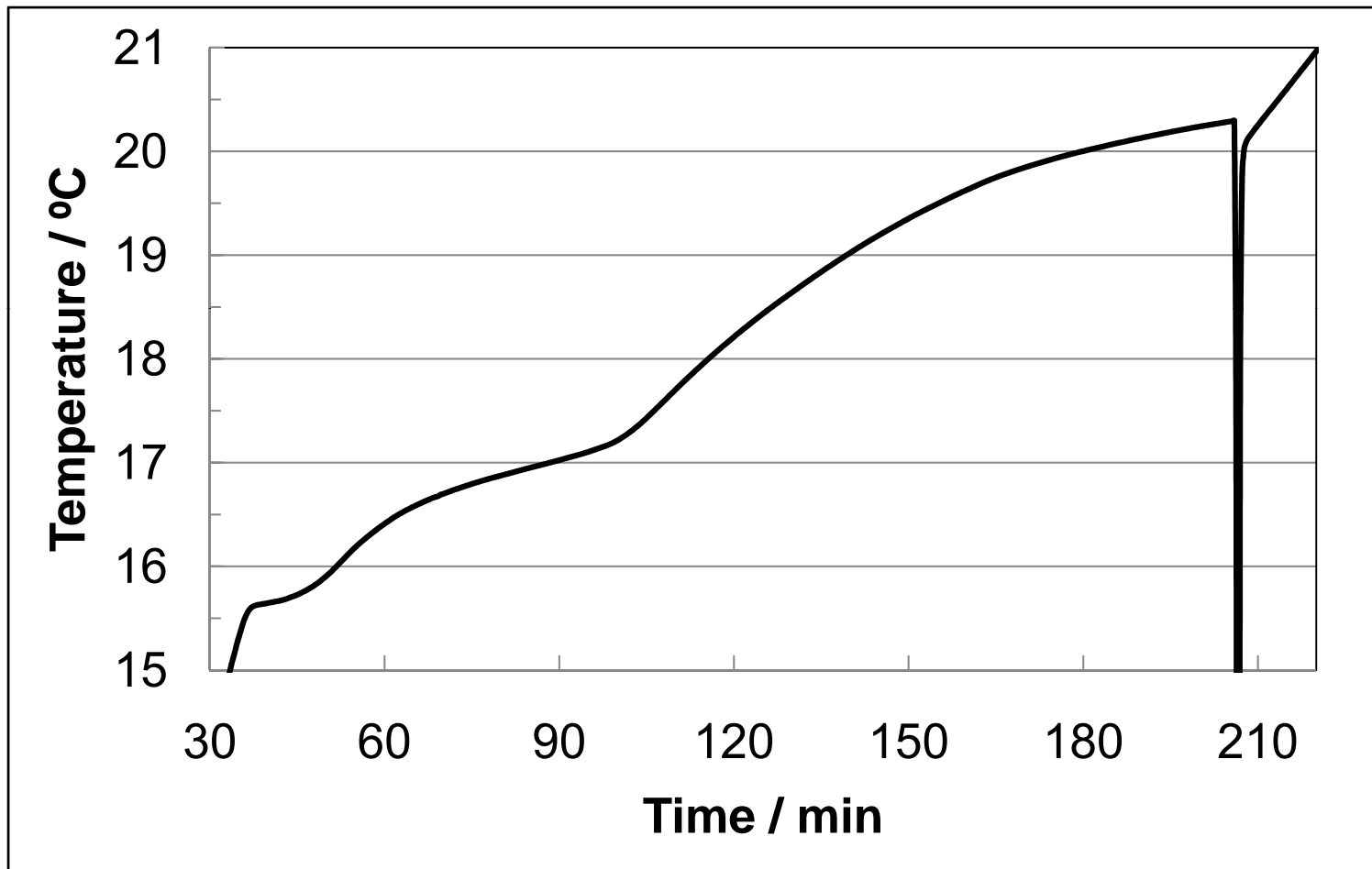
Encuentro Nacional de
Metrología Eléctrica 2009
18-20 de noviembre

- ↪ Electromagnetismo
- ↪ Temperatura y Propiedades Termofísicas
- ↪ Tiempo y Frecuencia

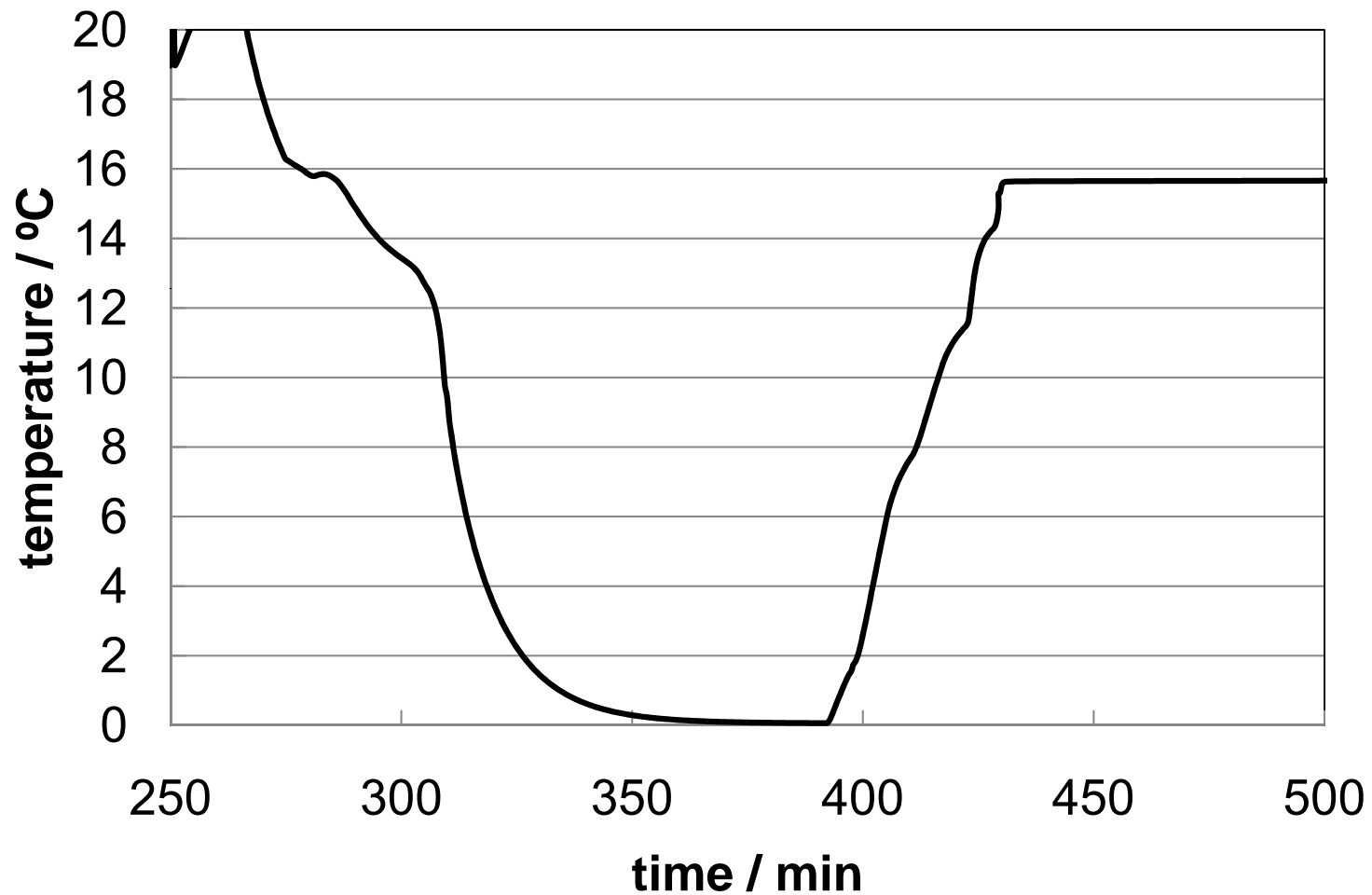


CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA, CENAM,
DERECHOS RESERVADOS 2009

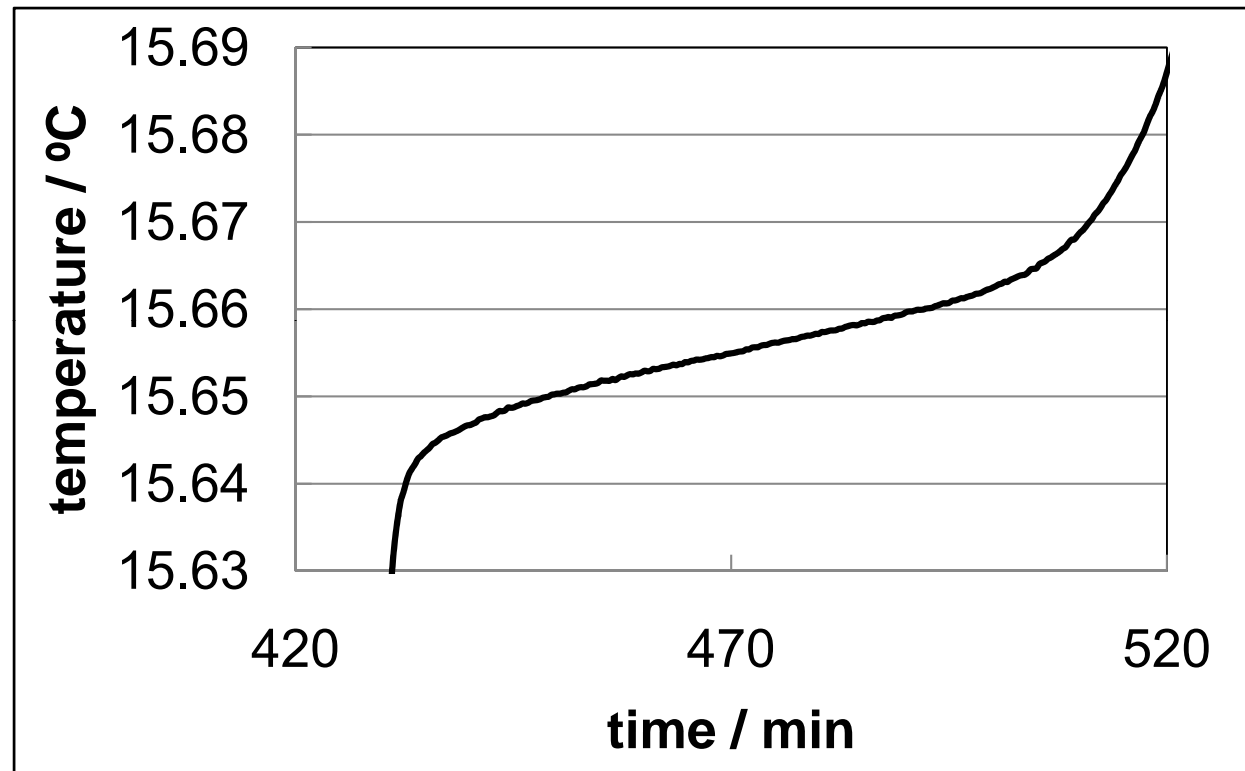
Eutéctico Ga-In; 10% concentración



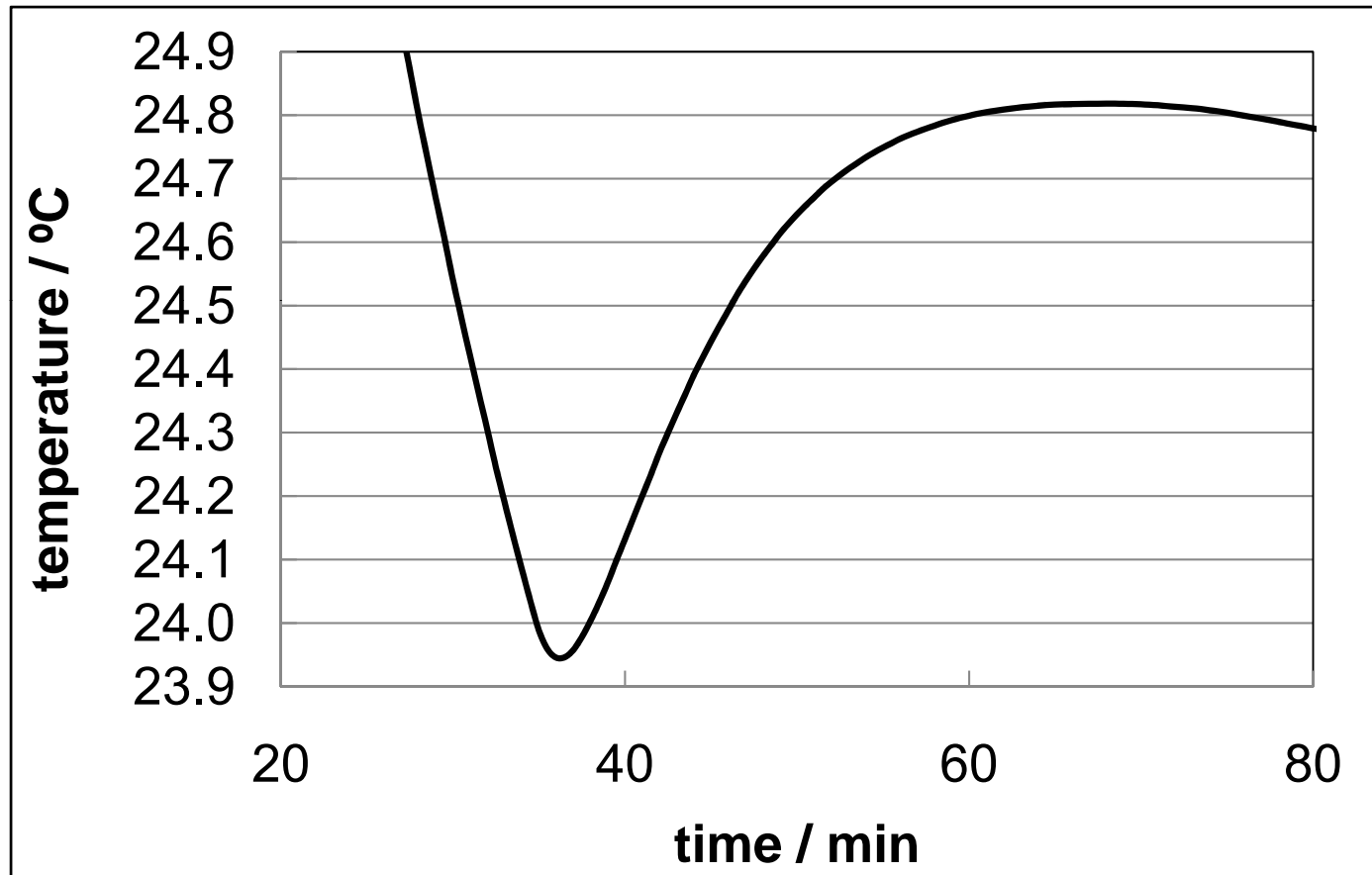
Eutéctico Ga-In; 20% concentración



Eutético Ga-In; 20% concentración; fusión



Eutético Ga-In; 20% ¿solidificación?



Puntos eutécticos Ga-Xx

Punto	T / °C	Incertidumbre / °C
H ₂ O (hielo)	0,000	0,002
Ga-In	15,65	0,01
Ga-Sn	20,48	0,01
Ga-Zn	25,17	0,02
Ga-Al	26,93	0,05
Ga	29,675	0,001

Discusión y conclusión

- Las mezclas eutécticas presentan la transición a pesar de no tener la concentración adecuada
- La estabilidad (repetibilidad y reproducibilidad de la transición eutéctica esperada es del orden de 10 mK
- Se presenta otra transición de fase a 24.8 °C con reproducibilidad de ± 0.1 °C.
- El sistema tiene el potencial para usarse como referencia de temperatura de dos puntos de calibración en una sola celda
- Se requiere continuar con el estudio de los puntos eutécticos para resolver algunos problemas de falta de reproducibilidad reportados en experimentos de alta temperatura
- Otros sistemas de interés son: Ga-Sn; Ga-Zn y Ga-Al

Gracias por su atención



**Encuentro Nacional de
Metrología Eléctrica 2009**
18-20 de noviembre

- ↪ Electromagnetismo
- ↪ Temperatura y Propiedades Termofísicas
- ↪ Tiempo y Frecuencia

