

Fabricación y caracterización de puntos fijos de Fe-C y Pd-C dentro del proyecto EMPIR “Real-K”

J. M. Mantilla, M. J. Martín, C. García Izquierdo y D. del Campo
Centro Español de Metrología, calle Alfar, 2. 28760 Tres Cantos, (Madrid)

RESUMEN: El estado del arte actual para la realización y difusión/diseminación de la temperatura por encima de 1300 K se fundamenta en la puesta en práctica del kelvin (MeP-K-19) [1]. Existe un conjunto de puntos fijos cuya temperatura termodinámica ha sido asignada (Co-C (1597 K), Pt-C (1011 K) y Re-C (2747 K) que son un componente esencial de la MeP-K-19 a alta temperatura. Actualmente es necesario aumentar el número de puntos fijos de alta temperatura disponibles para la MeP-K de alta temperatura y así reducir la incertidumbre en la interpolación de temperaturas entre los mismos. Durante la elaboración del proyecto EMPIR "Real-K"[2], los puntos fijos de Fe-C (1426 K) y de Pd-C (1765 K) fueron considerados buenos candidatos para su inclusión en la MeP-K, ya que han sido menos investigados y su temperatura termodinámica no ha sido determinada. Este trabajo describe la construcción, caracterización y medida de puntos fijos de alta temperatura de Fe-C y Pd-C en el Centro Español de Metrología (CEM) como parte de su contribución al proyecto EMPIR "Real-K".

1. INTRODUCCIÓN

La diseminación de la medida de temperatura por encima del punto de plata (~1300 K) via realización de la Escala Internacional de Temperatura (EIT-90) coexiste actualmente con el enfoque de radiometría indirecta descrito en el MeP-K-19 [1], que utiliza puntos fijos de alta temperatura (HTFP) con temperaturas termodinámicas asignadas. Este enfoque de radiometría indirecta puede proporcionar mejores incertidumbres (principalmente a altas temperaturas) y puede aplicarse para vincular directamente las temperaturas así determinadas con el kelvin redefinido.

Para cubrir el mayor rango posible de temperaturas por encima de la temperatura de solidificación del cobre, el punto fijo más alto actual de la EIT-90, es necesario desarrollar una serie de puntos fijos de alta temperatura (HTFP). Estos nuevos puntos fijos deben complementar los puntos fijos de alta temperatura Co-C (1597 K), Pt-C (2011 K) y Re-C (2747 K), cuyas temperaturas termodinámicas ya han sido determinadas, cubriendo valores de temperaturas intermedias y ampliando el rango hasta 3200 K. Esta es una de las tareas del proyecto de investigación EMPIR Real-K [2] en el que participa el CEM. Concretamente, se ha encargado de la construcción de HTFP de Fe-C (1426 K) y Pd-C (1765 K).

En las siguientes secciones se describirá el proceso de construcción de estos puntos fijos y su caracterización, incluyendo la influencia del horno.

2. DESARROLLO/DESCRIPCIÓN

Las células fabricadas llevan crisoles de tipo híbrido y se han llenado aplicando el método del pistón. El diseño de las células CEM está descrito en [3]. La figura 1 muestra un esquema de cómo se llenan las celdas en el momento en que la mezcla de polvo de metal y carbono ya se ha fundido y una imagen del mismo introducida en el horno de calentamiento. La parte de la

aleación que excede la capacidad del lingote entra en el orificio central de evacuación del pistón. Esta muestra se puede extraer fácilmente del crisol y sirve para el análisis de las impurezas presentes en la aleación.

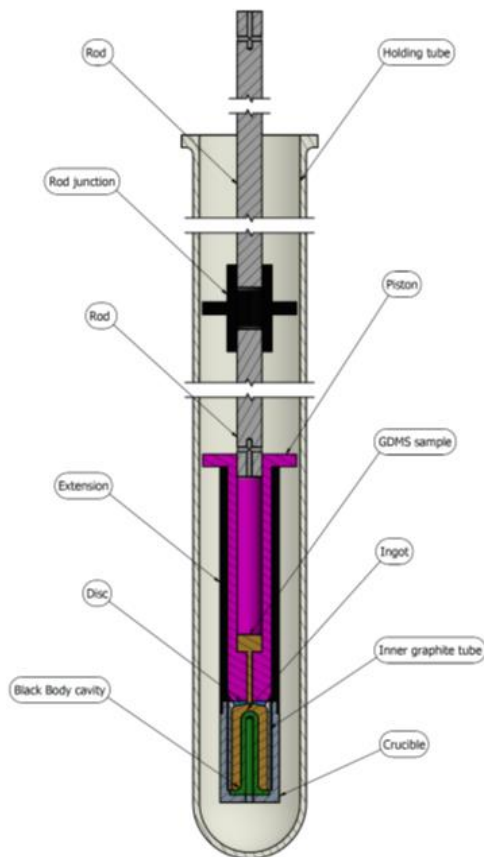


Figura 1. Esquema y foto del sistema de llenado de puntos fijos de alta temperatura del CEM.

Las muestras de polvos de Fe y Pd junto con las muestras de Fe-C y Pd-C, obtenidas durante el proceso de llenado de las células, se enviaron al National Research Council de Canadá (NRC) para el análisis cuantitativo de impurezas por GDMS. La mayoría de los valores de las impurezas eran compatibles con los valores de pureza nominal proporcionados por los proveedores de polvos metal y grafito, con la excepción de 450 ppm de oxígeno detectadas en la muestra de Fe-C y las 210 ppm de Ru en la célula de Pd-C. El óxido de hierro en las células de Fe-C no tiene una influencia significativa en la temperatura de transición del punto eutéctico [4]. El Ru de la muestra de Pd-C representa el doble de la pureza del polvo declarada por el proveedor (100 ppm) y es también la impureza con mayor concentración en la muestra de polvo (56 ppm). La influencia de las impurezas en la medida del punto de inflexión de la célula

en fusión se revelará a partir de los resultados de la comparación de las células fabricadas por el CEM con otras células fabricadas por otros socios del proyecto Real-K.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La medida de la temperatura de las células se ha realizado con un termómetro de radiación patrón LP4. El LP4 está referenciado a un cuerpo negro de punto fijo de Cu y mide t_{90} .

Las células se instalan en un horno IR-R80 CHINO. Previamente a la medida de las células, el horno se somete a un tratamiento en Ar durante aproximadamente 1 hora, a unos 2300 K. Las células se colocan en la parte más homogénea del horno (posición central).

Se realizan tres ciclos fusión/solidificación por día de medida. En la figura 2 se muestra un ciclo completo para el Fe-C y para el Pd-C. El valor de la temperatura del punto de inflexión de la meseta de fusión, t_{90} (PDI), medido a lo largo de los días se muestra en las Figuras 3 y 4 para el Fe-C y Pd-C, respectivamente. Debido a la presencia de impurezas, las temperaturas de fusión van aumentando hasta que, tras varios días de mediciones, se estabilizan. Todas las temperaturas indicadas en las figuras se han calculado con el LP4 referido al punto fijo de Cu del CEM medido antes o después de la medida del punto fijo de alta temperatura.

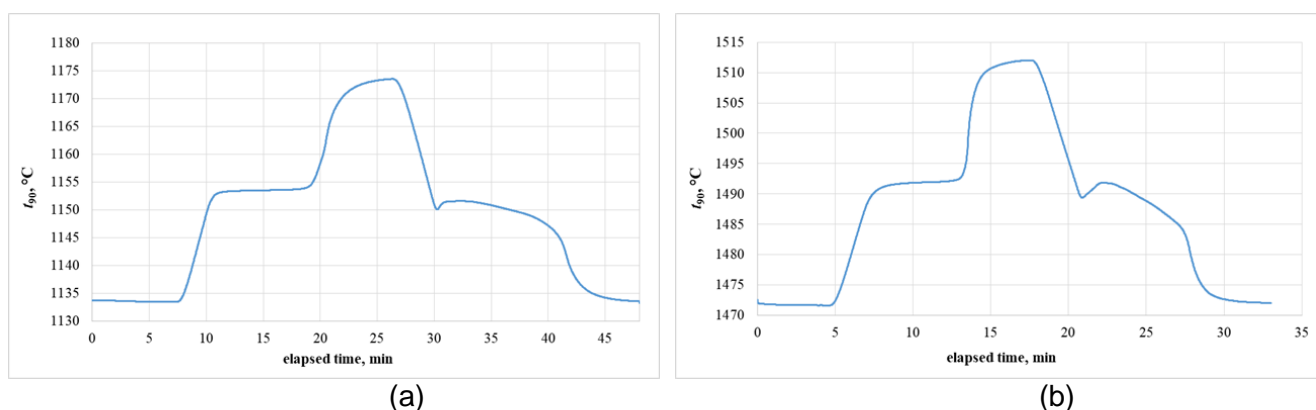


Figura 2. Ejemplo de mesetas de fusión/solidificación de las células de (a) Fe-C y (b) Pd-C del CEM

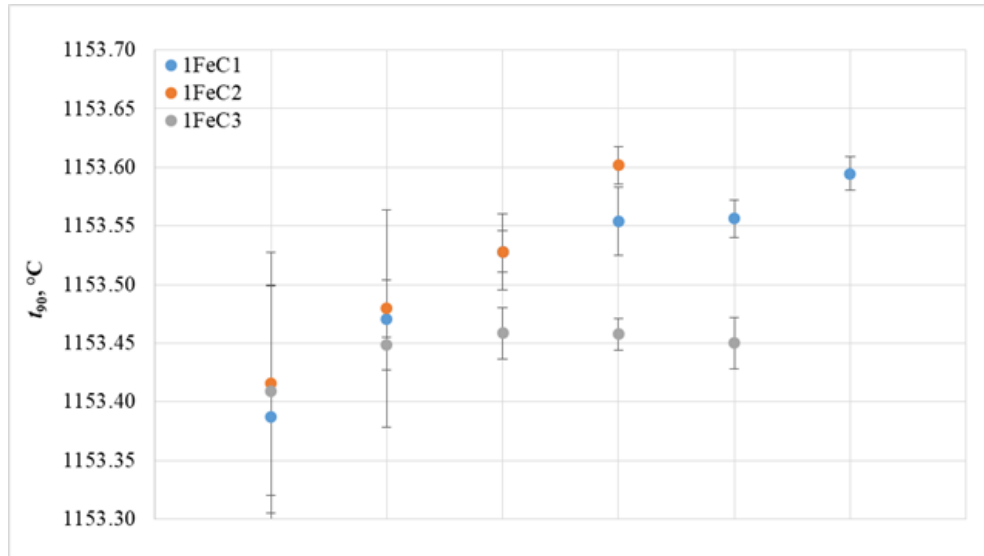


Figura 3. t_{90} (PDI) de las células de Fe-C del CEM a lo largo de varios días desde su fabricación. Se ha representado la media de los tres ciclos de cada día y la barra de error es la repetibilidad del PDI de cada día.

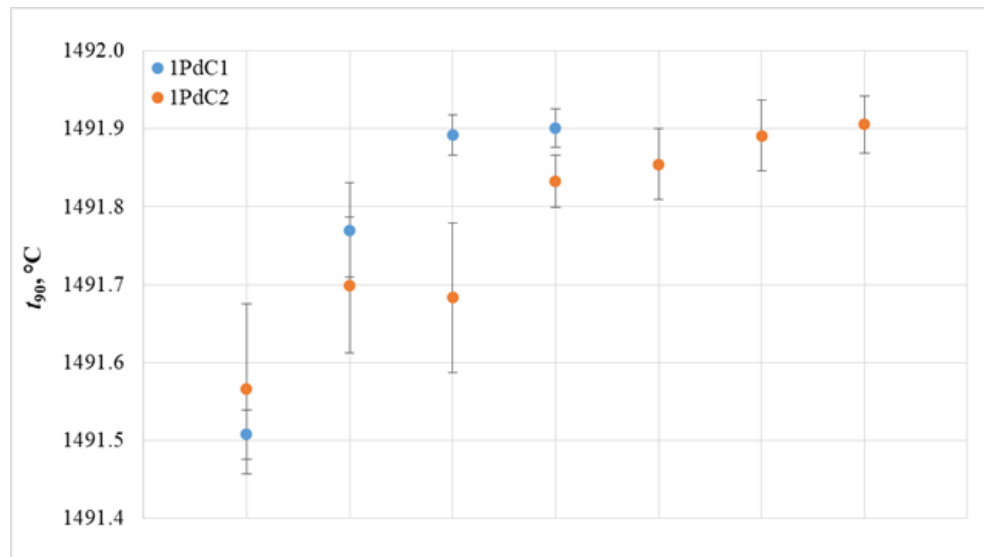


Figura 4. t_{90} (PDI) de las células de Pd-C del CEM a lo largo de varios días desde su fabricación. Se ha representado la media de los tres ciclos de cada día y la barra de error es la repetibilidad del PDI de cada día.

Este tiempo de estabilización de las células tras el llenado puede reducirse aumentando el tiempo en los que la aleación metal- carbón se mantiene fundida durante el llenado. Esto se ha comprobado con una nueva célula 1Fe-C4 que se ha mantenido fundida > 1 h y que ha necesitado menos ciclos de fusión/solidificación para mostrarse estable.

Después de la estabilización de la temperatura del PDI de las células, se ha medido la influencia del horno en la determinación de dicho punto de inflexión de la meseta de fusión. Este efecto del horno es una de las principales componentes de incertidumbre en el uso de puntos fijos de alta temperatura [5] y es otra de las tareas del proyecto Real-K.

El efecto del horno para las células de Fe-C y de Pd-C se ha medido en dos hornos:

- en el horno CHINO (con una zona de calentamiento) buscando la reproducibilidad de la célula cuando la célula se desplaza desde la posición central varios centímetros hacia atrás y hacia delante. En las figuras 5 y 6, se muestran las t_{90} (PDI) obtenidas para varias mesetas de células de Fe-C y Pd-C, respectivamente, en distintas posiciones.
- en un horno de 3 zonas (marca LENTON para Fe-C y marca ENERGON para Pd-C). Los hornos de 3 zonas proporcionan una zona uniforme de temperatura más amplia que la que se puede conseguir en un horno de una sola zona de la misma longitud. La variación de temperatura dentro de la zona uniforme es de $\pm 1^\circ\text{C}$. No se ha observado un efecto significativo en estas medidas, p. e. en la figura 7 se muestran las t_{90} (PDI) obtenidas para varias mesetas de células de Fe-C con distintos perfiles en el horno. En el caso de las células de Pd-C este efecto es igualmente no significativo.

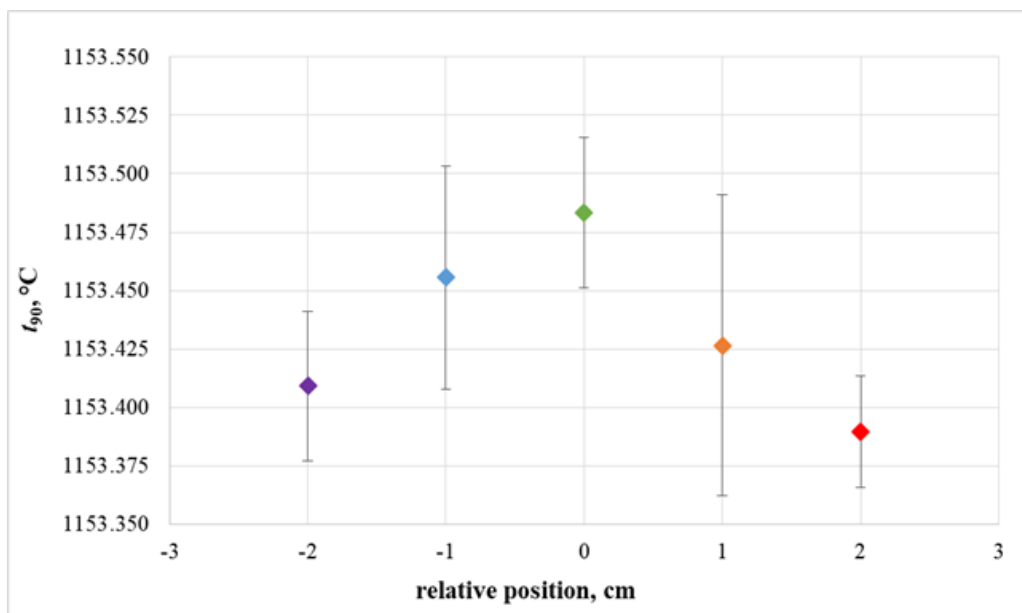


Figura 5. Efecto del horno en células de Fe-C en función de la posición de la célula en el horno de 1 zona

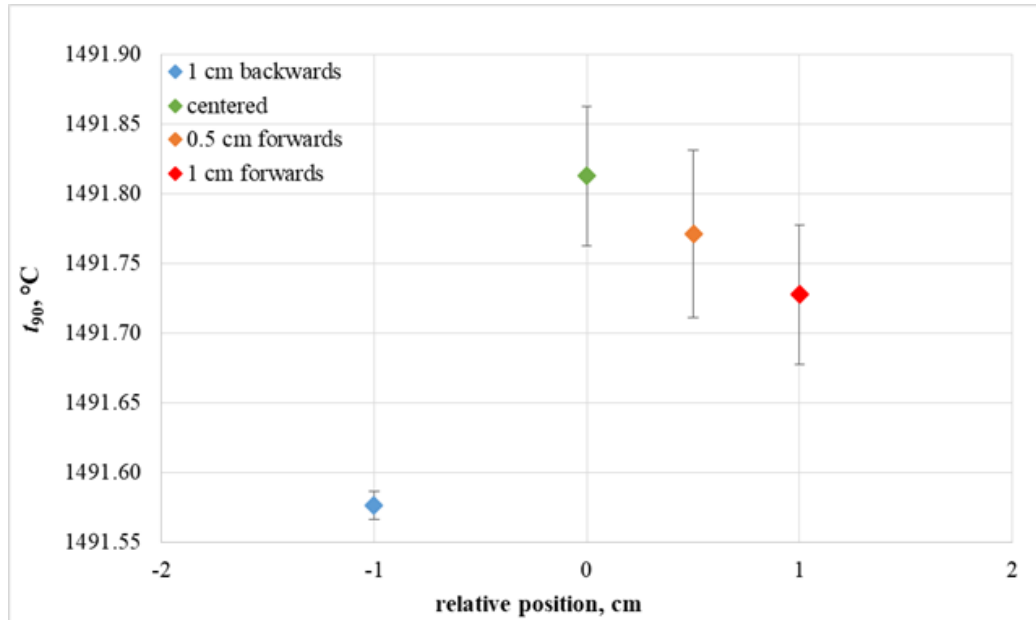


Figura 6. Efecto del horno en células de Pd-C en función de la posición de la célula en el horno de 1 zona

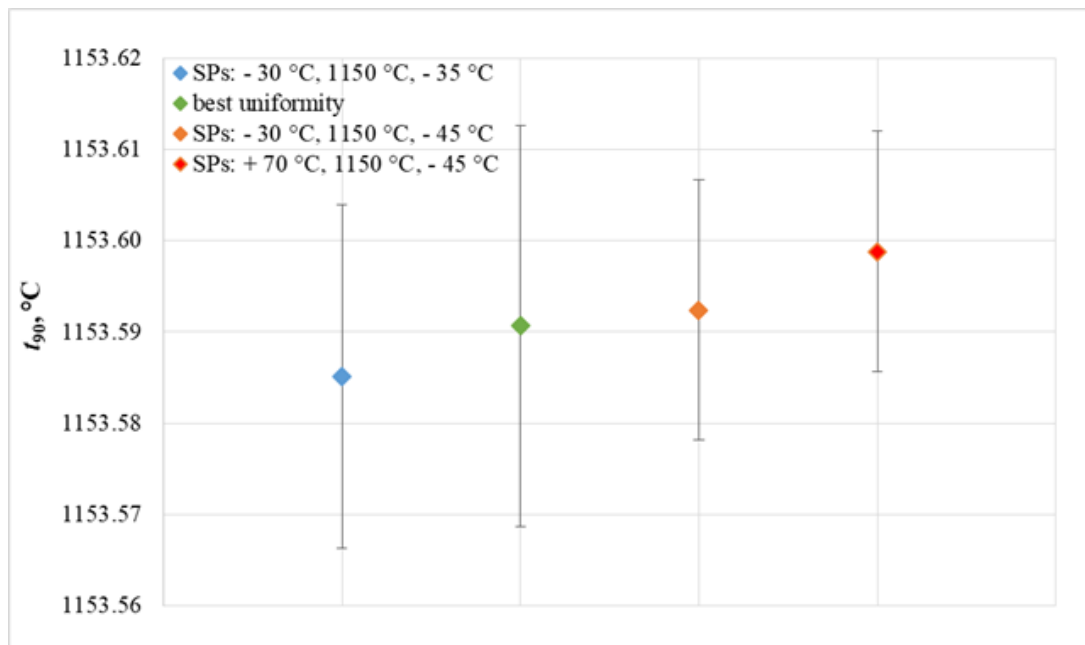


Figura 7. Efecto del horno en células de Fe-C en función de del perfil del horno de 3 zonas

De las figuras anteriores, podemos ver que, en el caso del Fe-C este efecto es como máximo de 0,09 °C y de 0,15 °C para el Pd-C, ambos valores obtenidos de las medidas realizadas en el horno de 1 zona.

4. CONCLUSIONES

Por primera vez se han construido varias células de Fe-C y Pd-C en el CEM. El análisis de las muestras de la aleación demuestra que son de una pureza válida para su uso como puntos fijos de definición. Tras una primera fase de estabilización, las temperaturas de fusión se muestran estables y no se han identificado daños en los crisoles después de un número considerable de ciclos de medida.

Se ha asignado la t_{90} a las células utilizando el termómetro de radiación patrón del CEM, siendo estos valores compatibles con otros resultados publicados de otros Institutos Nacionales de Metrología.

Además se han realizado medidas para evaluar efecto del horno en diferentes hornos disponibles en el CEM (una zona, tres zonas). En el caso de las células de 3 mm de apertura, este efecto es menor o del orden de la incertidumbre de medida y sólo es significativo en el horno de una zona: 0,09 °C para el Fe-C y 0,15 °C para el Pd-C, como valores máximos. En el caso de las células de Fe-C de 6 mm, las diferencias entre las temperaturas medidas en el horno de tres zonas y en el de una zona son grandes, 0,10 °C, en comparación con las celdas de 3 mm, por lo que la incertidumbre final asignada a esta celda deberá incrementarse.

5. REFERENCIAS

- [1] "Mise en pratique for the definition of the kelvin in the SI". Consultative Committee for Thermometry SI Brochure – 9th edition (2019) – Appendix 2, 2019
- [2] Realising the redefined kelvin. 18SIB02 - Real-K. <https://www.researchgate.net/project/Realising-the-redefined-kelvin-18SIB02-Real-K>
- [3] J. M. Mantilla, D. J. Woods, R. Emms, M. J. Martín, A.D.W. Todd and D. del Campo. "Construction and comparison of high temperature fixed points at NRC and CEM". *J. Phys. Conference Series*. Tempmeko'19 Conference Proceedings, Chengdu, China, 2019, accepted.
- [4] P Bloembergen, Y Yamada, N Sasajima, Y Wang and T Wang "The effect of the eutectic structure and the residual effect of impurities on the uncertainty in the eutectic temperatures of Fe–C and Co–C" *Metrologia* 44, 279–293, 2007
- [5] A. Todd et al. Document CCT-WG-NCTh/18-06 "HTFP Uncertainties"
- [6] Y. Yamada "Investigation on the cause of the furnace effect of high-temperature fixed points" *Meas. Sci. Technol.* 32 015009, 2020

6. AGRADECIMIENTOS

El proyecto 18SIB02 Real-K "Realizing the redefined kelvin" ha recibido financiación del programa EMPIR cofinanciado por los Estados participantes y del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea.