



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de un patrón termométrico basado en la solidificación del estaño

Sergio Andrés Carvajal Perdomo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Bogotá, Colombia
2019

Desarrollo de un patrón termométrico basado en la solidificación del estaño

Sergio Andrés Carvajal Perdomo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:
Ph.D. José Herney Ramírez Franco

Línea de Investigación:
Desarrollo, caracterización y automatización de patrones y métodos de medida
Grupo de Investigación:
Grupo de Investigación en Metrología Científica e Industrial

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Bogotá, Colombia
2019

A mis padres

Agradecimientos

Agradezco al Instituto Nacional de Metrología de Colombia (INM) por permitirme realizar la investigación. Especialmente agradezco al ingeniero Álvaro Bermúdez Coronel Subdirector de Metrología Física y al físico Alexander Martínez López Coordinador del Grupo Área Técnica 3 por su constante e incondicional colaboración en la materialización del proyecto. A los físicos Ciro Alberto Sánchez Morales y Andrés Jhovanny Bohórquez Garzón por sus valiosas discusiones sobre termometría. Al ingeniero Andrés Felipe Medina Villamil por su esmerada revisión del texto. Al físico Mayckol Jesid Morales Castro y la ingeniera María Catalina Neira Rodríguez por su cooperación en las mediciones de presión. A los químicos Diego Alejandro Ahumada Forigua y Carlos Andrés España Sánchez, así como al ingeniero Luis Leonardo Soto Morales por su colaboración en la realización de los análisis químicos. Al ingeniero Nelson Duván Vargas Sáenz y los tecnólogos Carlos Alberto Fonseca Aldana y Sergio Andrés Medellín Mayorga por su invaluable colaboración en la construcción y ensamble de las partes mecánicas.

Agradezco de manera especial al profesor José Herney Ramírez Franco por su absoluta voluntad y disposición en la realización de esta investigación.

Resumen

La temperatura es una de las magnitudes más importantes en la ciencia, la tecnología y la industria. Aunque su definición teórica está dada por de las leyes de la termodinámica y la mecánica estadística, debido a su importancia, su realización práctica está estandarizada a través de la escala internacional de temperatura de 1990 (ITS-90). Esta escala se basa en la transición de fase de varias sustancias puras, ya que estos procesos se dan isotérmicamente. Las transiciones de fase se realizan en artefactos diseñados para optimizar el contacto de las fases en equilibrio, conocidas como celdas de punto fijo.

En esta tesis se diseñó, construyó y evaluó una celda de punto fijo para reproducir la solidificación del estaño de acuerdo a los requisitos de la ITS-90. El diseño se realizó considerando los efectos térmicos que surgen de la interacción entre el horno y la celda a través del modelamiento numérico de los fenómenos de transferencia de calor que ocurren durante el cambio de fase usando el método de los elementos finitos. La construcción se llevó a cabo buscando reducir la incertidumbre de medición debida a la influencia de las impurezas. La calidad del diseño y la construcción de la celda se evaluó a través de la variabilidad a corto y largo plazo en la reproducción de las curvas de solidificación obteniendo una influencia menor al 5% de la incertidumbre total de medición. La incertidumbre estimada en la reproducción del punto de solidificación del estaño fue de 4.0 mK ($\kappa=2$) y se demostró que las mediciones son comparables con patrones trazables internacionalmente.

Palabras clave: Temperatura, ITS-90, Modelamiento, Incertidumbre, Metrología, Efectos térmicos

Abstract

The temperature is a key quantity in science, technology and industry. Even though, its theoretical definition is based upon thermodynamics laws and statistical mechanics, due to its importance, the practical realization is standardized through the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). The scale is based on the phase transitions of pure substances, because these processes are isothermal. The phase transitions are realized in artifacts designed to optimize the contact of the phases, known as fixed-point cells.

In this thesis, a fixed-point cell for the reproduction of the tin solidification according to the requirements of the ITS-90 was designed, constructed and evaluated. The design was done considering the thermal effects that come from the interaction between the furnace and the cell though the numerical modelling of the heat transfer that takes place in the phase change, using the finite element method. In the construction of the cell, the measurement uncertainty due to the impurities was taken into account. The quality of the cell was evaluated though the short and long-term variability in the reproduction of the solidification curves, it was found an influence less than 5% of the total measurement uncertainty. The estimated uncertainty in the realization of the freezing point of tin was 4.0 mK ($\kappa=2$) and it was shown that the measurement are comparable with international traceable standards.

Keywords: Temperature, ITS-90, Modelling, Uncertainty, Metrology, Thermal effect

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas	XV
Introducción.....	1
1. Fundamentos en mediciones de temperatura.....	5
1.1 Escalas de temperatura.....	5
1.2 ITS-90	7
1.3 Realización de la ITS-90	11
1.3.1 Sistema de medición.....	11
1.3.2 Procedimiento de medición.....	23
1.3.3 Modelamiento de celdas de punto fijo	24
1.4 Celdas de punto fijo de estaño	25
1.5 Efectos térmicos	27
2. Modelamiento de una celda de solidificación de estaño.....	33
2.1 Modelo matemático	34
2.2 Efectos térmicos en la celda de estaño	37
2.3 Resultados.....	38
2.4 Conclusiones	44
3. Diseño y construcción de la celda	47
3.1 Materiales.....	47
3.2 Diseño	50
3.3 Construcción	51
3.3.1 Fabricación de los elementos de la celda.....	51
3.3.2 Llenado de la celda	52
3.4 Conclusiones	55
4. Implementación y validación del método de puntos fijos.....	57
4.1 Implementación del sistema de medición	57
4.1.1 Equipos.....	58
4.1.2 Optimización del sistema de medición	59
4.2 Validación del método.....	63
4.2.1 Variabilidad.....	64
4.2.2 Incertidumbre de medición	68
4.2.3 Error normalizado	69
4.3 Conclusiones	71

5. Conclusiones y recomendaciones	73
5.1 Conclusiones	73
5.2 Recomendaciones.....	74
A. Anexo: Funciones de referencia de la ITS-90	75
B. Anexo: Estimación de la incertidumbre en la ITS-90	79
Bibliografía.....	87

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Sistema de medición para puntos fijos de metales.....	12
Figura 1-2: Esquema general de una celda de punto fijo.....	13
Figura 1-3: Estructura de una curva típica de solidificación [16].....	15
Figura 1-4: Diseños de termómetros de resistencia de platino de tallo largo [22]	18
Figura 1-5: Circuito método potenciométrico [6]	19
Figura 1-6: Puente de Wheatstone [6]	20
Figura 1-7: Diagrama de un puente AC [6].....	22
Figura 1-8: Procedimiento de realización del punto de solidificación del estaño	24
Figura 1-9: Efectos térmicos en solidificación	28
Figura 1-10: Efecto de la temperatura del horno [49]	30
Figura 1-11: Procedimiento de extrapolación para μ_{horno} [49]	31
Figura 2-1: Esquema de una celda de punto fijo	34
Figura 2-2: Volumen de control	35
Figura 2-3: Condiciones de frontera sobre la cubierta de la celda (rojo). Curva de solidificación del estaño (azul).....	38
Figura 2-4: Coeficiente de atenuación del horno en función de F para diferentes relaciones b/d con a constante.....	40
Figura 2-5: Perfiles de temperatura para diferentes relaciones b/d	42
Figura 2-6: Coeficiente de atenuación del horno en función de F para diferentes relaciones b/a con d constante.....	43
Figura 2-7: Coeficiente de atenuación del horno en función de F para diferentes relaciones d/a con b constante.....	44
Figura 3-1: Efecto de la limpieza del estaño, a) Antes de limpiado y b) Después de limpiado. 48	
Figura 3-2: Diseño de la celda.....	50
Figura 3-3: (a) Crisol (b) Cubierta.....	51
Figura 3-4: Tapa de la celda de punto de fijo.....	52
Figura 3-5: Soporte para el termo-pozo	53
Figura 3-6: Espaciador para proceso de llenado.....	54
Figura 3-7: Inserción de termo-pozo	55
Figura 4-1: Influencia del perfil del horno sobre las curvas de solidificación para variaciones en el calentador superior para $T_c=233$ °C y $T_{inf}=0$ °C.....	60

Figura 4-2: Influencia del perfil del horno sobre las curvas de solidificación para variaciones en el calentador inferior para $T_c = 233\text{ °C}$ y $T_{sup} = 0\text{ °C}$	61
Figura 4-3: Influencia de la temperatura del calentador central de horno T_c sobre las curvas de solidificación para $T_{sup}=0\text{ °C}$ y $T_{inf}=-1\text{ °C}$	62
Figura 4-4: Influencia de la temperatura del calentador central de horno T_c sobre las curvas de solidificación para $T_{sup}=+1\text{ °C}$ y $T_{inf}=0\text{ °C}$	63
Figura 4-5: Procedimiento de medición	65
Figura 4-6: Diseño de medición.....	66
Figura 4-7: Lag-plot patrón de chequeo	68
Figura 4-8: Diferencia de temperatura obtenida en la calibrada en PTB y celda fabricada en INM	71

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Escala internacional de temperatura ITS-90 [3].	8
Tabla 1-2: Sub-rangos de la ITS-90.	10
Tabla 1-3: Efecto de la presión en la temperatura en puntos fijos [13].	13
Tabla 1-4: Tipos de SPRTs [6].	17
Tabla 1-5: Celdas de estaño fabricadas en principales Institutos Nacionales de Metrología	26
Tabla 2-1: Propiedades termo-físicas de los materiales usados.	35
Tabla 2-2: Parámetros geométricos.	38
Tabla 3-1: Análisis del lingote de estaño.	48
Tabla 4-1: Especificaciones SPRT [76].	58
Tabla 4-2: Resultados estudio de variabilidad.	67
Tabla 4-3: Presupuesto de incertidumbre.	69
Tabla 4-4: Error normalizado para celda calibrada en PTB y celda fabricada en INM	70

Introducción

La metrología, como ciencia que comprende todos los aspectos relacionados con las mediciones, ha sido un motor importante para el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Los países altamente industrializados han entendido que la calidad de las mediciones es una herramienta que facilita el bienestar social y la calidad de vida. De hecho, se estima que por cada euro que se invierte en metrología se produce un incremento de 3 euros en el producto interno bruto. Si bien en general la estructura metrológica de un país pasa inadvertida, esta constituye el sustento para la infraestructura tecnológica y comercial, permitiendo el intercambio de nuevos conocimientos y ofreciendo herramientas para facilitar el libre comercio [1].

Desde el punto de vista científico, los avances en termometría y de la ciencia de las mediciones en general, permiten la comparabilidad de las investigaciones y el mejoramiento de las aplicaciones experimentales, las cuales son fundamentales en el desarrollo de la ciencia. Con relación a la tecnología, el mejoramiento de las mediciones permite contribuir a la calidad de vida en un país, garantizando transacciones más justas y mejorando los diagnósticos médicos. La metrología también impacta directamente la productividad, ya que la medición es fundamental para la eficiencia y estandarización de los procesos, el aseguramiento de la calidad de los productos finales y el mejoramiento de la competitividad de las empresas, reduciendo las barreras al comercio, el costo país entre otros.

La temperatura es probablemente una de las magnitudes más medidas en el sector productivo. Su importancia radica en el hecho de ser una medida de energía, componente fundamental en los procesos de transformación que han caracterizado el acelerado progreso de la humanidad en los dos últimos siglos. Como bien lo supo decir Lord Kelvin, el grado de conocimiento que se puede tener de un fenómeno está relacionado con la capacidad que se tiene para medirlo. En el caso de la temperatura, los retos asociados a su medición se presentaron desde los

albores del desarrollo de la termodinámica y ocupó a prominentes científicos como Galileo, Newton y el mismo Lord Kelvin.

Debido a la importancia científica e industrial de tener un consenso sobre la medición de temperatura el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) estableció la Escala Internacional de Temperatura de 1990, ITS-90 (por las siglas en inglés, *International Temperature Scale*). El espíritu de la ITS-90 es la estandarización de las mediciones de temperatura, garantizando la reproducibilidad y coherencia con los principios termodinámicos. Desde el punto de vista técnico, la ITS-90 describe 14 puntos fijos de temperatura que definen la escala. Estos puntos son establecidos a partir del equilibrio de fases de sustancias puras, debido a que estos cambios ocurren a temperatura constante. Por ejemplo, el punto triple del agua, en el cual están en equilibrio las fases líquida, sólida y gaseosa, es uno de los puntos centrales de la escala. De hecho, la fracción $1/273.16$ de la temperatura de este punto representó la definición de la unidad de temperatura kelvin hasta el 20 de mayo de 2019 [2]¹. La versión actual de la escala es la ITS-90 que corresponde a la actualización de 1990 [3].

En el contexto nacional, el Instituto Nacional de Metrología (INM) tiene como función *establecer, custodiar y conservar los patrones nacionales de medida... ..de acuerdo con las recomendaciones técnicas internacionales* [4], por lo que en mediciones de temperatura, es fundamental que tenga la capacidad de reproducir la ITS-90. Teniendo en cuenta lo anterior y que el intervalo entre 0 °C y 300 °C es de especial interés en la estructura metrológica nacional, se ha identificado el punto de solidificación del estaño (231.928 °C) como un patrón importante para el país.

El objetivo de esta tesis es desarrollar un sistema de medición para la reproducción del punto de solidificación del estaño que permita la realización de la ITS-90 a través del diseño, construcción y evaluación de una celda de punto fijo, considerando la fenomenología intrínseca del cambio de fase, la interacción térmica de los medios de calentamiento y

¹ La actual definición del kelvin está relacionada con la constante de Boltzman en el marco de la redefinición del Sistema Internacional de Unidades (SI)

enfaticando en la determinación de los parámetros geométricos, térmicos y fisicoquímicos que permitan su uso como patrón de medición que permita dar trazabilidad a las mediciones del país.

1. Fundamentos en mediciones de temperatura

De acuerdo a la teoría cinética de los gases, la temperatura puede interpretarse como una magnitud que es proporcional al valor medio del cuadrado de la velocidad media de las moléculas en un gas [5]. Esto quiere decir que la temperatura es una medida relacionada con el movimiento de las partículas en un sistema. Siguiendo este razonamiento se puede deducir que la mínima temperatura que podría alcanzar un sistema es cuando las partículas están completamente quietas. De hecho, las mínimas temperaturas que se han podido alcanzar experimentalmente, se han logrado confinando por medio de un sistema de lasers átomos de Na y Cs [6].

A pesar de la importancia de la temperatura a lo largo de la historia, al ser una magnitud que no se puede asociar a una propiedad extensiva, debe medirse indirectamente a través de propiedades como la dilatación térmica o la resistencia eléctrica.

1.1 Escalas de temperatura

Debido a la abstracta naturaleza de la temperatura, es necesario definir escalas que permitan comparar las mediciones. El objetivo de estas escalas es constituir una relación cuantitativa entre el calor y los niveles de calor en un objeto. Para establecer una escala es necesario definir valores numéricos de temperatura que puedan ser asociados a un fenómeno altamente reproducible, las temperaturas así definidas se conocen como puntos fijos. Una vez definidos estos valores, se debe especificar una sustancia termométrica de trabajo que tenga una propiedad que sea sensible y selectiva a los cambios de temperatura. Finalmente, se debe encontrar una función que represente la variación de la sustancia termométrica de trabajo entre los puntos fijos de temperatura.

En general, la temperatura afecta muchas de las propiedades de un objeto por lo que en principio esta elección no constituye un gran problema, aunque deben tenerse en cuenta los intervalos de uso. Un ejemplo muy ilustrativo es la escala Celsius, cuyo trabajo original consistió en definir como puntos fijos de temperatura las propiedades de equilibrio del agua; a la temperatura de ebullición se le asignó un valor de 0 mientras que al punto de congelación se le asignó 100 (Posteriormente Strömer invirtió los valores para obtener la escala que se conoce hoy en día [7]). En este caso los puntos fijos son las temperaturas de ebullición y solidificación, la sustancia termométrica es el agua, y la función es una línea recta.

Una propiedad comúnmente usada para la sustancia de trabajo termométrica es la dilatación térmica, según la cual, cuando un material se somete a un cambio térmico se produce una expansión. Usando como ejemplo el mercurio y dado que su variación entre 0 °C y 100 °C es lineal, podría construirse una escala de temperatura con este sistema. Obsérvese que la elección de la temperatura de los puntos fijos (0 °C y 100 °C) es completamente arbitraria y obedece a consideraciones prácticas. Por ejemplo, la escala Fahrenheit está basada en la temperatura de congelación del agua, asignándole un valor de 32 y la temperatura del cuerpo humano, asignándole un valor de 96. La escogencia de la sustancia termométrica de trabajo debe tener en cuenta la facilidad en detectar la propiedad (en el caso de la dilatación térmica del mercurio, es relativamente fácil medir la distancia que recorre en un tubo cilíndrico) y su estabilidad a las temperaturas de operación. En el caso del mercurio, por debajo de -39 °C se congelaría, haciendo difícil su medición de dilatación. Debe mencionarse también que si dos escalas tienen los mismos puntos fijos pero diferentes sustancias termométricas de trabajo sus resultados no serán comparables.

Son claras las limitaciones de una sola sustancia para cubrir el amplio espectro de temperaturas que encontramos en los procesos de interés y lo deseable de establecer una única escala de temperatura. La respuesta a esta necesidad surgió del físico y matemático irlandés William Thomson, más conocido como Lord Kelvin. La construcción de la escala Kelvin se basa en la segunda ley de la termodinámica. Como puede deducirse del segundo teorema de Carnot, la eficiencia de una máquina térmica que opere según este ciclo será una función exclusiva de las temperaturas de la fuente caliente, T_1 y la fuente fría T_2

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(T_1, T_2) \quad (1-1)$$

Donde η representa la eficiencia de la maquina térmica, Q_1 es el calor transferido desde la fuente a T_1 , Q_2 es el calor transferido hacia la fuente a T_2 y φ es la función exclusiva de las temperaturas T_1 y T_2 . La hipótesis más sencilla sobre φ fue la propuesta por Kelvin en la ecuación (1-2):

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1-2)$$

Reemplazando la ecuación (1-2) en (1-1) se obtiene:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (1-3)$$

En la ecuación (1-3) puede observarse que si se define un solo punto fijo de temperatura el otro queda definido a partir de la eficiencia del ciclo de Carnot. Aunque el ciclo de Carnot es una maquina idealizada, si se usa un gas ideal como fluido, el sistema puede reproducir una escala de temperatura. Esta escala de temperatura es conocida como la escala termodinámica de temperatura. Aunque un gas ideal no se encuentra en la naturaleza, el uso de un gas noble a muy baja presión puede usarse como aproximación a la sustancia termométrica. Debido a que este sistema es "*independientemente de cualquier patrón de medida de una magnitud de la misma naturaleza*" [8] puede catalogarse como un patrón de referencia primario.

1.2 ITS-90

Si bien existen múltiples beneficios teóricos en el uso de una escala termodinámica de temperatura (entre ellos que tiene una mejor interpretación física), las limitaciones practicas hacen que la diseminación de la unidad este limitada a instituciones de alto nivel técnico [9]. Debido a la importancia de tener una escala de temperatura reproducible y que pueda ser implementada con facilidad, las instituciones encargadas de coordinar las actividades metrológicas a nivel internacional definieron una escala práctica de temperatura. El fundamento técnico de esta escala es que los cambios de fases de las sustancias puras se dan

isotérmicamente. Estas escalas fueron adoptadas por resolución del Congreso General de Pesas y Medidas (CGPM) en los años 1889, 1927, 1948 (revisada en 1960), 1968 (revisada en 1976) y 1990, de tal forma que la escala de 1927 es conocida como la ITS-27 (por las siglas en inglés, *International Temperature Scale*). Los principales cambios entre las versiones de la ITS están relacionados con las sustancias que se usan como puntos fijos, los rangos de aplicación y el instrumento de interpolación. Por ejemplo la ITS-27 [10] estaba definida en 6 puntos fijos (punto de ebullición del oxígeno, punto de fusión del agua, punto de ebullición del agua, punto de ebullición del azufre, punto de fusión de la plata y el punto de fusión del oro) entre -182.97 °C y 660 °C el instrumento interpolador era un termómetro de resistencia de platino PRT (por sus siglas en inglés, *Platinum Resistance Thermometer*) entre 660 °C y 1063 °C era un termopar de platino/rodio y para temperaturas mayores a 1063 °C se usaba un termómetro de radiación.

La última versión de la escala es la ITS-90, la cual está definida por los puntos fijos que se presentan en la Tabla 1-1.

Tabla 1-1: Escala internacional de temperatura ITS-90 [3].

Puntos fijos	Escala	
	T_{90} , K	t_{90} , °C
Presión de vapor del helio	3 a 5	-270.15 a -268.19
Punto triple del hidrógeno	13.8033	-259.3467
Punto de ebullición de hidrógeno a una presión de 33330.6 Pa	17	-256.15
Punto de ebullición del hidrógeno	20.3	-252.85
Punto triple del neón	24.5561	-248.5939
Punto triple del oxígeno	54.3584	-218.7916
Punto triple del argón	83.3058	-189.3442
Punto triple del mercurio	234.3156	-38.8344
Punto triple del agua	273.16	0.01
Punto de fusión del galio ¹	302.9146	29.7646

Puntos fijos	Escala	
	T_{90} , K	t_{90} , °C
Punto de solidificación del indio ¹	429.7485	156.5985
Punto de solidificación del estaño ¹	505.078	231.928
Punto de solidificación del zinc ¹	692.677	419.527
Punto de solidificación del aluminio ¹	933.473	660.323
Punto de solidificación de la plata ¹	1234.93	961.78
Punto de solidificación del oro ¹	1337.33	1064.18
Punto de solidificación del cobre ¹	1357.77	1084.82

¹A presión estándar (101325 Pa)

El punto triple del agua es de particular importancia en la escala, ya que hasta el 20 de mayo de 2019 representaba la definición de la unidad de temperatura termodinámica, el kelvin, que de acuerdo al treceavo CGPM [11]:

“El kelvin, unidad de temperatura termodinámica, es la fracción 1/273.16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua”

Debido a la alta reproducibilidad que se puede obtener con la ITS-90, la diseminación de la trazabilidad en temperatura se hace a través de la calibración de termómetros que interpolan adecuadamente entre los puntos fijos. La calibración en este contexto consiste en asignar un valor de temperatura, de acuerdo a la Tabla 1-1, a la propiedad que mide el termómetro.

La ITS-90 está dividida en cuatro secciones de acuerdo a la función que se usa para interpolar y los instrumentos interpoladores, como se presenta en la **Tabla 1-2**

Tabla 1-2: Sub-rangos de la ITS-90.

Intervalo	Ecuación de interpolación	Instrumento interpolador
0.65 K a 5.0 K	$T_{90} = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i [(\ln(p) - B)/C]^i, (1-4)$	Termómetro de presión de vapor de helio
3.0 K a 24.5561 K	$T_{90} = \frac{a+b(p)+c(p^2)}{1+B_X(T_{90})N/V}, (1-5)$	Termómetro de volumen constante
13.8033 K a 273.16 K	$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln W(T_{90})]^{i+n}, (1-6)$	Termómetro Estándar de Resistencia de Platino (SPRT)
273.16 K a 1234.93 K	$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 + d[W(T_{90}) - W(933.473 \text{ K})]^2, (1-7)$	Termómetro Estándar de Resistencia de Platino (SPRT)
Desde 1234.93 K	$\frac{L_\lambda(T_{90})}{L_\lambda[T_{90}(X)]} = \frac{\exp(c_2[\lambda T_{90}(X)]^{-1}) - 1}{\exp(c_2[\lambda T_{90}(X)]^{-1})}, (1-8)$	Termómetro de radiación

Donde

$$W = \frac{R_{T90}}{R_{H2O}} \quad (1-9)$$

En la ecuación (1-9) R_{T90} es la resistencia medida a la temperatura T definida por la ITS-90 y R_{H2O} es la resistencia medida en el punto triple del agua. Los valores de las constantes en las ecuaciones de la **Tabla 1-2** y las funciones de W_r se presentan en el anexo A.

En el intervalo de temperaturas criogénicas se usan los puntos triples y el equilibrio líquido-vapor de gases como el hidrógeno, el oxígeno y gases nobles (debido a su comportamiento cercano al ideal). En este intervalo, propiedades como la conductividad térmica, la capacidad calorífica y el calor latente son muy diferentes que a temperaturas ambientales, por lo que se requieren técnicas especiales y de alta sofisticación para la realización de la ITS-90 [12].

Para las temperaturas entre el punto de fusión del galio (302.9146 K) y el punto de solidificación de la plata (1234.93 K) se usa el equilibrio líquido-sólido de metales escogidos de tal forma que la dependencia de la temperatura de fusión sea baja con la presión y que la pureza disponible de los metales sea alta [13]. Entre los puntos de indio y cobre se usan los puntos de solidificación debido a su alta repetibilidad [14] mientras que en el punto de galio se usa el punto de fusión debido a su elevado sub-enfriamiento en la solidificación [15]. El instrumento interpolador entre los puntos fijos en este intervalo es conocido como Termómetro Estándar de Resistencia de Platino (SPRT por las siglas en inglés *Standard Platinum Resistance Thermometer*) y actualmente son los sensores con las mejores especificaciones disponibles.

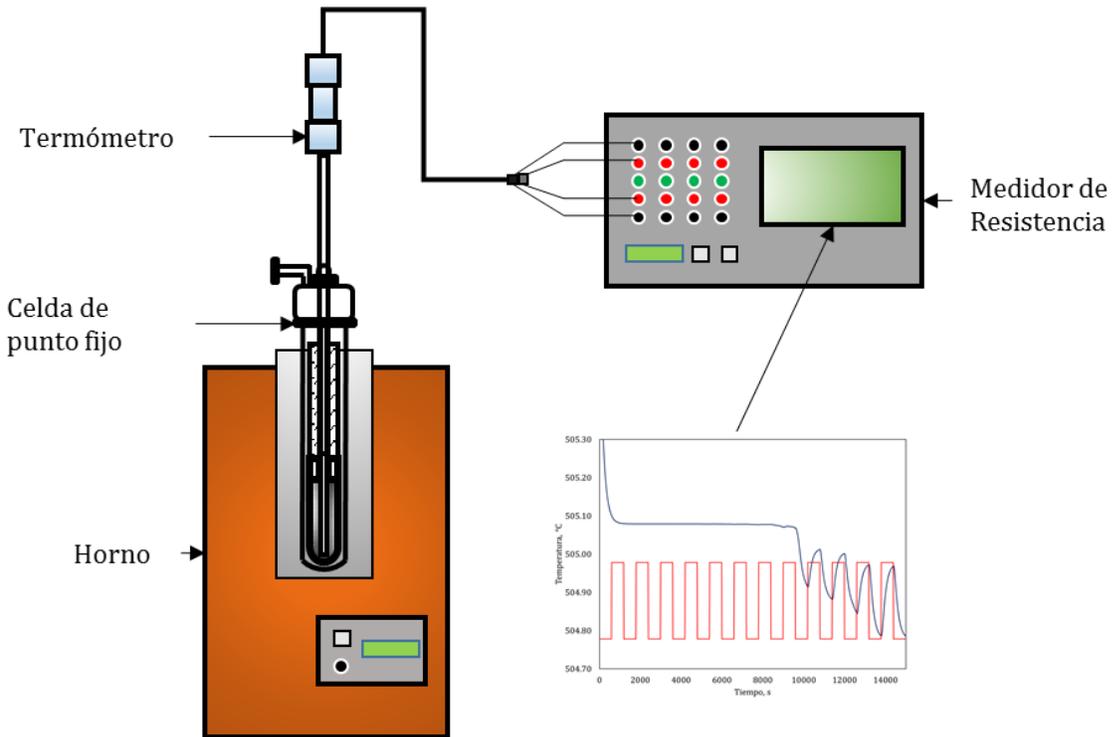
A temperaturas mayores al punto de solidificación de la plata, la ITS-90 está definida a partir de la ley de radiación de Planck. Los principales retos de las mediciones a altas temperaturas están asociados con los errores máximos permitidos en las mediciones de longitud de onda de los radiómetros [13] y la construcción, evaluación y asignación de la temperatura termodinámica para celdas de punto fijo con sistemas eutécticos de alta temperatura [16].

1.3 Realización de la ITS-90

En el contexto metrológico, la realización se refiere al proceso de obtener experimentalmente la unidad a partir de su definición [8]. En el intervalo entre 13.8033 K y 1234.93 K la realización de la ITS-90 consiste en asignar un valor de temperatura, de acuerdo a los puntos fijos de la Tabla 1-1, a la resistencia de un SPRT. Desde el punto de vista práctico, la realización requiere de un conjunto de instrumentos de medición, conocido como sistema de medición, que permita reproducir el cambio de fase y un procedimiento de medición que garantice obtener incertidumbres de acuerdo a los requerimientos de los SPRTs.

1.3.1 Sistema de medición

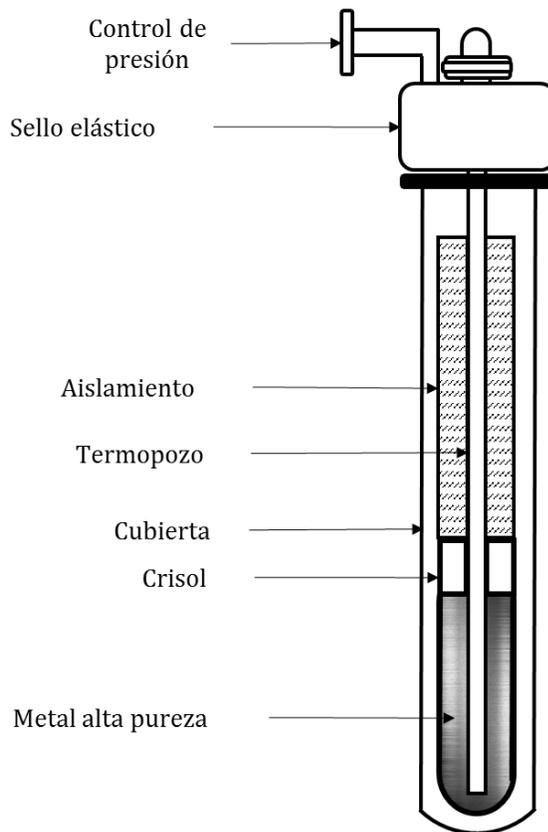
El sistema de medición necesario para la realización de la ITS-90 en celdas de punto fijo basadas en metales de alta pureza se puede ver en la Figura 1-1:

Figura 1-1: Sistema de medición para puntos fijos de metales

El sistema está compuesto por una celda de punto fijo que es fundida en un horno de alta estabilidad, monitoreada con un termómetro a través de un medidor de resistencia. A continuación, se describe cada elemento:

- **Celdas de punto fijo**

Un esquema general de una celda de punto fijo, que usa como sustancia un metal, se presenta en la Figura 1-2. La celda se compone de un metal de alta pureza que está contenido en un crisol, el cual está diseñado para favorecer la formación de una interfaz líquido-sólido alrededor de un termo-pozo, en el cual puede introducirse un medidor de temperatura. En la parte superior del crisol se incluyen materiales aislantes para evitar flujos de calor a través del tallo del termómetro. El crisol y el termo-pozo están contenidos en una cubierta sellada en la parte superior para garantizar una presión constante dentro de la celda.

Figura 1-2: Esquema general de una celda de punto fijo

La fabricación de las celdas debe asegurar que la sustancia se encuentra en equilibrio termodinámico de fases y que esta condición pueda ser monitoreada con un SPRT apto para interpolar entre los puntos de la escala. Un factor importante a considerar es la presión a la cual se reproducirá el equilibrio de fases, aunque el efecto de la presión sobre el equilibrio líquido-sólido en metales es en general bajo, se debe considerar para mediciones de alta exactitud. Este efecto depende de la sustancia particular y se presenta en la Tabla 1-3 donde dT/dp representa la variación en temperatura debido a la presión y dT/dh representa el efecto de la cabeza hidrostática para una distancia h .

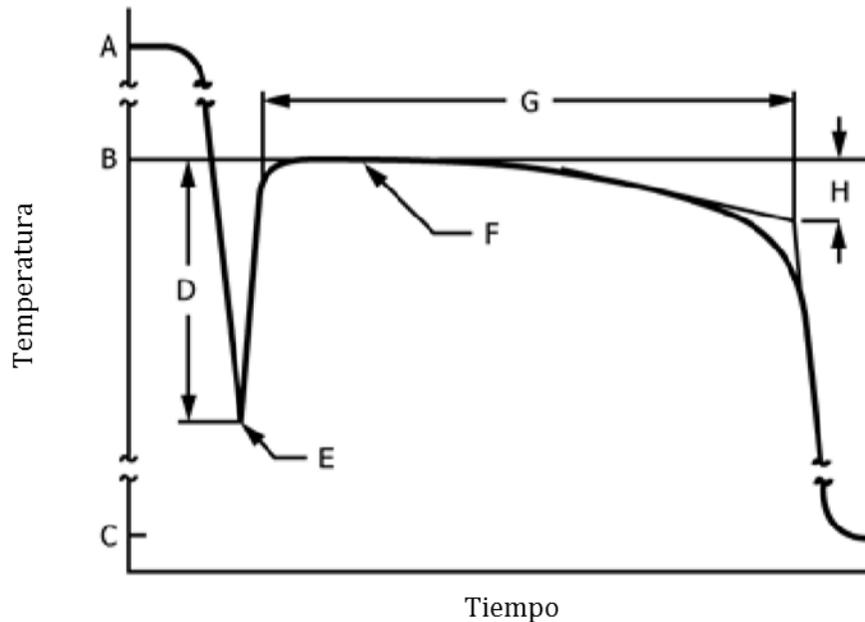
Tabla 1-3: Efecto de la presión en la temperatura de los puntos fijos [14].

Sustancia	$dT/dp, 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$	$dT/dh, 10^{-3} \text{ K m}^{-1}$
Mercurio	5.4	7.1
Galio	-2.0	-1.2

Sustancia	$dT/dp, 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$	$dT/dh, 10^{-3} \text{ K m}^{-1}$
Indio	4.9	3.3
Estaño	3.3	2.2
Zinc	4.3	2.7
Aluminio	7.0	1.6
Plata	6.0	5.4

Debido a la posición del metal dentro de la celda, se producirá un gradiente de temperatura en la dirección vertical, asociado al efecto de la presión hidrostática del material sobre el equilibrio líquido-sólido. Este efecto, conocido como perfil de inmersión, dependerá de la sustancia particular de acuerdo al valor de dT/dh de la Tabla 1-3 (Ver anexo B, ecuación (B-10)).

Es importante mencionar que la temperatura en el cambio de fase no permanece completamente constante mientras ocurre la transición. Lo que se obtiene en la formación de las celdas es una curva cuya región más estable se conoce con el nombre de “*plateau*” como se muestra en la Figura 1-3. El punto A corresponde a la temperatura de la celda completamente fundida antes de la solidificación, típicamente 1 K encima de la temperatura de solidificación. El punto B representa la temperatura de solidificación de la celda. El punto C es la temperatura alrededor de la celda durante la solidificación, típicamente 1 K debajo de la temperatura de solidificación. El punto D es la máxima temperatura de sub-enfriamiento. El punto E representa el inicio de la recalcificación. La región F es el *plateau* de solidificación. La región G representa el tiempo total de solidificación y H representa el intervalo de solidificación. La evaluación del *plateau* permite determinar la calidad del cambio de fase. En general se obtienen resultados repetibles del orden de 0.1 mK [14].

Figura 1-3: Estructura de una curva típica de solidificación [17]

El sub-enfriamiento mencionado en la Figura 1-3 está relacionado con que al descender la temperatura cerca del punto de solidificación, se forman cristales con alta energía superficial y bajo tamaño, los cuales son inestables termodinámicamente. Debido a esto, la sustancia debe enfriarse por debajo de la temperatura de solidificación, de tal forma que se produzcan cristales de un tamaño suficiente para que se produzca la nucleación y se dé el equilibrio de fases [18]

▪ Horno

Son medios isotermos que permiten obtener variaciones espaciales y temporales de temperatura controladas y se usan para alcanzar las temperaturas de cambio de fase en las celdas de punto fijo. Para aplicaciones entre el punto de fusión del galio (302.9146 K) y el punto de solidificación de la plata (1234.93 K) se usan hornos de bloque metálico, de una o tres zonas de calentamiento y hornos de termosifón, con los cuales se pueden obtener uniformidades entre 4 mK y 9 mK y estabilidades entre 4 mK y 10 mK [19].

En los hornos de bloque metálico el sistema de calentamiento está compuesto de materiales de alta resistividad y de difícil oxidación como el nicromel mientras que la temperatura es controlada a través de sistemas PID convencionales. Con el fin de mejorar la uniformidad,

generalmente se usan elementos calefactores ubicados en el centro y los extremos del bloque del horno[9].

Los hornos de termosifón son sistemas de calentamiento que se basan en el aprovechamiento de las grandes cantidades de energía que se pueden intercambiar en la evaporación de un líquido. El sistema consiste en una estructura de doble tubo, en la cual las paredes interiores están cubiertas por un material de estructura porosa que promueve las fuerzas capilares. Cuando el sistema se calienta, el calor latente se transfiere por evaporación en la zona de calentamiento y por condensación en la zona de enfriamiento. El condensado regresa a la zona de calentamiento debido a la capilaridad de las paredes interiores. Este proceso puede operar de forma continua y debido a que la conductividad térmica efectiva del sistema, que es varios ordenes de magnitud mayor que la del cobre, se pueden obtener altas uniformidades [20].

▪ **Termómetro estándar de resistencia de platino (SPRT)**

Los termómetros de resistencia se basan en la dependencia de la resistencia eléctrica de un metal conductor con la temperatura. De acuerdo a la teoría de bandas en sólidos, cuando la temperatura aumenta, la probabilidad de cohesiones de los electrones libres y los de la banda de valencia se incrementa. Este mayor número de colisiones dificulta el movimiento de los electrones aumentando la resistencia [7].

Debido a propiedades como la baja reactividad, alto punto de fusión, alta resistividad y disponibilidad en forma de filamentos de alta pureza, los termómetros de alta precisión son construidos de platino [9]. Para que los termómetros de platino sean considerados estándar, es decir que puedan usarse para interpolar entre los valores de los puntos fijos de la ITS-90, deben ser construidos de platino puro, libre de tensiones y debe cumplir al menos una de las siguientes relaciones [3] :

$$\frac{R(302.9146 \text{ K})}{R(273.15 \text{ K})} \geq 1.11807 \quad (1-10)$$

$$\frac{R(234.3156 \text{ K})}{R(273.15 \text{ K})} \leq 0.844235 \quad (1-11)$$

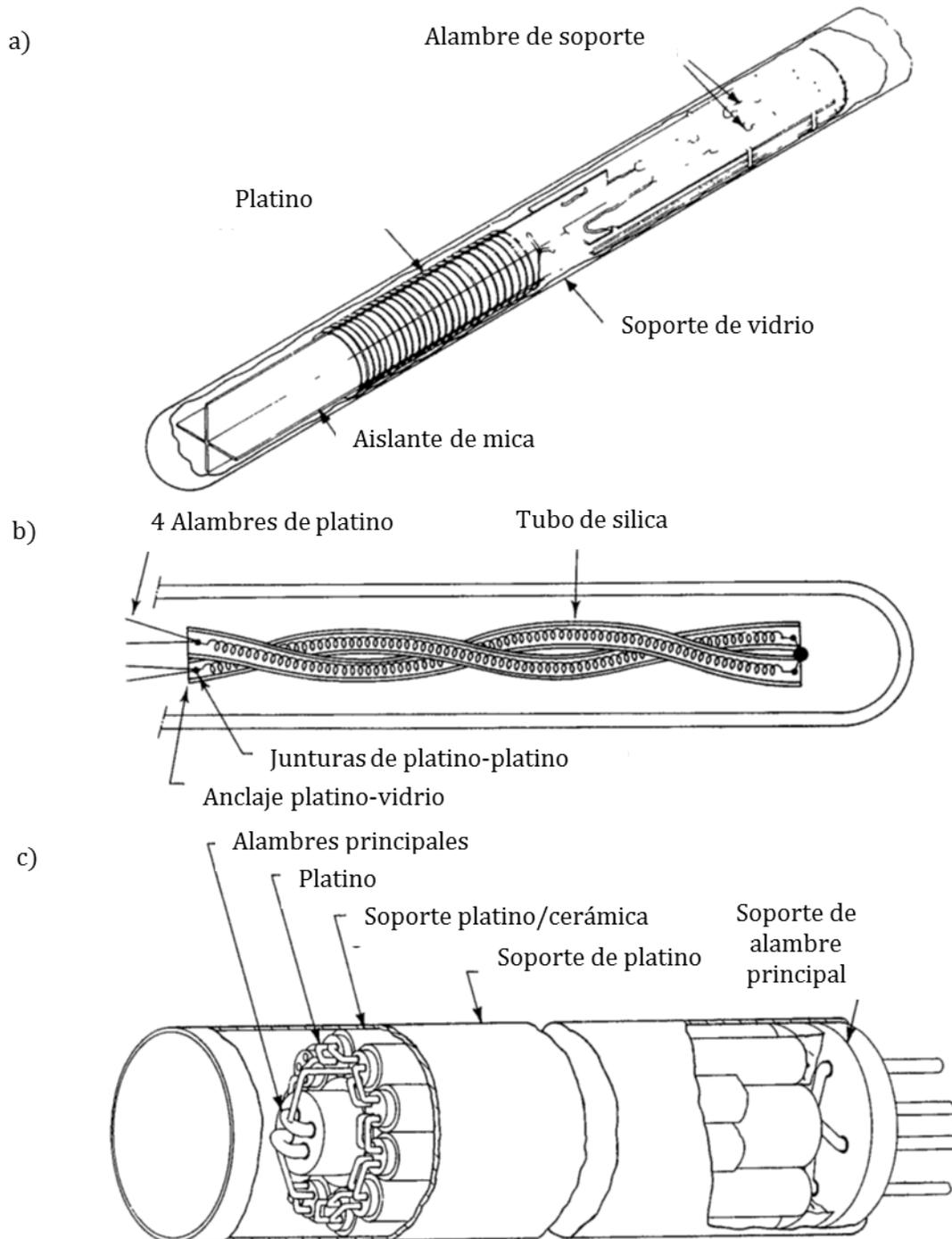
Según el intervalo de operación se usan tres tipos de SPRTs de acuerdo a la Tabla 1-4.

Tabla 1-4: Tipos de SPRTs [13].

Tipo	Intervalo, K	Longitud, mm	Diámetro, mm	Resistencia en el punto triple del agua, Ω
Capsula	13.8 a 430	50 a 60	5	25.5
Tallo largo	84 a 933	450	8	25.5
HT	273 a 1235	450	8	0.25

Los termómetros de capsula son construidos dentro de escudos de radiación (baja emisividad) usando filamentos de platino con un diámetro de 0.07 mm embobinados en tubos de vidrio de forma helicoidal. Todos los componentes están dispuestos en una cubierta de platino sellada con helio a una presión cercana a los 30 kPa [9].

Los termómetros de tallo largo, a diferencia de los de capsula, son construidos de tal forma que los alambres están aislados en una estructura de mica o cuarzo [21] Debido a que estos termómetros operan en un amplio rango de temperaturas, son diseñados en estructuras que permiten que el platino se expanda y se contraiga sin que se presente contacto con la cubierta. En la Figura 1-4 se observan diferentes diseños de termómetros de tallo largo. En los diseños (a) y (c) los filamentos de platino están ubicados más cerca de la cubierta del termómetro lo que mejora el contacto térmico con el exterior y reduce los efectos térmicos. Es importante notar que a pesar de que estos termómetros tienen una longitud de 450 mm, el elemento sensor (en este caso el platino soportado en mica o sílice) está ubicado solo en la punta del termómetro y su longitud, en general, está entre 35 mm y 50 mm [22].

Figura 1-4: Diseños de termómetros de resistencia de platino de tallo largo [23]

Los termómetros para temperaturas altas (HT-SPRT) tienen diseños similares a los termómetros de tallo largo, aunque el platino utilizado es de mayor diámetro, de tal forma que la resistencia en el elemento sensor sea menor y se reduzcan las corrientes parasitas [9].

- **Medidor de resistencia**

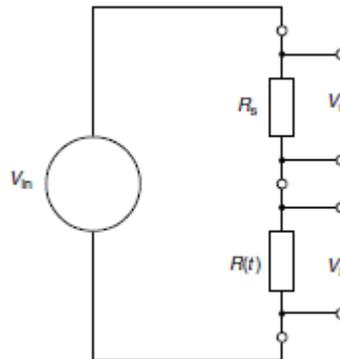
Para mediciones de temperatura de baja incertidumbre las mediciones de resistencia de los SPRTs se realizan a través de métodos potenciométricos o de puente de Wheaston.

En el método potenciométrico la medición se realiza a través de un circuito como el que se presenta en la Figura 1-5, el cual consiste en instalar en serie un resistor patrón y el termómetro de resistencia. Debido a que la corriente es la misma en todo el circuito, la resistencia del termómetro viene dada por:

$$R(T) = \frac{V_t}{V_s} R_s \quad (1-12)$$

Donde $R(T)$ es la resistencia que se desea medir, V_t es la caída de tensión en la resistencia $R(T)$, R_s es la resistencia de referencia y V_s es la caída de tensión en la resistencia R_s .

Figura 1-5: Circuito método potenciométrico [13]

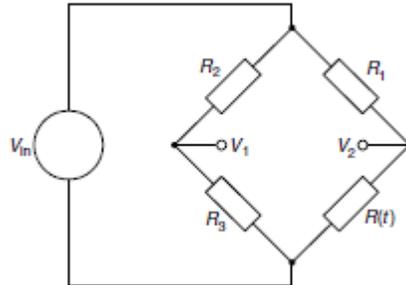


De acuerdo a la ecuación (1-12) la incertidumbre en la medición de resistencia depende del resistor de referencia y de la medición del cociente de tensiones sobre cada resistor. Esta técnica es especialmente útil para mediciones basadas en circuitos integrados de conversión analógica digital, como multímetros digitales y termómetros de mano [13].

En el método de puente de Wheaston se utiliza un circuito como el que se presenta en la Figura 1-6, en el cual un medidor de corriente nulo es utilizado para equilibrar los brazos del puente. La salida de tensión del puente está dada por:

$$V_{out} = V_1 - V_2 = \frac{R_2 R(T) - R_3 R_1}{(R_2 + R_3)(R_1 + R(T))} V_{in} \quad (1-13)$$

Figura 1-6: Puente de Wheatstone [13]



Para este método existen dos modos de operación. En el modo de balance uno de los resistores es ajustado hasta que la salida de tensión es cero, lo que conduce a:

$$R(T) = \frac{R_3}{R_2} R_1 \quad (1-14)$$

En el otro modo de operación, los resistores son ajustados a una temperatura T_0 que de acuerdo a la ecuación (1-14) conduce a:

$$R(T_0) = \frac{R_3}{R_2} R_1 \quad (1-15)$$

Reemplazando en (1-13):

$$V_{out} = \frac{R(T) - R(t_0)}{(R_2 + R_3)(R_1 + R(T))} V_{in} \quad (1-16)$$

Si R_1 es lo suficientemente grande con respecto a $R(T)$, la tensión de salida puede expresarse como:

$$V_{out} = \frac{V_{in}}{R_1} R(T_0) \propto T \quad (1-17)$$

La ecuación (1-17) indica que la tensión de salida es proporcional a la temperatura. La condición de balance en este modo de operación se obtiene cuando $R(T)=R(T_0)$.

Aunque existe una clara diferencia entre los métodos potenciométricos y de puente, culturalmente a todos los sistemas de alto desempeño se les llama puentes y son clasificados según el tipo de señal, es decir DC o AC. Los puentes DC son construidos para los métodos potenciométricos y de puente de Wheaston, sin embargo, los de mejor desempeño se basan en el segundo. Para estos los sistemas existen tres tipos de errores; efectos termoeléctricos, offset de tensión-corriente y efectos electrolíticos.

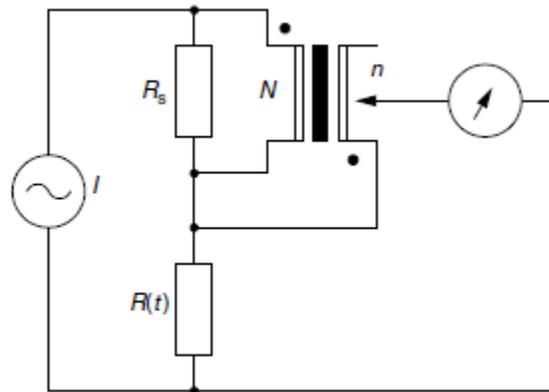
Los efectos térmicos están relacionados con la generación de fems térmicas al producirse gradientes de temperaturas entre dos metales de diferente composición. Estos errores pueden llegar a ser hasta de 0.02 °C por grado Celsius de diferencia en las juntas. Los errores de offset están relacionados con el hecho de que incluso cuando las conexiones de entrada son mantenidas a cero, se encuentran pequeños valores de tensión conocidas como offset. Estos valores son aditivos y por tanto afectan las lecturas de cociente en tensión en el método potenciométrico y de puente. Los valores que se pueden obtener están entre 0.1 μV y 40 μV causando errores tan altos como 0.1 °C. Este efecto depende fuertemente de la temperatura, por lo que este tipo de puentes debe operarse en recintos con buen control ambiental. Los efectos electrolíticos tienen que ver con los flujos de corriente que pueden producirse entre los alambres y algún metal cercano debido a la presencia de humedad en el ambiente, de forma similar a como ocurre con una celda electrolítica [13].

Los efectos anteriormente descritos son constantes y pueden eliminarse parcialmente cambiando la polaridad, lo cual, al promediar la señal, elimina todos los efectos relacionados con las mediciones de tensión. Este principio es el que usan los puentes DC de alto desempeño [9]. Sin embargo, este tipo de procedimientos hace que las lecturas requieran más tiempo.

Los puentes AC permiten promediar la señal como en los puentes DC, además de poder operar a frecuencias que reducen los tiempos de medición sustancialmente, en comparación con los sistemas DC. En la Figura 1-7 se puede ver un esquema general de este tipo de puentes. El principio de medición es similar al del método potenciométrico, sin embargo, la tensión a través de los resistores es comparada con un transformador y un detector de balance. El cociente entre las resistencias está relacionado con el cociente del transformador n/N a través de la ecuación (1-18)

$$\frac{R(T)}{R_s} = \frac{V_t}{V_s} = \frac{n}{N} \quad (1-18)$$

Figura 1-7: Diagrama de un puente AC [13]



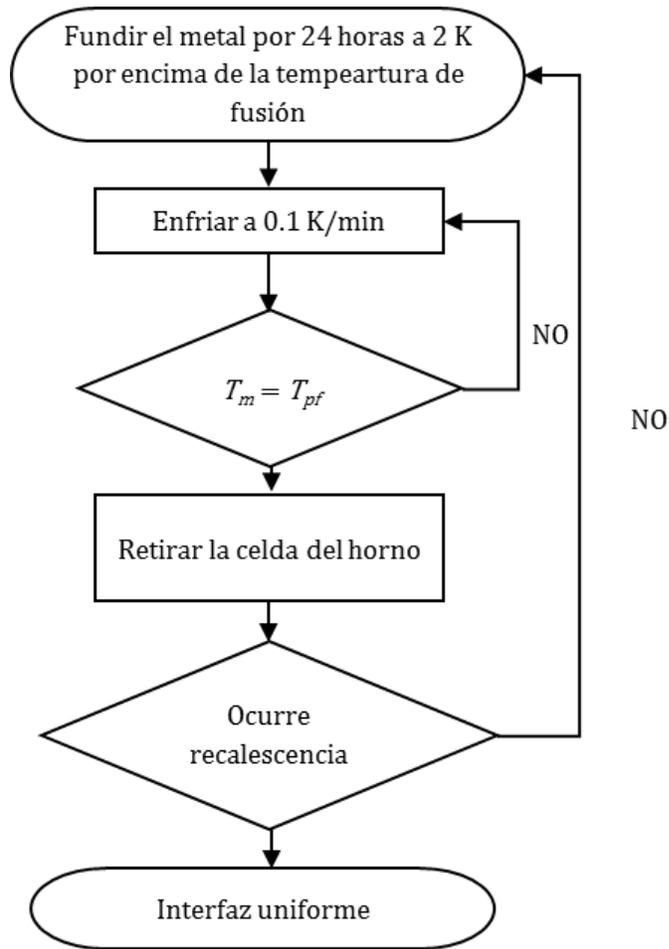
Una de las ventajas de los puentes AC es que pueden usar varias etapas de transformación, de tal forma que el cociente del transformador puede aumentarse lo suficiente para obtener lecturas en cociente de resistencia del orden de los microkelvin. Entre las desventajas de los puentes AC se encuentra que parte de la energía eléctrica conducida por los componentes eléctricos es llevada por campos eléctricos y magnéticos alrededor de los componentes. Si algún objeto externo altera estos campos, las impedancias de los componentes cambiarán. Esto implica que, para sistema de alto desempeño, es necesario eliminar la influencia de los campos eléctricos y magnéticos a través de una instalación especial. Es particularmente importante evitar motores de inducción en las cercanías, ya que se ha observado acoplamiento con el circuito de medición, generando ruido de las mediciones[24].

1.3.2 Procedimiento de medición

Idealmente, la resistencia medida por el SPRT a través del puente termométrico se asocia a la temperatura de la transición de fase, sin embargo, debido a limitaciones prácticas relacionadas con la construcción de la celda, la temperatura medida se ve afectada por los flujos de calor a través de los elementos del sistema de medición entre los que se encuentran:

- Transferencia de calor por conducción desde el medio de calentamiento a la celda de punto fijo
- Transferencia de calor por conducción desde el metal fundido hasta el elemento sensor del termómetro
- Transferencia de calor por conducción en el tallo del termómetro
- Transferencia de calor por radiación en el termo-pozo

Para reducir los efectos asociados a la transferencia de calor, se debe formar una interfaz líquido-sólido continua y uniforme alrededor del termo-pozo y que cubra la región del elemento sensor del SPRT tanto como sea posible. Esto se puede lograr siguiendo el procedimiento propuesto por McLaren y Murdock [25], [26] para el punto de solidificación del estaño, como se presentan en la Figura 1-8. Donde T_m representan la temperatura medida y T_{pf} la temperatura del punto fijo. Debido al elevado sub-enfriamiento (punto D de la Figura 1-3) que experimenta el estaño puro, es necesario retirar la celda del horno para favorecer el proceso de nucleación [14]. El proceso de recalentamiento mencionado en la Figura 1-8 consiste en un súbito aumento de temperatura debido a la solidificación del metal (calentamiento después del punto E de la Figura 1-3).

Figura 1-8: Procedimiento de realización del punto de solidificación del estaño

Otra práctica común para formar la interfaz líquido-sólido consiste en introducir en el termopozo una o dos barra frías de cuarzo o un flujo de aire o nitrógeno por dos minutos [27], sin embargo, dependiendo de la forma de la interfaz, se producen efectos relacionados con la inmersión del SPRT y segregación de las impurezas en el metal [28].

1.3.3 Modelamiento de celdas de punto fijo

Actualmente el modelamiento numérico constituye una herramienta económica y de fácil acceso que permite evaluar sistemas físicos complejos. En el caso de las celdas de punto fijo, se tienen simultáneamente fenómenos como la transferencia de calor por radiación y conducción, la transferencia de masa y el cambio de fase, lo que hace que se requieran modelos altamente elaborados para conseguir resultados confiables.

En general, se han aplicado dos tipos de formulaciones para tratar el problema del modelamiento del cambio de fase en metales. La primera se basa en la aplicación rigurosa del problema de Stefan, en el cual la condición de frontera de la interfaz líquido-sólido es móvil y la segunda que está relacionada con la formulación en términos de la entalpía y la fracción de sólido fundida [29], [30]. Entre los métodos más usados para este tipo de sistemas se encuentra el método de los elementos finitos, ya que permite incluir los efectos de la transición de fase y ofrece descripciones precisas de las curvas de solidificación [31].

En relación a la formulación basada en condiciones de frontera móviles, Pearce *et al.* [32] modelaron una celda de punto fijo de zinc, incluyendo la transferencia de masa y calor acopladas, obteniendo que el modelo predice bien la solidificación cuando el perfil de temperatura del horno es optimizado. Malik *et al.* usaron el mismo modelo, para evaluar nuevos métodos que corrijan el efecto de las impurezas en los puntos fijos [33]. Con respecto a los modelos basados en la entalpía, se han aplicado exitosamente en celdas de punto fijo para evaluar la influencia del horno a través de la formulación entalpía-porosidad [34], los efectos de inmersión [35], las pérdidas de calor por radiación a través del método de las ordenadas discretas [36], los métodos de nucleación [28], y realizaciones adiabáticas de los puntos de solidificación a través de la formulación de la capacidad calorífica aparente [37].

1.4 Celdas de punto fijo de estaño

Las celdas de punto fijo de estaño se construyen con metales con purezas de 99.999% o mayores. Los aspectos más relevantes que deben considerarse en el diseño son los materiales de la cubierta, el control de presión y la geometría del crisol. En la Tabla 1-5 se presentan las características de algunas de las celdas fabricadas por los principales institutos de metrología del mundo.

Tabla 1-5: Celdas de estaño fabricadas en principales Institutos Nacionales de Metrología

Autor	Material de la cubierta	Control de presión	Diámetro, mm	Profundidad de inmersión, mm	Incertidumbre de medición mK
NIST [38]	Borosilicato	Abierta	No reporta	180	0.40
TUBITAK [39]	Borosilicato	Abierta	40	No reporta	0.80
NIST [40]	Borosilicato	Abierta	43	180	0.24
PTB [40]	No reporta	Abierta	48	175	0.89
VNIM [40]	Cuarzo	Abierta	36	190	1.23
NML [40]	Borosilicato	Abierta	45	No reporta	0.34
BNM-INM [40]	Silica	Cerrada	34	170	1.06
SMU [40]	Cuarzo	Cerrada	48	175	1.17
NPL [40]	Borosilicato	Abierta	43	174	0.73
NRC [40]	Cuarzo	Abierta	45	215	0.75
NMi/VSL [40]	Borosilicato	Abierta	49	200	0.73
IMGC [40]	Borosilicato	Abierta	44	180	0.41
MSL [40]	Cuarzo	Abierta	43	135	1.13
NRLM [40]	Borosilicato	Abierta	57	170	0.81
KRISS [40]	Silica	Abierta	44	140	1.02
NMIJ [41]	Cuarzo	Abierta	No reporta	187-194	No reporta
INRIM [42]	Borosilicato	Abierta	No reporta	No reporta	>0.17
INMETRO [43]	Borosilicato	Abierta	No reporta	205	>0.42
TUBITAK [44]	Cuarzo	Abierta	No reporta	205	0.58

En la Tabla 1-5 se puede ver que la mayoría de celdas construidas usan materiales vítreos como el borosilicato y el cuarzo para la cubierta. El objetivo de esta cubierta es impedir que el material del crisol se contamine, evitando el contacto directo con el horno de calentamiento. Una desventaja operativa de este tipo de cubiertas es su fragilidad, por lo que se han propuesto

celdas con cubiertas en acero inoxidable, en las cuales se han obtenido resultados comparables con las celdas convencionales [45], [46].

Con respecto al control de la presión, existen dos configuraciones; abiertas y cerradas. En las celdas abiertas se controla la presión del gas de llenado en cada medición mientras que en las celdas cerradas el valor de la presión se fija en el momento de la fabricación. El gas de llenado generalmente es argón o nitrógeno, debido a su baja reactividad. Entre las ventajas de las celdas abiertas se encuentra el monitoreo en tiempo real de la presión en el cambio de fase, lo que permite hacer correcciones en la temperatura medida y la posibilidad de eliminar contaminantes gaseosos acumulados. Para las celdas selladas la principal ventaja es la simplificación del sistema de medición asociado, sin embargo, tienen la gran limitación de requerir comparaciones frecuentes con otras celdas para asegurar su integridad [14].

Con relación al diámetro, se observa que en el caso de las celdas con diámetros menores a 40 mm se obtienen incertidumbres que superan 1 mK. Este aspecto está relacionado con que la distancia entre el diámetro exterior del termo-pozo y el diámetro de la celda no es suficiente para garantizar la formación de una adecuada interfaz líquido-sólido [47].

Otro aspecto importante en el diseño es la longitud del termo-pozo. En celdas con termo-pozos muy pequeños (< 75 mm) la incertidumbre dominante es debida a la conducción térmica en el tallo del termómetro [48]. En general se recomiendan longitudes en el termo-pozo entre 130 mm y 250 mm para evitar errores de inmersión [14].

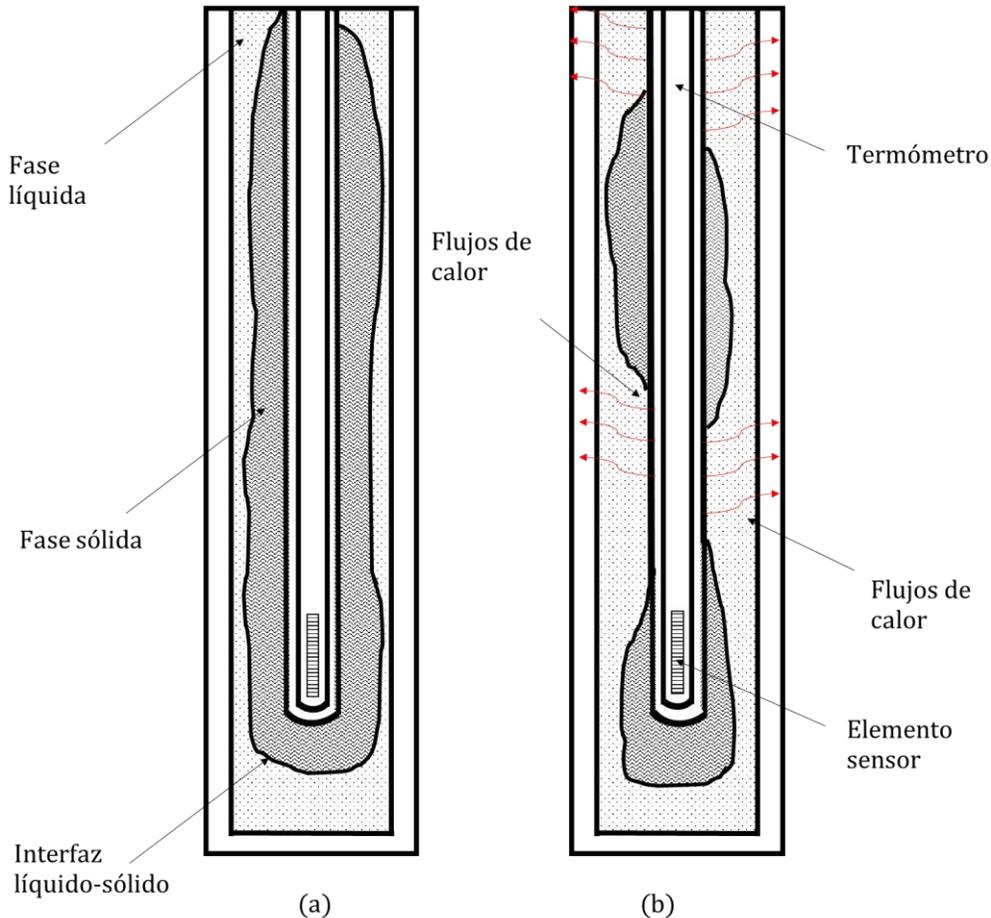
Para las celdas mencionadas en la Tabla 1-5 las incertidumbres de medición reportadas están entre 0.24 mK y 1.23 mK. La descripción de como evaluar las componentes de incertidumbre para las celdas de punto fijo de la ITS-90 se presenta en el anexo B. En general las mayores contribuciones a la incertidumbre son las debidas a las impurezas y los efectos térmicos [28].

1.5 Efectos térmicos

Como se mostró en la sección 1.3.2 al producir el equilibrio líquido-sólido, debe procurarse que la interfaz rodee tanto como sea posible el área del elemento sensor del SPRT. En la Figura 1-9(a) se puede ver como el manto sólido rodea completamente el termo-pozo, haciendo que se forme una interfaz líquido-sólido uniforme alrededor del elemento sensor del termómetro. Debido a la transferencia de calor por radiación y conducción entre la celda, el

horno y el ambiente, se pueden producir desplazamientos del manto sólido, que eventualmente conducirán a una ruptura, llegando a formar una interfaz no uniforme como se puede ver en la Figura 1-9(b). La discontinuidad de la interfaz hace que se desarrollen flujos de calor (líneas rojas en la Figura 1-9 (b)) entre el elemento sensor y el horno, afectando el *plateau* de la curva de cambio de fase y consecuentemente la incertidumbre de medición [49].

Figura 1-9: Efectos térmicos en solidificación



Este conjunto de fenómenos son conocidos como efectos térmicos y son una consecuencia de los comportamientos dinámicos y estáticos de la transferencia de calor. Los efectos dinámicos están relacionados con la capacidad calorífica del sistema de medición, incluyendo la celda, el termómetro, y su geometría, mientras que los efectos estáticos pueden asociarse con los flujos de calor generados entre el elemento sensor del termómetro y zonas más frías o más calientes de la celda [47]. Con respecto a los efectos estáticos, las principales contribuciones son la

transferencia de calor entre el elemento sensor y el horno y la transferencia de calor entre el elemento sensor y el ambiente. La influencia de estas contribuciones en la temperatura medida pueden representarse a través de la ecuación (1-19) [50]

$$T_m = T_{pf} + \mu_{horno}(T_{horno} - T_{pf}) + \mu_{amb}(T_{amb} - T_{pf}) \quad (1-19)$$

Donde T_m es la temperatura medida por el termómetro dentro de la celda, T_{pf} es la temperatura generada por la celda, μ_{horno} es el coeficiente de atenuación del horno, T_{horno} es la temperatura del horno, μ_{amb} es el coeficiente de atenuación en el ambiente y T_{amb} es la temperatura del ambiente.

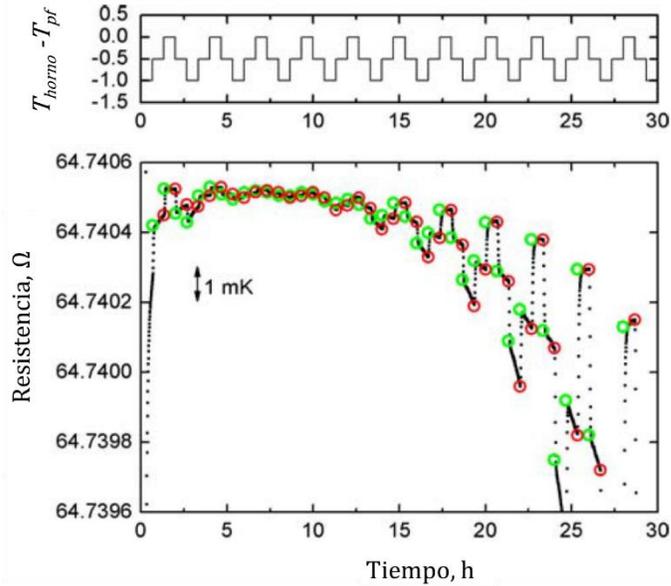
Mientras que los efectos térmicos debidos a la temperatura ambiente pueden ser reducidos usando una inmersión apropiada en el termómetro dentro de la celda, la interacción entre el horno y la celda requiere considerar el diseño del sistema de medición.

El coeficiente μ_{horno} representa la relación entre el cambio en la temperatura medida en el punto fijo y el cambio de temperatura en el horno, como se puede ver en la ecuación (1-20)

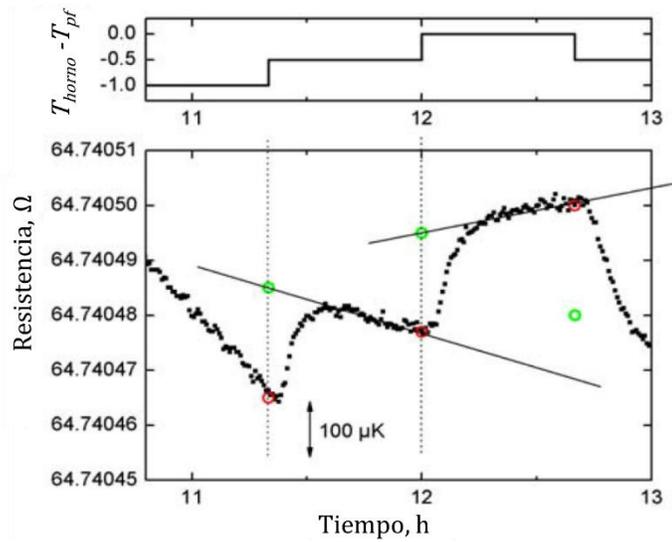
$$\mu_{horno} = \frac{\Delta T_m}{\Delta T_{horno}} \quad (1-20)$$

Si μ_{horno} es igual a 0, se da una perfecta realización del punto fijo, es decir, una ausencia total de efectos térmicos. Si μ_{horno} es igual a 1, significa la peor realización posible, es decir que los efectos térmicos dominan la medición.

El coeficiente μ_{horno} debe ser estimado experimentalmente realizando variaciones periódicas en la temperatura del horno y midiendo los efectos que se producen en la curva de cambio de fase de acuerdo a la metodología desarrollada por Fahr y Rudtsch [50]. En la Figura 1-10 se presentan los efectos en las variaciones periódicas de la temperatura del horno sobre una curva de solidificación de zinc, en la cual se presentan efectos térmicos similares a los del estaño.

Figura 1-10: Efecto de la temperatura del horno [50]

Para aplicar la ecuación (1-20) se debe determinar el gradiente de temperatura producido en la curva de cambio de fase en el mismo instante en que se dio el cambio de temperatura en el horno. Para lo anterior se requiere extrapolar los puntos de temperatura medidos de acuerdo al procedimiento presentado en la Figura 1-11, en la cual se presenta la resistencia medida con el termómetro con respecto al tiempo en la gráfica inferior y la diferencia entre la temperatura del horno y la temperatura del punto fijo en la gráfica superior. Los puntos rojos representan la temperatura medida justo en el momento cuando se cambia la temperatura del horno, de acuerdo a lo indicado en el eje $T_{horno} - T_{pf}$. Los puntos verdes son las temperaturas extrapoladas al mismo tiempo que se produjo el gradiente de temperatura en el horno. La diferencia ΔT_m en la ecuación (1-20) se calcula como la diferencia en los puntos rojos y verdes sobre la línea vertical punteada de la curva resistencia vs tiempo

Figura 1-11: Procedimiento de extrapolación para μ_{horno} [50]

2. Modelamiento de una celda de solidificación de estaño

Como se mostró en el capítulo anterior, los efectos térmicos son importantes en la realización de la ITS-90, ya que determinan la calidad de la curva de cambio de fase, afectando la incertidumbre de medición. Desde el punto de vista del diseño, los efectos térmicos constituyen uno de los principales factores y pueden evaluarse eficientemente a través de la simulación.

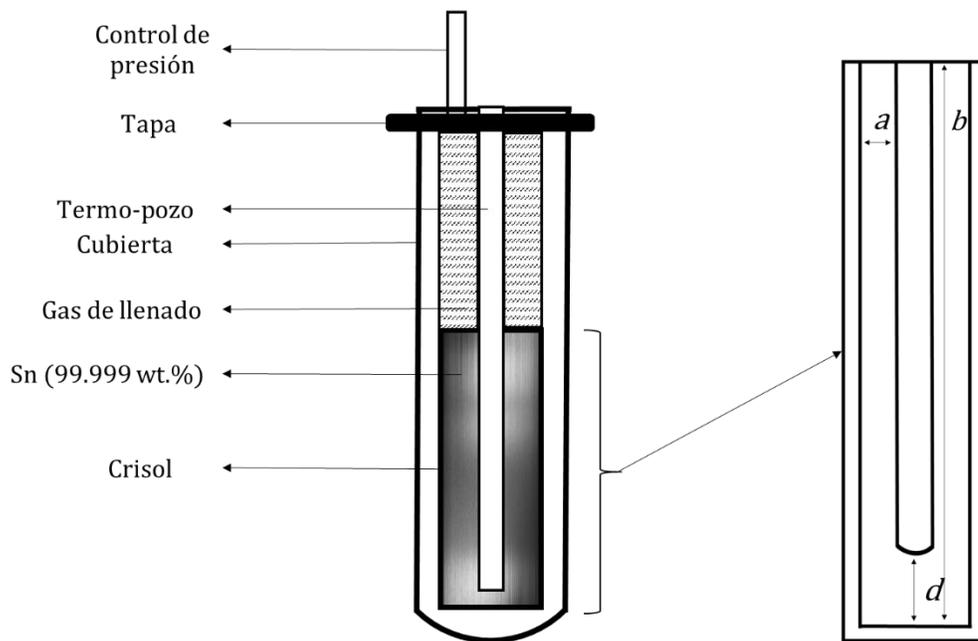
Por otro lado, la compleja estructura cristalina del estaño hace que la transición de fase al estado líquido se caracterice por un aumento considerable en la distancia interatómica, lo que implica un reordenamiento significativo de los átomos en la solidificación, generando sub-enfriamientos (ver Figura 1-3) del orden de 20 K y 30 K [51]. Este marcado sub-enfriamiento promueve los efectos térmicos en la realización del punto fijo de estaño al dificultar la iniciación en la solidificación [52] e impidiendo una distribución uniforme de las impurezas en las curvas de fusión [53].

En este capítulo se presenta un modelo matemático bidimensional que permite describir la influencia del horno sobre la solidificación en una celda de punto fijo de estaño con el objetivo de encontrar los parámetros geométricos que minimicen los efectos térmicos. El efecto acoplado del cambio de fase y la transferencia de calor por conducción y radiación en la celda y en el termómetro (haciendo énfasis en el elemento sensor), se evaluó usando el método de los elementos finitos implementado en el software FLUENT®.

2.1 Modelo matemático

Los principales componentes y la estructura de una celda de punto fijo se presentan en la Figura 2-1. La celda consiste de un lingote de estaño con una pureza de 99.999% contenido en un crisol, el cual está diseñado para favorecer la formación de una interfaz líquido-sólido alrededor del termo-pozo, donde un sensor de temperatura puede introducirse. El crisol y el termo-pozo están ubicados dentro de una cubierta sellada en la parte superior para asegurar presión constante dentro de la celda. En la parte derecha de la Figura 2-1 se muestran los parámetros geométricos usados en el diseño del crisol. El parámetro a corresponde a la distancia anular entre las paredes del crisol, b es la longitud del material de alta pureza contenido en el crisol y d es la distancia entre el fondo del termo-pozo y el fondo del crisol.

Figura 2-1: Esquema de una celda de punto fijo



El volumen de control del sistema, considerando un modelo en dos dimensiones con simetría axial, está compuesto de nueve secciones como se puede ver en la Figura 2-2. El material del crisol fue modelado como grafito de alta pureza mientras que la parte exterior del termo-pozo y la cubierta como acero inoxidable 303. El termómetro fue modelado como un sistema compuesto de una cubierta y un elemento sensor con una longitud de 35 mm hechos de inconel y platino respectivamente [22]. El gas de llenado de la celda, así como el gas de llenado del termómetro fue modelado como argón de una pureza de 99.9999 wt. %. Las propiedades

termo-físicas de los materiales usados se presentan en la Tabla 2-1. El calor latente de solidificación para el estaño fue tomado como 7029 J/mol [54].

Figura 2-2: Volumen de control

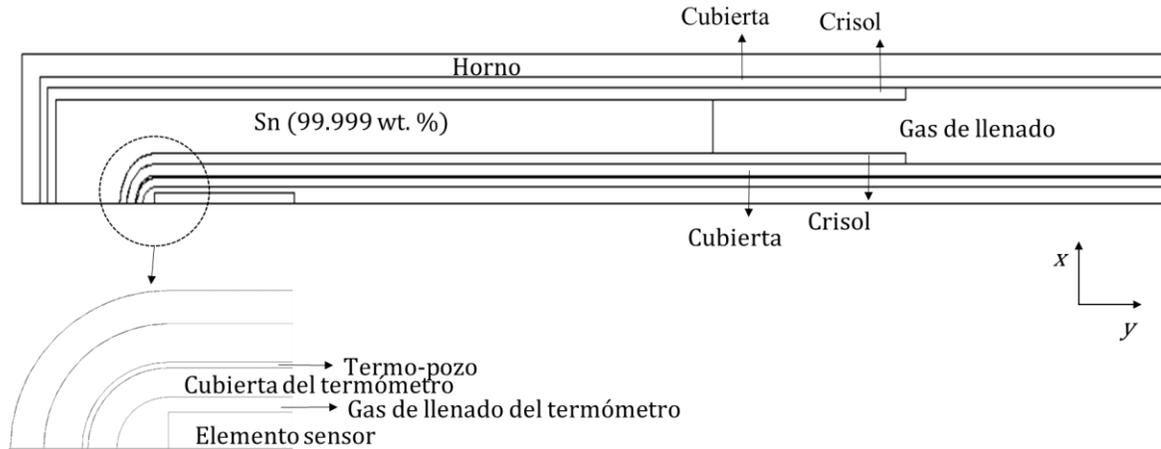


Tabla 2-1: Propiedades termo-físicas de los materiales usados.

Material	Densidad kg/m ³	Conductividad térmica W/m-K	Calor especifico J/K- kg	Emisividad
Estaño - sólido	7400 [54]	54.2[55]	258.7 [54]	----
Estaño líquido -	6992 [54]	29.3 [55]	240.1 [54]	----
Grafito	2260 [56]	600 [57]	1229.4 [58]	0.9 [56]
Acero inoxidable - 303	8000 [59]	18.0 [59] ¹	500 [59]	0.745 [60]
Platino	21450 [61]	72.3 [55]	138.6 [62]	----
Inconel	8420 [63]	18.8 [55]	460 [63]	----

¹ Interpolado linealmente

El balance de energía en estado transitorio sobre el volumen de control se puede expresar como:

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) - \nabla \cdot q_R \quad (2-1)$$

Donde ρ es la densidad, H es la entalpía, k es la conductividad térmica, T es la temperatura y q_R es el flujo de calor radiativo. La ecuación (2-1) se resuelve en cada una de las secciones presentadas en la Figura 2-2. Batagelj mostró que la transferencia de calor por convección puede considerarse despreciable en la realización de los puntos de solidificación de la ITS-90 debido a la estructura de los SPRT y la disposición geométrica de las celdas [64].

La entalpía en la ecuación (2-1) puede calcularse a partir de la ecuación (2-2).

$$H = h + \Delta H \quad (2-2)$$

Donde el término h representa la contribución debida al calor sensible y ΔH la contribución debida al calor latente. Esta última está asociada con la sección de la Figura 2-2 que contiene el estaño de alta pureza y es calculada usando el método entalpía-porosidad propuesto por Brent *et al.* [65]. En este método, la región que experimenta el cambio de fase es modelada como un medio pseudo-poroso, donde la porosidad β relaciona ΔH con el calor latente del material L a través de la siguiente ecuación.

$$\Delta H = \beta L \quad (2-3)$$

La porosidad, también conocida como la fracción líquida, puede ser expresada como una función lineal de la temperatura de acuerdo a la ecuación (2-4).

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta = 0 \rightarrow T < T_s \\ \beta = 1 \rightarrow T > T_l \\ \beta = \frac{T - T_s}{T_l - T_s} \rightarrow T_s < T < T_l \end{array} \right. \quad (2-4)$$

Donde T_s es la temperatura cuando todo el material esta sólido y T_f es la temperatura cuando todo el material está fundido. El termino radiativo en la ecuación (2-1) es aplicado a las secciones que contienen fluidos y es estimado asumiendo un medio gris, difuso y no participante. En este caso el flujo de calor por radiación puede ser calculado usando la ecuación (2-5).

$$q_R = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} (\sigma T^4 - J) \quad (2-5)$$

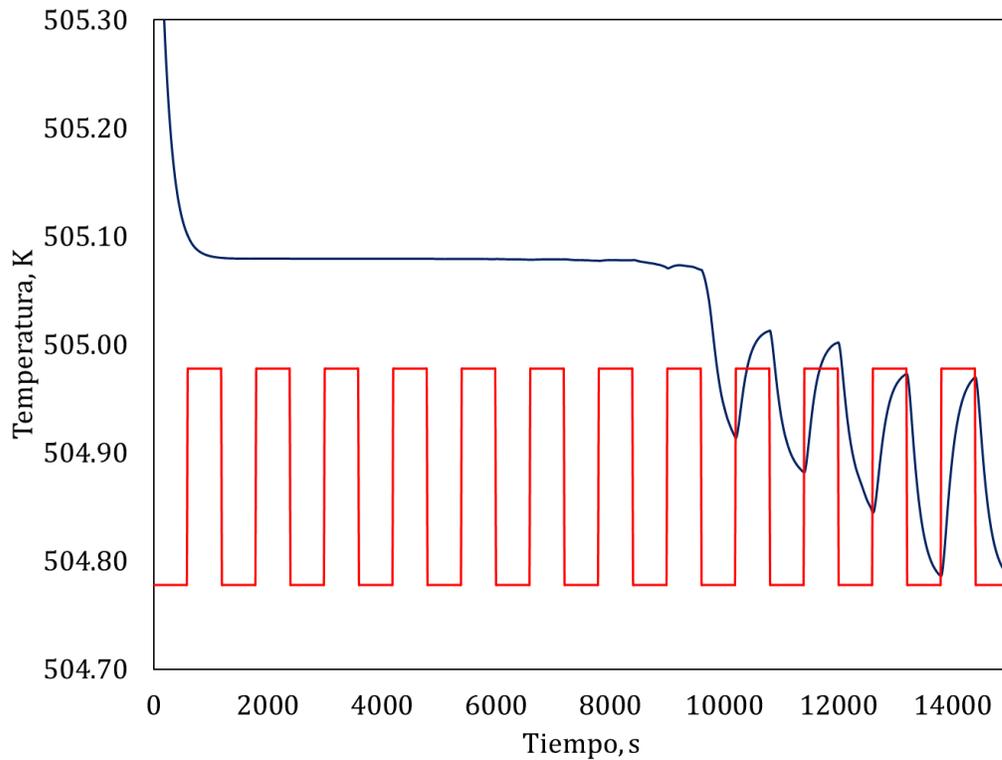
En la ecuación (2-5) ε es la emisividad, σ es la constante de Steffan-Boltzman y J es el flujo total de calor que sale de la superficie, generalmente conocido como radiosidad. La radiosidad es calculada a partir de los factores de forma F_j a cada superficie i , de acuerdo con la ecuación (2-6).

$$J_i = \varepsilon \sigma T^4 + (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^N J_j F_{i-j} \quad (2-6)$$

2.2 Efectos térmicos en la celda de estaño

Como se mencionó en la sección 1.5, los efectos térmicos son importantes en el diseño de celdas de punto fijo, especialmente en celdas pequeñas para la realización del punto de solidificación del estaño. Con el fin de calcular el coeficiente de atenuación en el horno μ_{horno} (a partir de los resultados del modelo matemático) y los parámetros geométricos que minimizan los efectos térmicos, se impusieron condiciones de frontera con variaciones temporales como se muestra en la Figura 2-3.

Figura 2-3: Condiciones de frontera sobre la cubierta de la celda (rojo). Curva de solidificación del estaño (azul).



2.3 Resultados

Las ecuaciones (2-1) a (2-6) fueron resueltas para las diferentes configuraciones de los parámetros geométricos a , b y d presentadas en la Tabla 2-2 para las condiciones de frontera de la Figura 2-3 usando el método de los elementos finitos implementado a través del software FLUENT®.

Tabla 2-2: Parámetros geométricos.

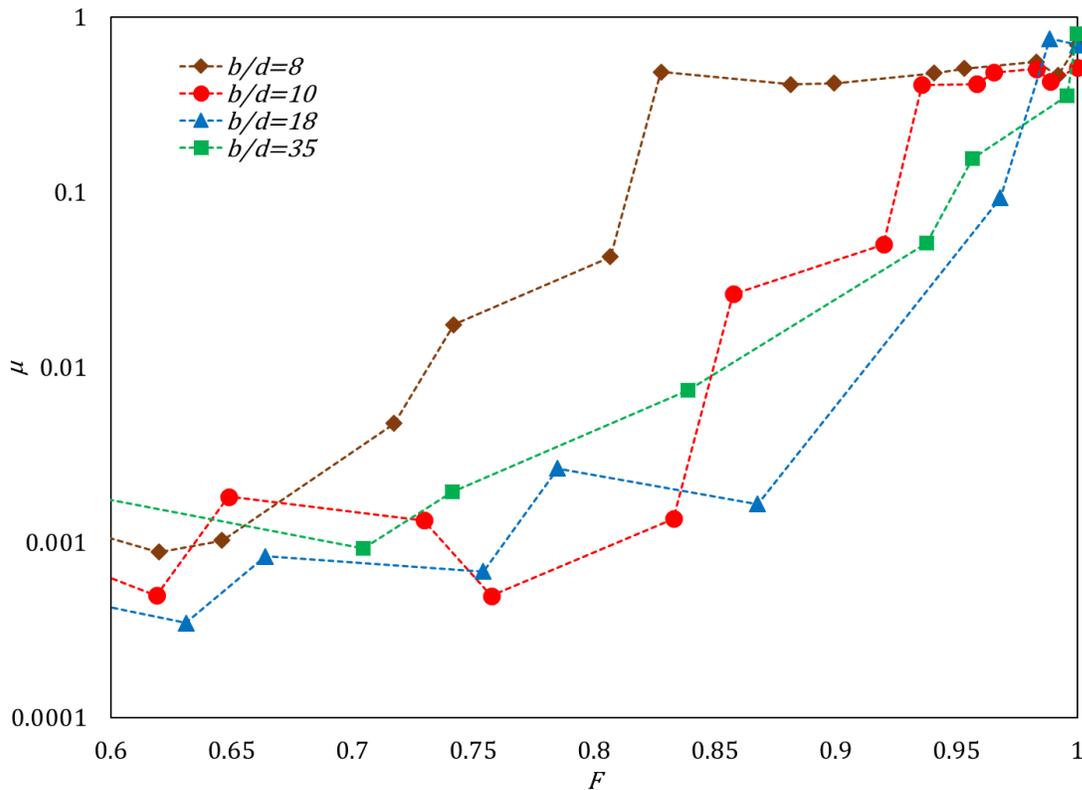
Área ocupada por Sn, mm ²	b/d	b/a	d/a
1692.4	10.2	17.5	1.7
1691.4	18.1	18.1	1.0
1691.9	8.0	17.1	2.1
1693.0	34.8	18.6	0.5
1692.0	16.2	44.0	2.7

Área ocupada por Sn, mm ²	b/d	b/a	d/a
1692.0	13.7	31.4	2.3
1692.5	12.0	24.0	2.0
1692.6	3.9	20.5	5.3
1691.5	2.7	23.4	8.7
1692.7	5.0	19.3	3.9

Las diferentes combinaciones de los parámetros a , b y d fueron escogidas teniendo en cuenta las configuraciones geométricas habituales de los hornos de calentamiento y los SPRTs así como la restricción de producir aproximadamente la misma cantidad de estaño dentro del crisol, de acuerdo al área ocupada por el estaño (primera columna de la Tabla 2-2). El área ocupada se refiere a la cantidad del estaño contenido en la celda considerando el modelo en dos dimensiones

Las figuras 2-4, 2-6 y 2-7 presentan el coeficiente de atenuación del horno μ_{horno} calculado en la simulación para diferentes geometrías en el final del *plateau*, es decir, fracciones de sólido F cercanas a 1. Como menciona Krizmanic [34] el modelo puede producir errores del orden de 0.1 mK en la posición relativa del *plateau*, sin embargo, los resultados de la simulación son útiles para analizar tendencias. Es importante aclarar que el modelo solo representa los efectos macroscópicos y no considera los efectos microscópicos relacionados con el crecimiento y formación de cristales, los cuales son importantes en el análisis de las técnicas de iniciación [66].

Figura 2-4: Coeficiente de atenuación del horno en función de F para diferentes relaciones b/d con a constante.



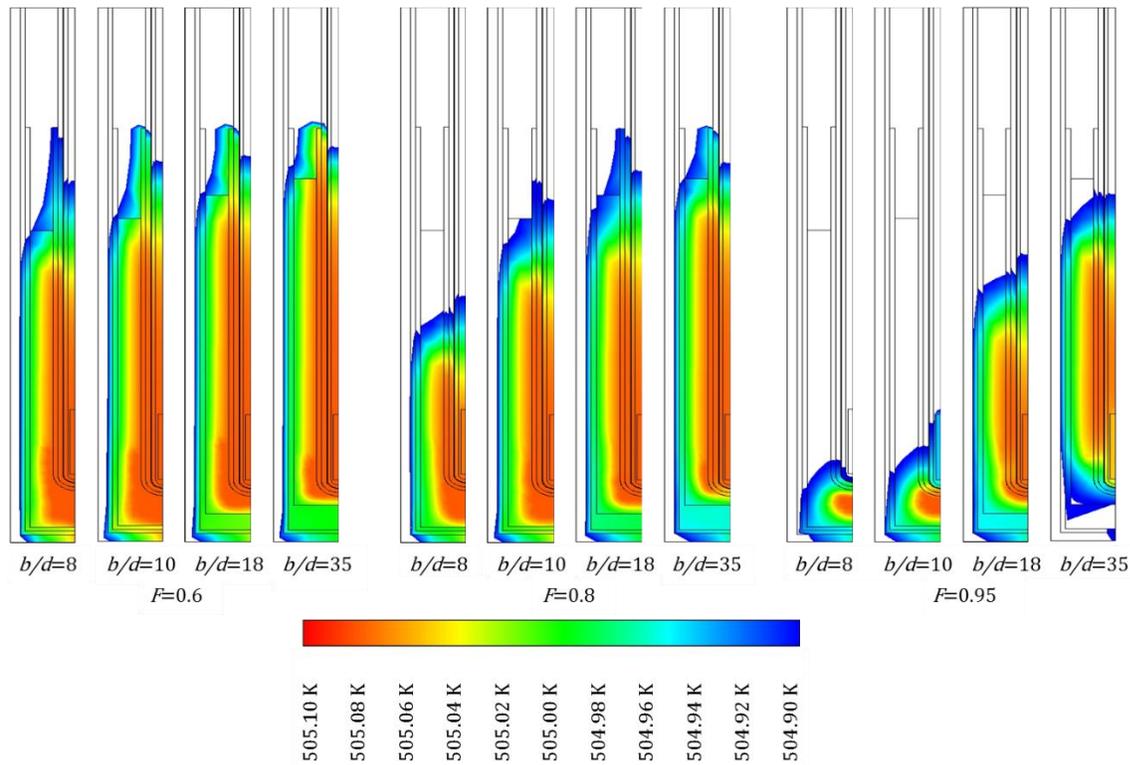
La Figura 2-4 muestra la variación del coeficiente de atenuación del horno con respecto a la fracción de sólido F en el final del *plateau* para diferentes relaciones b/d manteniendo a constante. Todos los valores de μ_{horno} presentan una tendencia creciente cuando $b/d=8$ y $b/d=10$, formando una región plana en $F=0.82$ y $F=0.95$, respectivamente. Cuando $b/d=8$, μ_{horno} es más grande con respecto a las otras relaciones b/d desde $F=0.7$. Cuando $b/d=10$, μ_{horno} es más grande que las relaciones b/d entre 18 y 35 desde $F=0.85$. Las relaciones b/d entre 10 y 35 presentan resultados similares desde $F=0.93$.

Las regiones planas en la Figura 2-4 indican que los cambios de temperatura en el horno afectan la medición de temperatura en la celda a una tasa constante, lo que implica que los efectos térmicos dominan el proceso. Teniendo en cuenta lo anterior, los efectos térmicos comienzan a ser significativos a valores más bajos de F cuando la relación b/d desciende entre 8 y 10. Sin embargo, entre 18 y 35, los efectos térmicos son ligeramente mayores para las relaciones b/d más altas. Esto indica que existe un valor óptimo de la relación b/d que minimiza el coeficiente de atenuación del horno.

El marcado efecto de la relación b/d en la realización del punto fijo está relacionado con el flujo de calor a través del elemento sensor del termómetro. En celdas pequeñas con excesivo volumen de estaño debajo del termo-pozo y un volumen pequeño en el área alrededor del termómetro, es decir relaciones b/d bajas, la interfaz líquido-sólido desarrollada a lo largo del termo-pozo no es suficiente para garantizar una distribución de temperatura uniforme en el elemento sensor.

La Figura 2-5 muestra los perfiles de temperatura a lo largo del elemento sensor del termómetro en la celda de punto fijo para las relaciones b/d de la Figura 2-4 y fracciones de sólido F de 0.6, 0.8 y 0.95. En la Figura 2-5 la zona isoterma en tono naranja está a 505.078 K y corresponde a la interfaz líquido-sólido del estaño. Cuando $F=0.6$, se desarrolla una zona isoterma extensa que rodea completamente el elemento sensor para todas las configuraciones geométricas evaluadas. En este instante los gradientes de temperatura entre el elemento sensor y el horno son bajos, indicando que los efectos térmicos provenientes del horno son despreciables. A medida que la celda se va solidificando (aumento de F), la zona isoterma se va reduciendo. Cuando $F=0.8$ y la relación b/d es baja, la interfaz líquido-sólido se concentra en el fondo del crisol, dejando descubierta la parte superior del elemento sensor, lo cual incrementa los efectos térmicos. A medida que la relación b/d aumenta, la zona isoterma se concentra en zonas superiores de la celda. Hacia el final del *plateau* ($F=0.95$), el comportamiento anteriormente descrito es más evidente. Cuando $b/d=8$ y $b/d=10$, la interfaz líquido-sólido se ha concentrado exclusivamente debajo del termo-pozo, haciendo que el elemento sensor ya no esté contenido en la zona isoterma. Cuando $b/d=35$, la interfaz líquido-sólido se ha concentrado en la parte superior del elemento sensor, haciendo que la parte inferior quede expuesta a los efectos térmicos de horno. Cuando $b/d=18$ y $F=0.95$ la zona isoterma es más pequeña que cuando $b/d=35$, sin embargo, la interfaz líquido-sólido está mejor distribuida alrededor del elemento sensor, lo cual explica el comportamiento del coeficiente de atenuación cuando F es cercano a 1.

Figura 2-5: Perfiles de temperatura para diferentes relaciones b/d

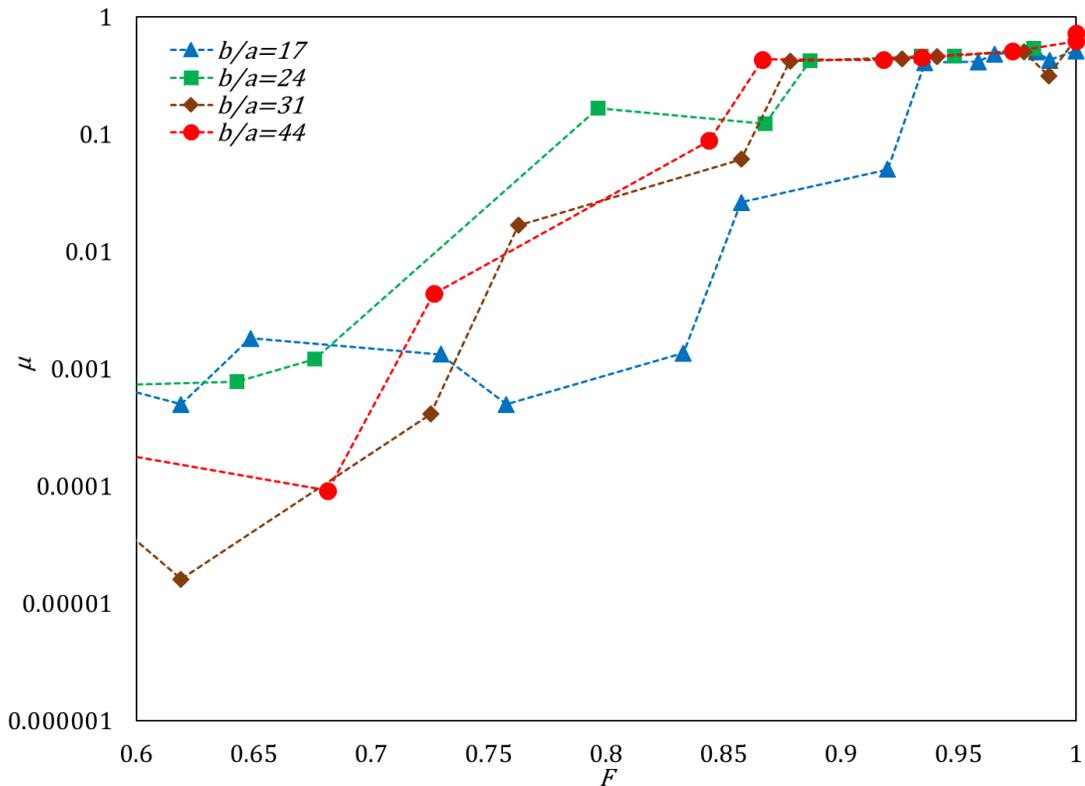


Es importante mencionar que el modelo asume una temperatura constante a lo largo de la dirección y del horno (ver Figura 2-2). Cuando $b/d=35$ y $F=0.95$, temperaturas mayores en el fondo del horno modificarán la distribución de temperatura en la celda, haciendo que la interfaz líquido-sólido se ubique más cerca del elemento sensor. Como lo menciona Pearce *et al.* [32] existe una distribución óptima de temperatura en la dirección axial del horno que minimiza los efectos térmicos, lo que significa que la relación b/d apropiada dependerá del perfil vertical de temperatura en el horno.

La Figura 2-6 muestra la variación en el coeficiente de atenuación con la fracción de sólido F en el final del *plateau* para diferentes relaciones b/a , manteniendo d constante. De forma similar a lo observado en la Figura 2-4, los efectos térmicos se vuelven dominantes a valores más bajos de F cuando la relación b/a aumenta. Esto muestra que incluso a valores altos de b , el efecto de la distancia anular a es relevante para una adecuada realización del punto fijo, puesto que a distancias anulares bajas, no existe suficiente espacio para la formación de una

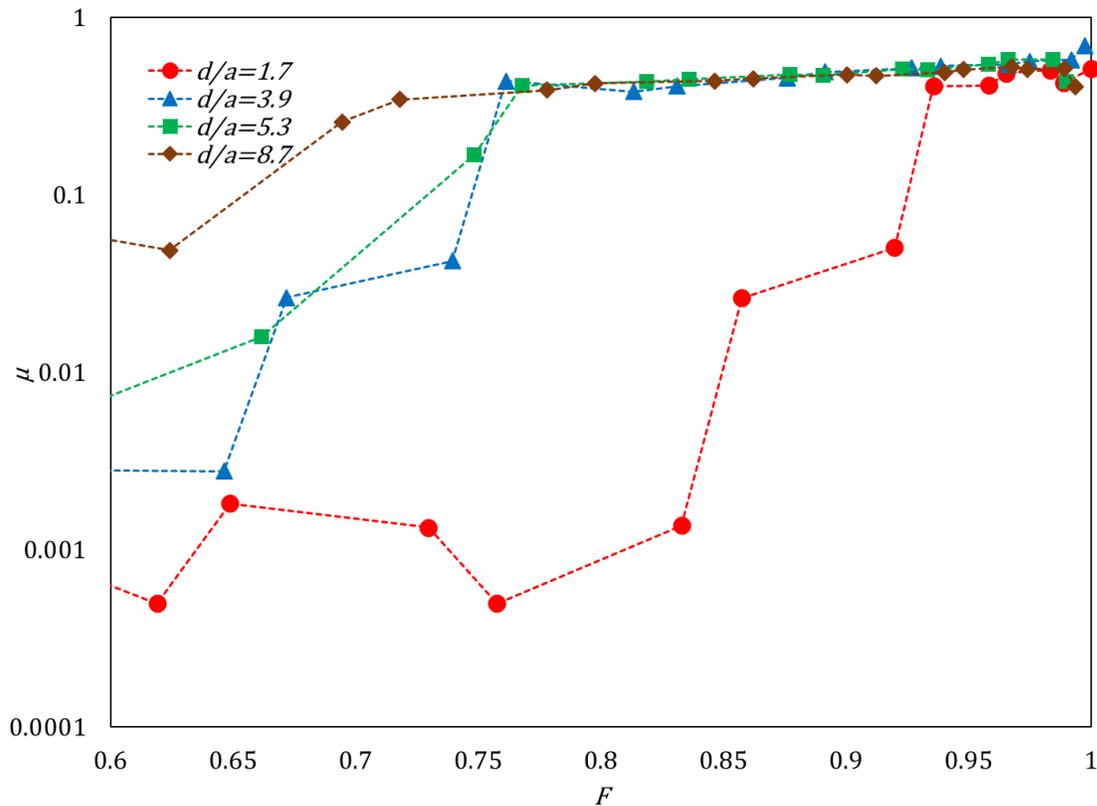
interfaz adecuada, lo cual promueve el desarrollo de puentes térmicos entre el horno y el elemento sensor del termómetro como menciona Fahr *et al.* [47].

Figura 2-6: Coeficiente de atenuación del horno en función de F para diferentes relaciones b/a con d constante.



La Figura 2-7 muestra la variación en el coeficiente de atenuación con la fracción de sólido F en el final del *plateau* para diferentes relaciones d/a manteniendo b constante. Nuevamente, bajas distancias anulares evitan la formación de una interfaz adecuada como se explicó previamente. Cuando $d/a=8.7$, los efectos térmicos dominan la realización, incluso para fracciones de sólido tan bajas como 0.6. Consecuentemente, a valores bajos de la relación d/a los efectos térmicos se vuelven menos importantes como en el caso cuando $d/a=1.7$.

Figura 2-7: Coeficiente de atenuación del horno en función de F para diferentes relaciones d/a con b constante.



Como se observa en las figuras 2-4, 2-6 y 2-7, especialmente cuando $F > 0.8$, se obtienen menores coeficientes de atenuación, es decir menores efectos térmicos, a una relación b/d óptima y cuando las relaciones b/a y d/a son bajas. Esto significa que el diseño de una celda de punto fijo de estaño deber tener una distancia anular máxima, manteniendo una relación b/d lo suficientemente alta como para asegurar una interfaz líquido-sólido uniforme alrededor del elemento sensor del termómetro, considerando el perfil de temperatura vertical del horno.

2.4 Conclusiones

Se modelaron los efectos térmicos debidos a la interacción horno-celda para evaluar diferentes diseños geométricos del crisol en un sistema de medición para la realización del punto de solidificación del estaño. El modelo consideró los efectos de la conducción, radiación y cambio de fase en estado transitorio durante el proceso de solidificación.

Se encontró que la distancia anular entre las paredes del crisol y el termo-pozo debe ser tan grande como sea posible, de tal forma que se garantice una adecuada formación de la interfaz líquido-sólido que evite la generación de puentes térmicos entre el horno y el elemento sensor del termómetro. La longitud de la celda y el termo-pozo debe establecerse de acuerdo con el perfil vertical del horno, puesto que la forma y posición de la interfaz líquido-sólido depende del perfil de temperatura desarrollado dentro de la celda.

3. Diseño y construcción de la celda

Una vez se han definido los criterios para determinar los parámetros geométricos del crisol que permiten minimizar los efectos térmicos en la reproducción del punto de solidificación del estaño a través del modelamiento numérico, deben tenerse en cuenta las consideraciones prácticas del sistema de medición para realizar el diseño y construcción de la celda.

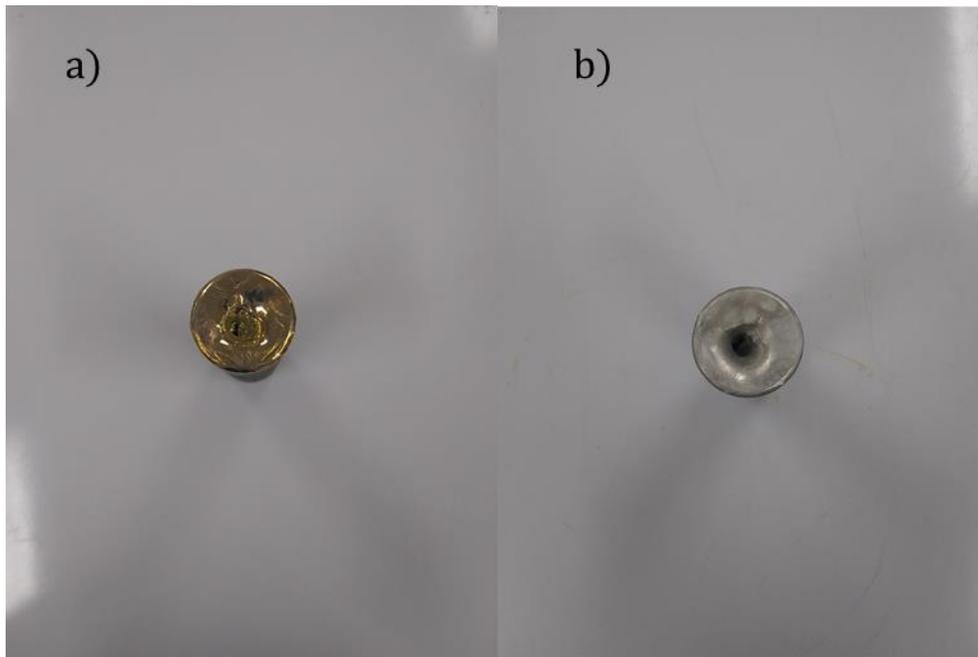
Entre los aspectos más importantes del sistema de medición se tienen la longitud mínima de inmersión del SPRT y la disposición de los calentadores del horno. Con respecto a la celda, como se mencionó en la sección 1.4, junto con los efectos térmicos, la incertidumbre debida a las impurezas generalmente representan las contribuciones más grandes, por lo que es fundamental que la manipulación de los elementos de la celda se realice siguiendo procedimientos de limpieza y llenado rigurosos para evitar contaminación [67]. En este capítulo se presenta el diseño y procedimiento de construcción de la celda de solidificación de estaño.

3.1 Materiales

Los elementos que componen la celda se presentaron en la Figura 2-1. El lingote de estaño de alta pureza fue donado por el Instituto Nacional de Metrología Alemán (PTB). A pesar de que la muestra permaneció almacenada herméticamente en una bolsa plástica, se observó un tono amarillo en la superficie del estaño, lo que indica la presencia de óxidos.

Estas impurezas superficiales fueron retiradas a través de un proceso de limpieza con una solución de ácido nítrico sub-destilado al 68.8% y un posterior tratamiento con agua desionizada en ultrasónido a 40 °C por 4 horas como sugiere Steur y Demetteis [42]. En la Figura 3-1 se puede ver la apariencia del estaño antes y después del proceso de limpieza.

Figura 3-1: Efecto de la limpieza del estaño, a) Antes de limpiado y b) Después de limpiado.



Una vez purificada la muestra, fue analizada a través de espectroscopia de plasma inductivo ICP-OES en el Instituto Nacional de Metrología de Colombia (INM). La Tabla 3-1 muestra los resultados:

Tabla 3-1: Análisis del lingote de estaño.

Parámetro	Concentración, $\mu\text{g}/\text{kg}$
Ag109	<0.02
Al27	104.57
B10	4.16
Ba137	2.80
Bi209	<0.02
Cd113	0.60
Co59	0.88
Cr52	1.87

Parámetro	Concentración, µg/kg
Cu63	1.35
In115	42.99
Ga69	<0.02
Li7	<0.02
Mg24	101.92
Mn55	1.05
Na23	653.44
Ni60	5.43
Pb207	1.24
Sr88	1.89
Tl205	<0.02
Zn64	20.86

El crisol fue fabricado con grafito de alta pureza, limpiado como en el caso anterior con ácido nítrico sub-destilado y con agua en ultrasonido a 40 °C por cuatro horas. Después de este proceso de limpieza, el grafito fue sometido a un proceso a alta temperatura para eliminar residuos de compuestos volátiles a 650 °C por 4 horas [44].

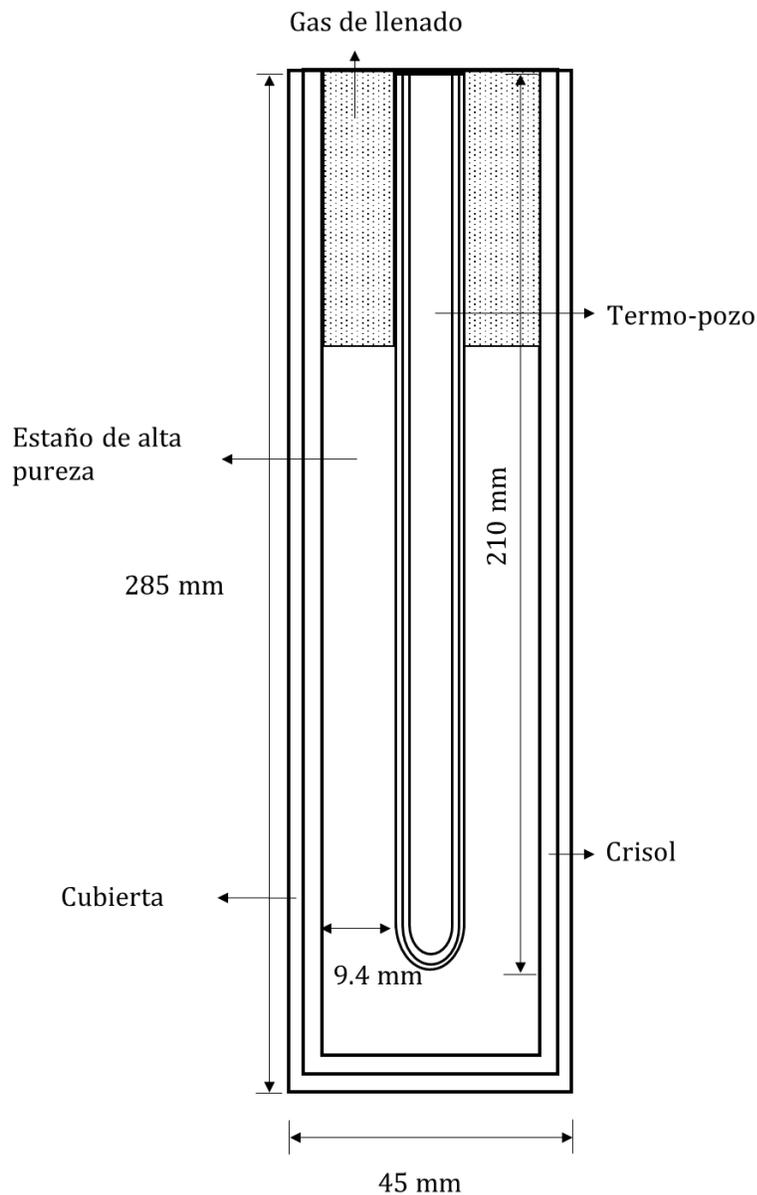
La cubierta y la parte exterior del termo-pozo fueron fabricados en acero inoxidable, en lugar de cuarzo como en las celdas habituales, para evitar los riesgos asociados a la fragilidad de este último. Como se mostró en el capítulo 2 el uso de acero inoxidable no impactó el desempeño de la celda.

La cubierta y la parte exterior del termo-pozo fueron limpiadas con acetona para retirar impurezas oleosas provenientes del proceso de manufactura. Nuevamente las partes fueron tratadas con ácido nítrico y ultrasonido.

3.2 Diseño

Los parámetros geométricos del crisol fueron seleccionados para minimizar los efectos térmicos debidos a la interacción con el horno. La Figura 3-2 muestra el diseño de la celda. Como se mostró en el capítulo anterior, los efectos térmicos se reducen cuando la distancia entre el termo-pozo y el crisol es máxima. Considerando que el diámetro de la cavidad de calentamiento del horno disponible es de 45 mm y el espesor mínimo alcanzable para la cubierta y el crisol, la distancia entre el termo-pozo y el crisol fue escogida como 9.4 mm.

Figura 3-2: Diseño de la celda



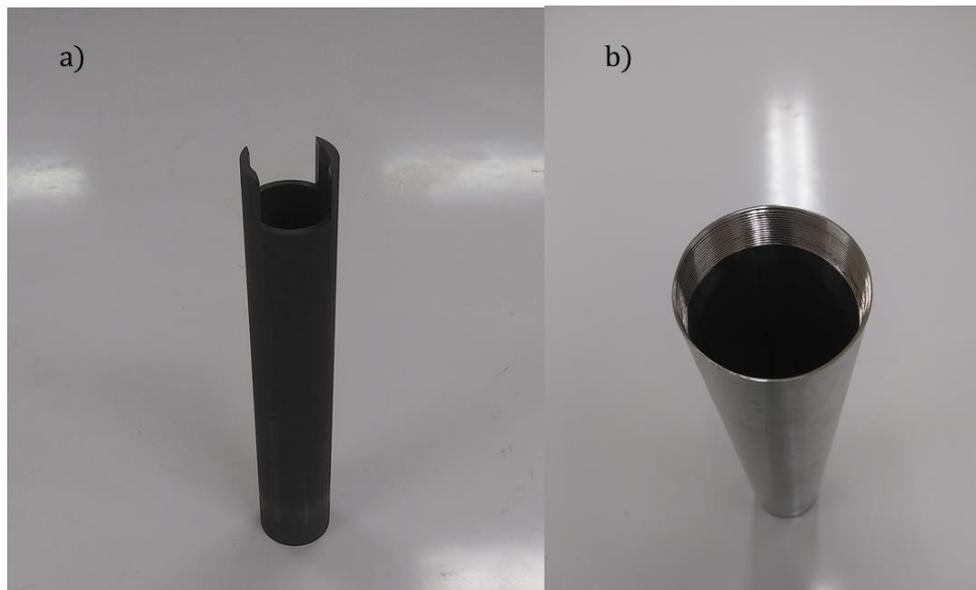
En el capítulo anterior también se encontró que la influencia de la longitud del termo-pozo sobre los efectos térmicos depende del perfil de temperatura en la dirección vertical del horno además de los requerimientos de inmersión del termómetro. Como señala Pearce *et al.* [32], existe un perfil óptimo de temperatura, que no es necesariamente el más uniforme, para la realización de las curvas de solidificación, como se mostrará experimentalmente en la sección 4.1.2. Considerando que los SPRT de tallo largo requieren inmersiones mínimas cercanas a 200 mm [7], la longitud del termo-pozo se escogió como 210 mm. La longitud de la cubierta fue de 285 mm considerando que el horno tiene tres calentadores ubicados en el fondo, centro y parte superior de la cavidad de calentamiento del horno, de tal forma que se pueda modificar el perfil de temperatura del horno en la dirección axial.

3.3 Construcción

3.3.1 Fabricación de los elementos de la celda

La cubierta y el crisol contruidos de acuerdo a las dimensiones mencionadas en la sección anterior se presentan en la Figura 3-3. Obsérvese que en la parte superior del crisol se incluyeron dos pestañas que permiten extraer el crisol de la cubierta con facilidad y permiten que se instale un soporte móvil para el termo-pozo como se verá en la sección 3.3.2.

Figura 3-3: (a) Crisol (b) Cubierta



Para facilitar el proceso de evacuar gases indeseables que contaminen la celda y el proceso de llenado, la tapa de la celda fue fabricada con tres orificios como se puede ver en la Figura 3-4. El orificio del centro se usa para soportar la parte exterior del termo-pozo, la cual puede ser retirada de tal forma que se pueda reemplazar con una barra de cuarzo para el proceso de llenado, como se verá en la siguiente sección. Los otros orificios se usan para que fluya continuamente gas inerte a través de la celda cuando se requiera hacer purgas.

Figura 3-4: Tapa de la celda de punto de fijo.



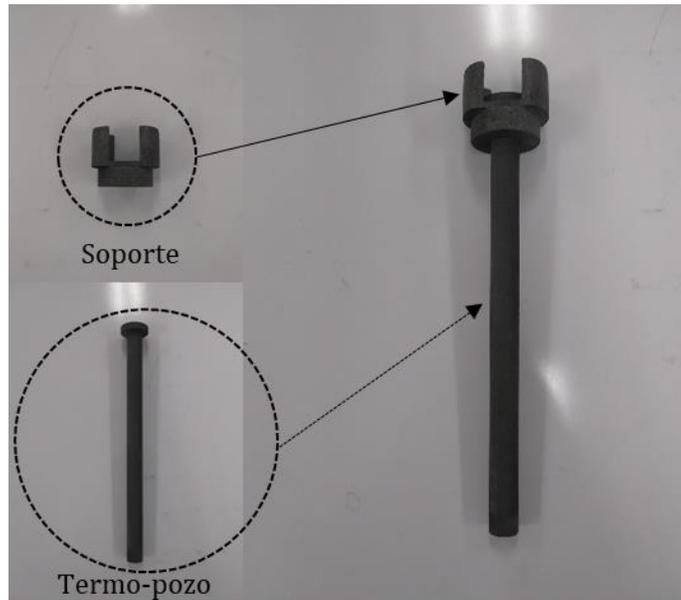
3.3.2 Llenado de la celda

En general existen dos métodos de llenado para las celdas de punto fijo dependiendo de la forma en la que se encuentre el metal de alta pureza. Si el material está en forma de pellets, el termo-pozo se fija en la celda y el material se va adicionando en porciones, realizando fusiones sucesivas hasta llenar la celda. Debido a que en la mayoría de los metales se pueden formar óxidos en la superficie, incluso bajo condiciones ambientales [68], el área superficial adicional de los pellets favorece la oxidación. Adicionalmente, la celda debe abrirse en cada ciclo de fusión y adición de material, lo que aumenta la probabilidad de contaminación [67].

Cuando el material está en forma de lingote o barras, el llenado de la celda se realiza introduciendo todo el material dentro del crisol y empujando el termo-pozo en el metal fundido hasta la profundidad requerida [67], [69], [70]. Este método tiene la ventaja de reducir la probabilidad de contaminación debida al ambiente al requerir una sola fusión del metal.

Considerando lo anterior, el estaño se introdujo en el crisol en forma de lingote, una vez que las piezas de la celda fueron ensambladas. La siguiente etapa consistió en insertar el termo-pozo en el centro del crisol. Para asegurar que el termo-pozo se ubique exactamente en la mitad del crisol y que al empujarlo no toque el fondo del mismo, se fabricó un soporte como el que se ve en la Figura 3-5:

Figura 3-5: Soporte para el termo-pozo



Posteriormente, el termo-pozo se ubicó justo en la parte superior del estaño. Para mantener todas las partes que tienen contacto con el estaño en una atmósfera inerte, se instaló un espaciador (fabricado en teflón) entre la cubierta de la celda y la tapa, como se ve en la Figura 3-6

Figura 3-6: Espaciador para proceso de llenado

Para realizar la fusión e introducir el termo-pozo en el estaño, se fijó la temperatura del horno en 237 °C a una tasa de calentamiento de 0.5 °C/min. Debido a que la formación de SnO₂ se produce a 200 °C [71], se hizo fluir nitrógeno de 99.999 wt. % de pureza continuamente durante el calentamiento para evacuar el oxígeno. Después de 5 horas el estaño estaba completamente fundido y se procedió a insertar el termo-pozo en la celda empujando con una barra de cuarzo a través del orificio central de la tapa, ver Figura3-7.

Figura 3-7: Inserción de termo-pozo

Finalmente, la celda fue llevada a temperatura ambiente, siempre con nitrógeno fluyendo, el espaciador fue removido y la tapa puesta en la posición apropiada.

3.4 Conclusiones

Se diseñó y construyó una celda para la reproducción del punto de solidificación de estaño que permite la calibración de termómetros de acuerdo a la ITS-90. Los principales parámetros considerados fueron la reducción de los efectos térmicos debidos a la interacción horno-celda y la disminución de la influencia debida a las impurezas.

4. Implementación y validación del método de puntos fijos

El método de calibración de termómetros por puntos fijos consiste en la asignación de la temperatura definida por los cambios de fase de la ITS-90, a través de las celdas, a la resistencia medida por un SPRT. Para que un laboratorio demuestre que es competente en la aplicación de un método de calibración, debe cumplir los requisitos de la norma ISO/IEC 17025 [72], entre los que destaca la validación.

En general, esta validación puede llevarse a cabo través de la comparación con métodos estandarizados, métodos de referencia, patrones internacionales, materiales de referencia certificados y comparaciones inter-laboratorio [73]. En el caso del método de puntos fijos, las celdas deben ser periódicamente comparadas con celdas de referencia de tal forma que puedan mantenerse como patrones de calibración [74]. A partir de estas mediciones se puede determinar la variabilidad a corto y largo plazo, la cual es una de las componentes en la incertidumbre de medición.

En este capítulo se presenta la implementación del método de calibración de puntos fijos y se evalúa la incertidumbre de medición incluyendo los efectos de la celda construida considerando la variabilidad a largo y corto plazo. Finalmente se valida el método de calibración comparando los resultados con una celda de referencia calibrada en el Instituto Alemán de Metrología (PTB).

4.1 Implementación del sistema de medición

El sistema de medición se implementó en el Laboratorio de Temperatura y Humedad del Instituto nacional de Metrología de Colombia (INM). Este laboratorio es el encargado de

asegurar la trazabilidad de las mediciones de temperatura al Sistema Internacional (SI) en el país.

4.1.1 Equipos

Como se mencionó en la sección 1.3.1 el sistema de medición está compuesto por un puente de resistencias, SPRT, horno y celda. Para la implementación del método también se requiere una celda de punto triple de agua de tal forma que se pueda determinar W a partir de la ecuación (1-9) y las ecuaciones de desviación de la Tabla 1-2.

- **Puente de resistencias**

El medidor de resistencias usado fue un puente termométrico marca ASL modelo F700 que tiene una incertidumbre declarada por el fabricante de 0.25 mK ($\kappa=2$) [75]. Debido a que el puente usa señales AC permite mitigar el efecto de las corrientes parasitas. El puente usa un resistor patrón tipo Wilkins con una diferencia AC-DC baja [76] y un coeficiente de temperatura de 2ppm/°C de acuerdo a las especificaciones del fabricante [77].

- **SPRT**

Se usó un SPRT de tallo largo que cumple los requisitos presentados en la ecuación (1-10). Las especificaciones se presentan en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1: Especificaciones SPRT [78].

Marca	Isotech
Modelo	670SH
Serial	164
R_{PTA}	25.5 Ω \pm 0.5 Ω
Intervalo de medición	-80 °C a 670 °C
Sensibilidad	0.1 Ω /°C
Deriva	0.001 °C/año

- **Horno**

Como medio de calentamiento se usó un horno de bloque metálico marca Isotech, modelo Medusa 511, con una estabilidad declarada por el fabricante de 0.03 °C [79]. Este horno tiene un controlador central y dos controladores auxiliares en la parte superior e inferior.

- **Celda de punto triple de agua**

Se usó una celda marca Ludwig Schneider modelo 2940 fabricada en borosilicato y una longitud de termo-pozo inmersa en el agua de 225 mm. La celda fue calibrada por el PTB con una incertidumbre expandida de 0.12 mK ($\kappa=2$).

4.1.2 Optimización del sistema de medición

Con el objetivo de determinar las condiciones que favorecen la realización del punto de solidificación del estaño, se evaluaron los efectos del perfil de temperatura y la temperatura del calentador central del horno T_c .

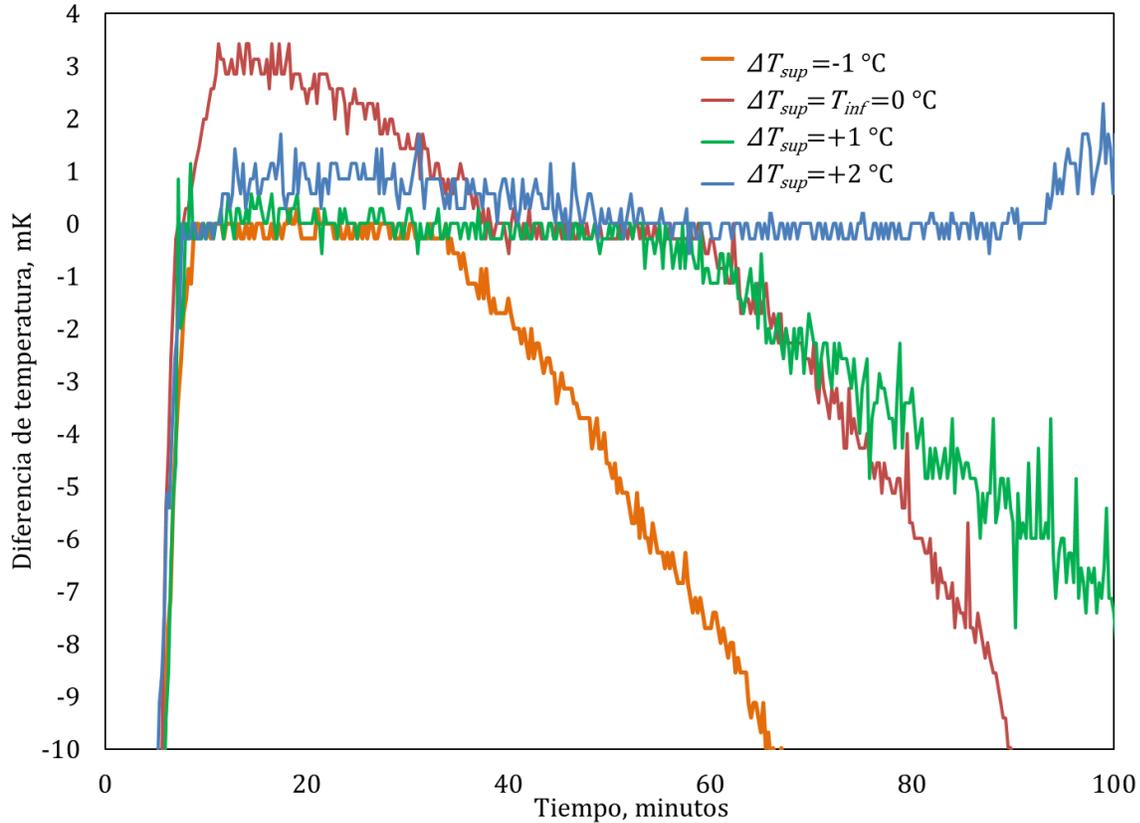
- **Efecto del perfil de temperatura del horno**

Como se mostró en la sección 1.5 los efectos térmicos producen distorsiones en la zona del *plateau* en las curvas de cambio de fase, las cuales afectan la incertidumbre de medición. De acuerdo con Pearce *et al.* [32] y los resultados de la sección 2.3, existe un perfil de temperatura en la dirección axial del horno que minimiza estos efectos. Debido a que se cuenta con un horno de tres zonas, el perfil se puede modificar de acuerdo a las temperaturas de los calentadores central, superior e inferior del horno. Los calentadores superior e inferior son controlados con respecto a la diferencia con el calentador central T_c , por lo que un valor de +1 °C significa una temperatura superior un grado Celsius de la temperatura del calentador central. ΔT_{sup} representa la diferencia de temperatura del calentador superior y ΔT_{inf} representa la diferencia de temperatura del calentador inferior.

En la Figura 4-1 se presenta la influencia de las variaciones en la temperatura de calentador superior ΔT_{sup} sobre la curva de solidificación, para una temperatura del calentador central $T_c=233$ °C. La curva de solidificación se representa como la diferencia en temperatura con respecto al valor asignado al estaño por la ITS-90 (231.928 °C). Idealmente la forma de la curva es como la que se presenta en la Figura 1-3, sin embargo, se observa que para $\Delta T_{sup}=0$ °C hay un sobrecalentamiento después de la etapa de recalentamiento. Este comportamiento indica una

fuerte influencia de los efectos térmicos y está relacionada con que la temperatura en la parte inferior es más alta que en la zona central.

Figura 4-1: Influencia del perfil del horno sobre las curvas de solidificación para variaciones en el calentador superior para $T_c=233\text{ °C}$ y $\Delta T_{inf}=0\text{ °C}$

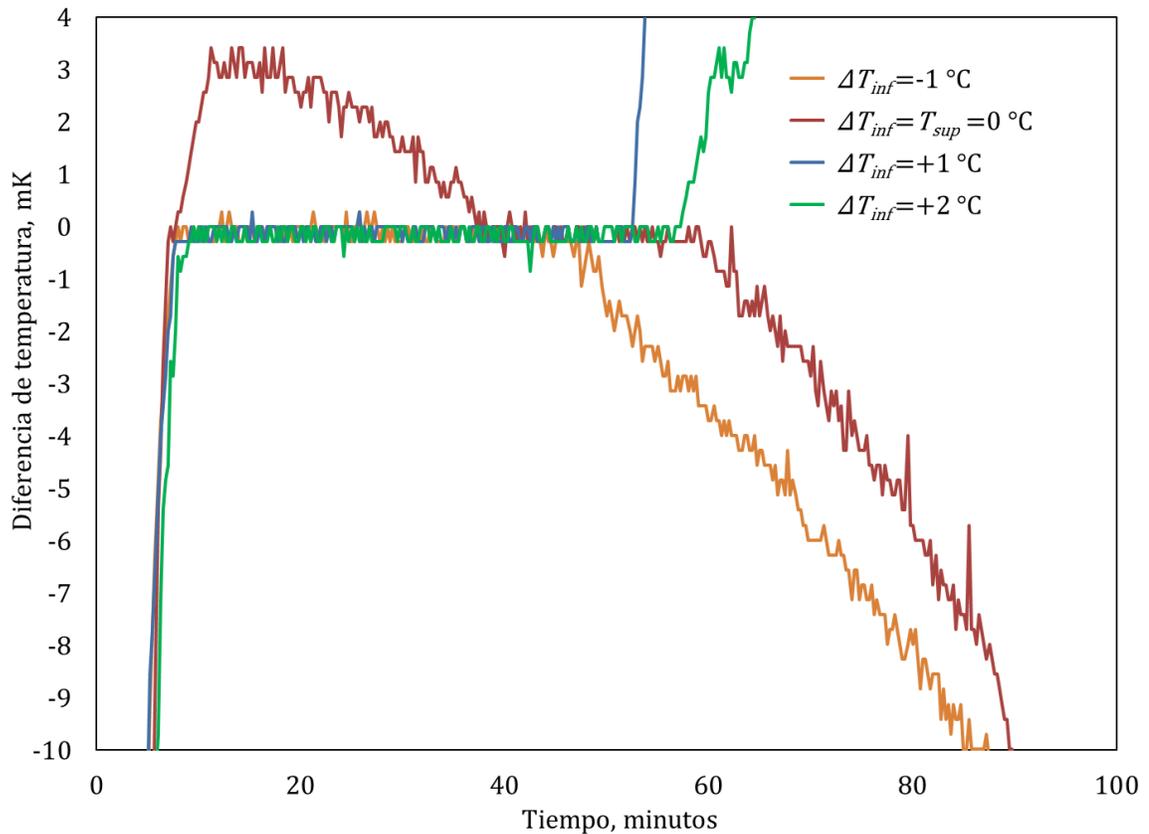


El comportamiento descrito anteriormente tiene que ver con que una vez se da la formación de la interfaz líquido-sólido después de la recalcancia, la temperatura en la parte inferior de la celda impide una formación homogénea del manto alrededor del elemento sensor del termómetro y se produce un puente térmico entre el sensor y el horno, lo que explica el sobrecalentamiento inicial. A medida que pasa el tiempo, el manto sólido tiene a descender a través del líquido de la parte inferior, debido a que la densidad de la fase sólida del estaño es mayor que la de la fase líquida. Cuando esto ocurre, el manto sólido rodea completamente el elemento sensor lo que hace que el sobrecalentamiento desaparezca y el SPRT registre el *plateau* asociado al cambio de fase.

Cuando $\Delta T_{sup}=+2$ °C se observa una etapa inicial similar a la anterior, aunque con un sobrecalentamiento menos marcado. En esta curva es importante notar que sobre el final del *plateau* se produce nuevamente un aumento de temperatura, indicando que el estaño se fundió nuevamente, incluso antes de estar completamente solidificado. Cuando $\Delta T_{sup}=-1$ °C o $+1$ °C, se obtienen curvas de solidificación adecuadas para la reproducción de la ITS-90, aunque con duraciones diferentes.

En la Figura 4-2 se presenta la influencia de las variaciones en la temperatura de calentador inferior ΔT_{inf} sobre la curva de solidificación. Nuevamente la diferencia de temperatura se calcula con respecto a 231.928 °C. Cuando $\Delta T_{inf} \geq +1$ °C no se completa la solidificación y el estaño se funde prematuramente. Cuando $\Delta T_{inf}=-1$ °C se da una formación adecuada de la curva de cambio de fase.

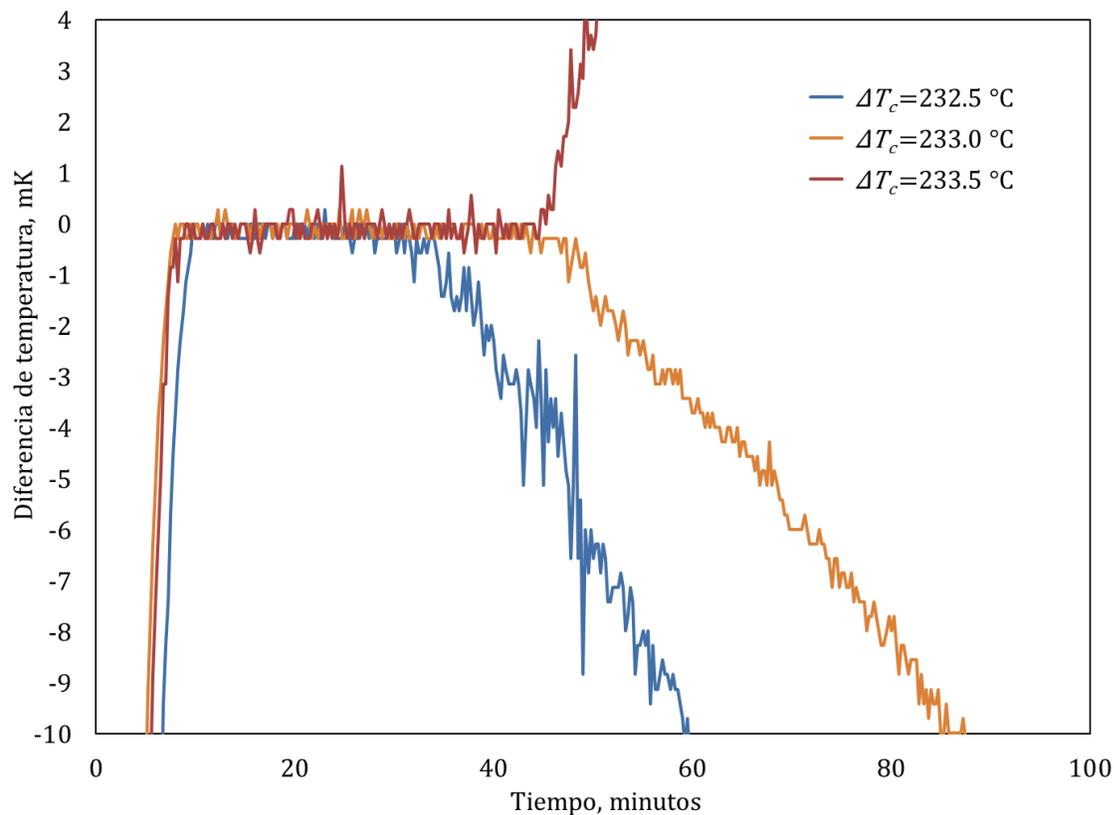
Figura 4-2: Influencia del perfil del horno sobre las curvas de solidificación para variaciones en el calentador inferior para $T_c = 233$ °C y $\Delta T_{sup} = 0$ °C



- **Efecto de la temperatura del calentador central**

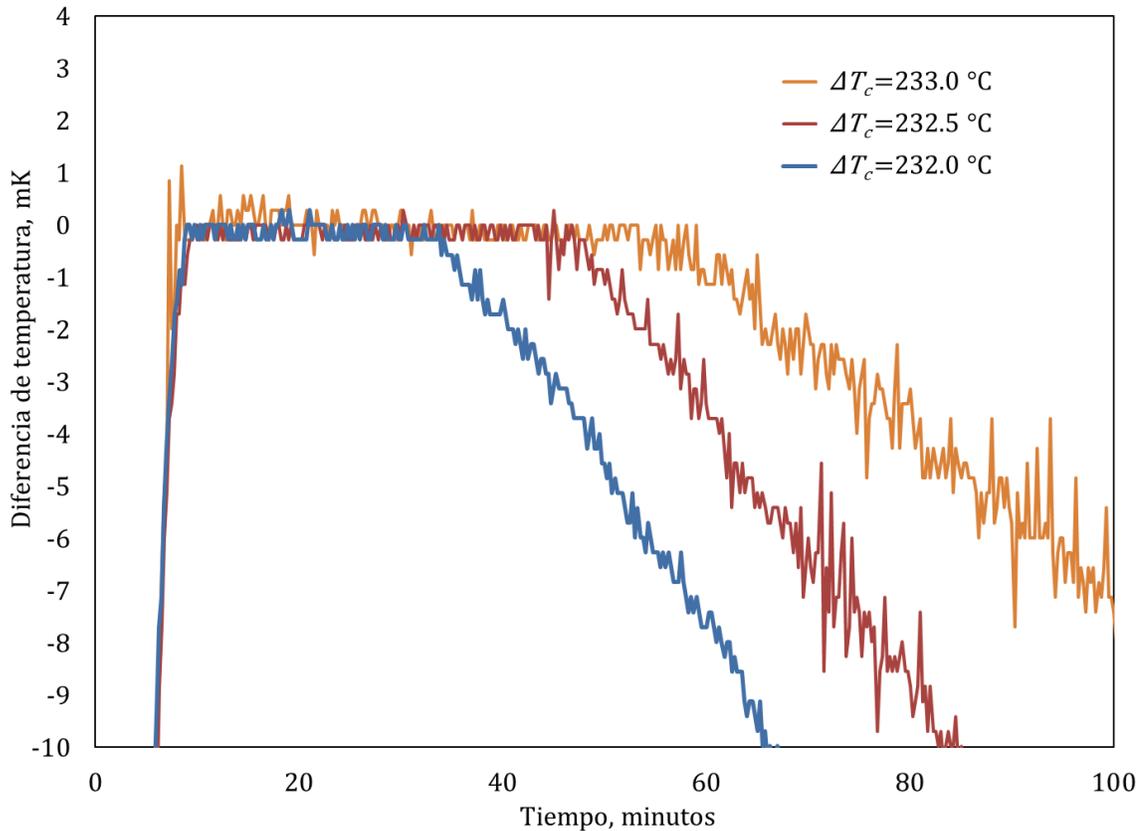
Otro parámetro a considerar en las curvas de solidificación es la duración, la cual está relacionada con la temperatura del horno, que es principalmente controlada con el calentador central y la conductividad térmica de los materiales de la celda. Como se mostró anteriormente, los mejores perfiles se obtienen cuando la parte superior del horno se mantiene 1 °C más caliente que la parte inferior. En las figuras 4-3 y 4-4 se presenta la influencia de la temperatura del calentador central T_c sobre la duración de las curvas de solidificación.

Figura 4-3: Influencia de la temperatura del calentador central de horno T_c sobre las curvas de solidificación para $\Delta T_{sup}=0$ °C y $\Delta T_{inf}=-1$ °C.



Como se puede ver en la Figura 4-3, la máxima duración se obtiene cuando $\Delta T_{sup}=0$ °C, $\Delta T_{inf}=-1$ °C y $T_c=233$ °C. Temperaturas menores producen duraciones de aproximadamente la mitad y a temperaturas superiores el estaño se funde antes de que se solidifique completamente.

Figura 4-4: Influencia de la temperatura del calentador central de horno T_c sobre las curvas de solidificación para $\Delta T_{sup}=+1\text{ }^\circ\text{C}$ y $\Delta T_{inf}=0\text{ }^\circ\text{C}$.



En la Figura 4-4 se observa que la máxima duración se obtiene cuando $T_c=233\text{ }^\circ\text{C}$. Comparando las figuras 4-3 y 4-4 se puede concluir que la configuración del horno óptima para el sistema de medición implementado es $\Delta T_{sup}=+1\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T_{inf}=0\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_c=233\text{ }^\circ\text{C}$

4.2 Validación del método

Una de las estrategias que se puede usar para validar un método de medición consiste en realizar comparaciones con un patrón con trazabilidad internacional y comprobar que los resultados son consistentes con la incertidumbre declarada [73]. La incertidumbre en este contexto, es un parámetro usado para estimar la dispersión de los resultados de una medición,

que surge de los errores aleatorios y de correcciones imperfectas debidas a errores sistemáticos [80].

La estimación de la incertidumbre consiste en determinar la varianza combinada obtenida a partir de las varianzas de las magnitudes de entrada que representan el resultado de una medición a través de un modelo de medición, considerando la correlación si es necesario. En general, este modelo puede representarse a través de una función donde las variables independientes representan las magnitudes de entradas, cuyas varianzas se denominan componentes de incertidumbre. Según el tipo de evaluación, las componentes de incertidumbre pueden clasificarse como tipo A o tipo B. Las tipo A son evaluadas usando la distribución estadística de los valores medidos mientras que las tipo B son evaluadas usando funciones de densidad de probabilidad basadas en la experiencia [8].

Desde el punto de vista del diseño de la celda, las principales fuentes de incertidumbre son la variabilidad, que tiene que ver con la dispersión que se obtiene en la realización de las curvas, y los efectos de inmersión, que están relacionados con la conducción térmica a lo largo del tallo del SPRT.

4.2.1 Variabilidad

La variabilidad de un proceso de medición está asociada con la dispersión que producen las mediciones debido a factores externos. Para propósitos de la estimación de la incertidumbre, en esta tesis se considera la variabilidad debida a variaciones temporales las cuales pueden dividirse en variaciones a corto y largo plazo.

Uno de los métodos más efectivos para determinar la variabilidad temporal es la metodología del patrón de chequeo, la cual consiste en la recolección de datos de un proceso de medición con el objetivo de detectar los errores que afectan el proceso en el tiempo [81].

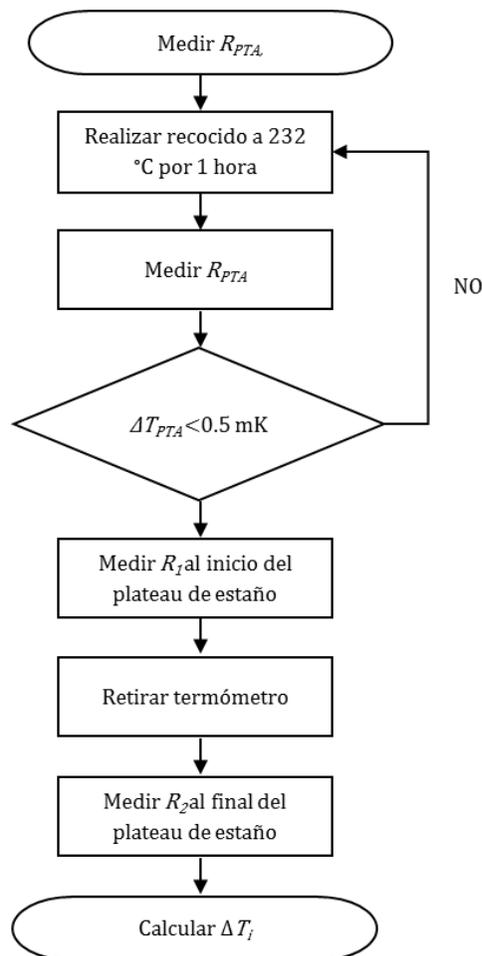
Para el caso del método de los punto fijos el parámetro de control del patrón de chequeo puede definirse partir de la ecuación (4-1).

$$\Delta T_i = (R_1 - R_2) \frac{dT}{dW_r} \frac{1}{R_{H2O}} \quad (4-1)$$

Donde ΔT_i es la diferencia de temperatura en el *plateau*, R_1 es la resistencia del SPRT al inicio del *plateau*, R_2 es la resistencia del SPRT al final del *plateau*, W_r es la función de referencia de la ITS-90 definida en el anexo A y R_{H20} es la resistencia en el punto triple del agua.

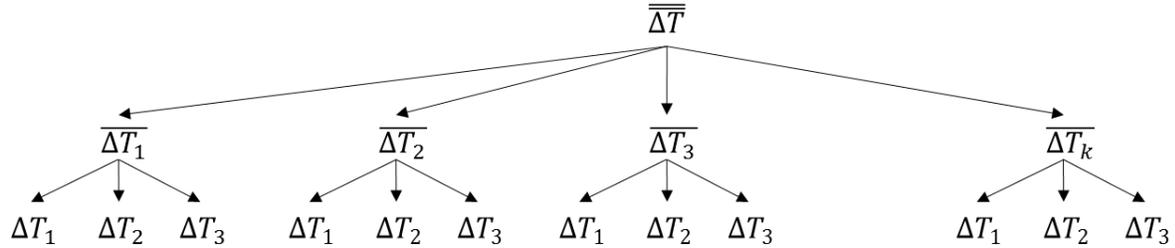
El procedimiento de medición se presenta en la Figura 4-5 y es similar al desarrollado por Strouse [24]. Inicialmente se mide la resistencia en el punto triple del agua (PTA) y se lleva el SPRT a la máxima temperatura de operación para remover los efectos del estrés mecánico del platino [13]. Se mide nuevamente la resistencia en el punto triple del agua para asegurar la estabilidad del termómetro. Si la diferencia es menor a 0.5 mK, se mide la resistencia en la celda de estaño al inicio de *plateau* R_1 . Posteriormente se retira el termómetro y se vuelve a introducir en la celda de estaño cerca del final del *plateau*, midiendo nuevamente la resistencia R_2 . Finalmente se calcula la diferencia entre la resistencia inicial y final en el *plateau* ΔT_i a través de la ecuación (4-1).

Figura 4-5: Procedimiento de medición



Las mediciones se realizaron de acuerdo a la estructura presentada en la Figura 4-6. Cada 15 días se realizaron tres mediciones independientes hasta completar tres meses.

Figura 4-6: Diseño de medición



La media y la desviación estándar del parámetro de control están dadas por

$$\overline{\Delta T_k} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \Delta T_i \quad (4-2)$$

$$s_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\Delta T_i - \overline{\Delta T_k})^2}{m - 1}} \quad (4-3)$$

Tomando tres mediciones independientes por ensayo ($m=3$). Es importante aclarar que la elección de las repeticiones a corto plazo debe considerar el uso habitual que se da a la celda. Teniendo en cuenta que institutos de metrología como el alemán (PTB) o el británico (NPL) realizan en general tres repeticiones, este valor puede considerarse adecuado para los propósitos de esta investigación.

La gran media y la desviación estándar del proceso están dadas por

$$\overline{\overline{\Delta T}} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \overline{\Delta T_k} \quad (4-4)$$

$$s_T = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (\overline{\Delta T_k} - \overline{\overline{\Delta T}})^2}{n - 1}} \quad (4-5)$$

La desviación estándar agrupada está dada por:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \nu_k s_k^2}{\sum_{k=1}^n \nu_k}} \quad (4-6)$$

En la Tabla 4-2 se presentan los resultados del diseño de medición

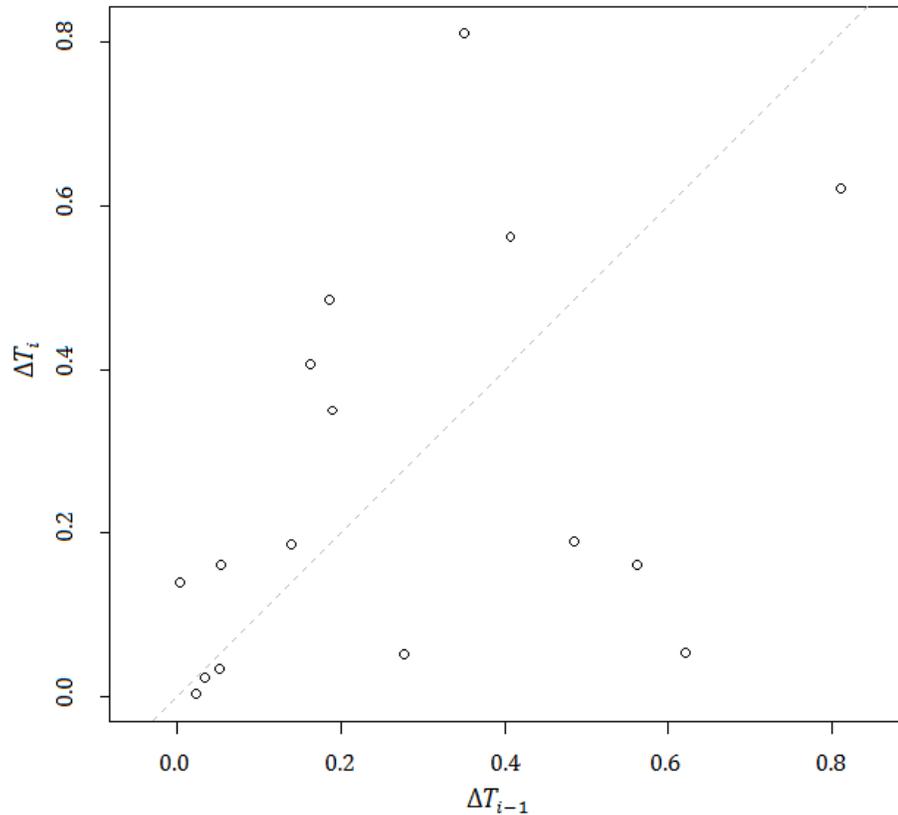
Tabla 4-2: Resultados estudio de variabilidad

ΔT_i mK	Día	s_k mK	$\overline{\Delta T}_k$	ν_k
0.243	1	0.211	0.322	2
0.162	2			
0.562	3			
0.408	16	0.181	0.208	2
0.162	17			
0.054	18			
0.621	26	0.231	0.594	2
0.810	27			
0.351	28			
0.189	35	0.172	0.287	2
0.486	36			
0.186	37			
0.139	55	0.073	0.055	2
0.003	56			
0.024	57			
0.034	68	0.135	0.121	2
0.052	69			
0.277	70			

Para confirmar la validez estadística de las mediciones, se debe asegurar que los datos se distribuyen normalmente y que no están correlacionados [81]. La normalidad se evaluó a

través de la prueba de Shapiro-Wilk, que es útil cuando se tienen pocas muestras [82]. Se obtuvo un p-valor=0.6042, lo que permite concluir que las muestras provienen de una distribución normal. En la Figura 4-7 se presenta el Lag-plot donde no se evidencia tendencia en la distribución de los datos por lo que puede descartarse la correlación.

Figura 4-7: Lag-plot patrón de chequeo



A partir de los datos de la Tabla 4-2 y las ecuaciones (4-4), (4-5) y (4-6) se obtuvieron los siguientes parámetros $\overline{\Delta T} = 0.26$ mK, $s_r = 0.19$ mK y $s_p = 0.18$ mK, necesarios para estimar la incertidumbre debida a la variabilidad a corto y largo plazo.

4.2.2 Incertidumbre de medición

La estimación de la incertidumbre se realizó de acuerdo al anexo B siguiendo la ley de la propagación de incertidumbres [80]. En la Tabla 4-3 se presenta el presupuesto de incertidumbre para el método de medición implementado con la celda fabricada.

Tabla 4-3: Presupuesto de incertidumbre.

Componente de incertidumbre	Tipo	Distribución	Incertidumbre, mK	Contribución, %
Resistor de referencia	B	N	0.09	0.21
Puente de resistencias	B	N	0.28	1.93
Auto-calentamiento	B	R	0.53	6.85
Impurezas	B	N	1.23	37.59
Errores de inmersión	B	R	0.24	1.46
Repetibilidad del SPRT	A	R	0.29	2.07
Presión hidrostática	B	R	0.03	0.02
Presión del gas	B	R	0.10	0.23
Propagación del PTA	B	R	1.39	47.96
Variabilidad a corto y largo plazo	A	R	0.26	1.70

$U(\kappa=2), \text{mK}$	4.0
--------------------------	-----

La incertidumbre expandida U fue calculada para un factor de cobertura $\kappa=2$, con el cual se logra una probabilidad de cobertura del 95% aproximadamente para una distribución t-student. Como se puede ver en la Tabla 4-3 la principal contribución a la incertidumbre está dada por la propagación del punto triple del agua (PTA), la cual está relacionada con el equipamiento del que dispone el laboratorio, por lo tanto, no depende del diseño de la celda de estaño.

La incertidumbre relacionada con la variabilidad a corto y largo plazo es menor al 5% de la incertidumbre total, por lo que el diseño de la celda puede considerarse exitoso.

4.2.3 Error normalizado

Con el fin de evaluar que las mediciones producidas son consistentes con la incertidumbre estimada en la sección anterior, se evaluó el error normalizado E_n usando como referencia una

celda de estaño calibrada por el PTB. Para el caso de la comparación de las celdas de estaño, el error normalizado se puede calcular a partir de la ecuación (4-7)

$$E_n = \frac{T_{PTB} - T_{INM}}{\sqrt{U^2(T_{PTB}) + U^2(T_{INM})}} \quad (4-7)$$

Donde T_{PTB} es la temperatura medida con la celda calibrada en el PTB, T_{INM} es la temperatura medida con la celda fabricada en el INM, $U(T_{PTB})$ es la incertidumbre de la celda calibrada en el PTB y $U(T_{INM})$ es la incertidumbre de la celda calibrada en el INM. El numerador en la ecuación (4-7) representa el sesgo entre la temperatura de referencia y la temperatura obtenida con la celda fabricada. El denominador representa la incertidumbre de la comparación. Valores de $E_n \geq 1.0$ o $E_n \leq -1.0$ indican problemas en la medición o que la incertidumbre no fue estimada adecuadamente [83]. En la Tabla 4-4 se presentan los resultados de la comparación entre la celda calibrada en el PTB y la celda fabricada en el INM. Como se puede ver el error normalizado para el periodo de evaluación fue menor a 1.0, lo que indica que las mediciones son comparables. La corrección promedio de la celda es de 1.2 mK.

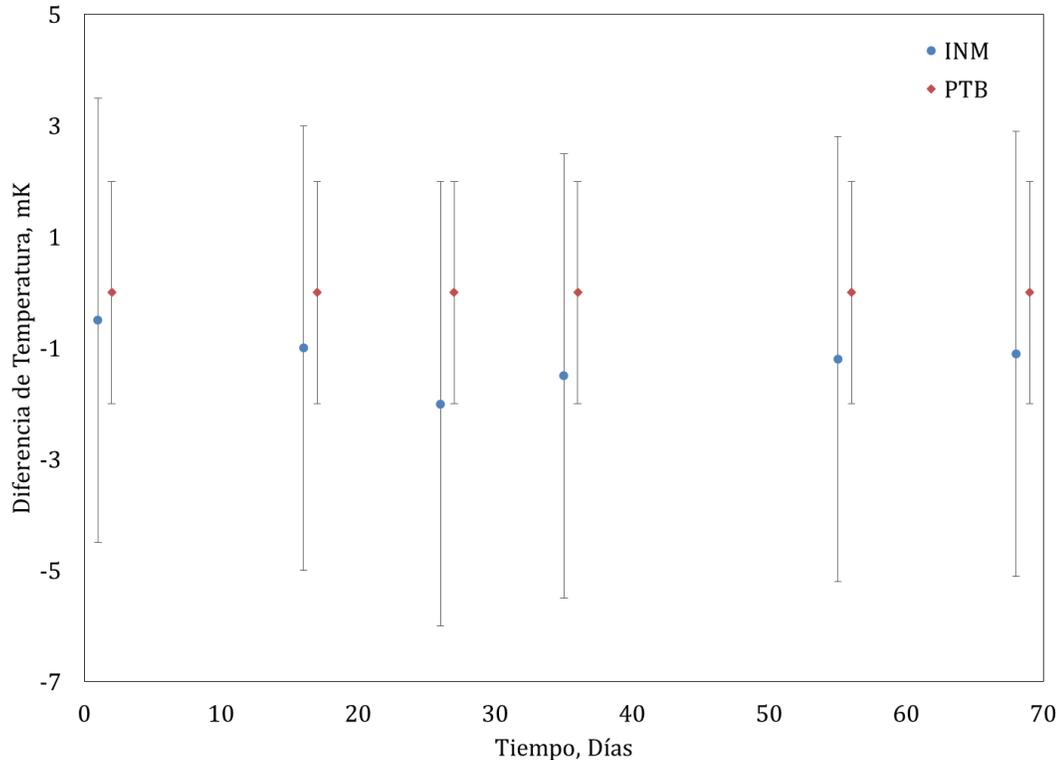
Tabla 4-4: Error normalizado para celda calibrada en PTB y celda fabricada en INM

Día	T_{INM} , K	$U(T_{INM})$, K	T_{PTB} , K	$U(T_{PTB})$, K	E_n
1	231.9275	0.0040	231.9280	0.0020	0.112
16	231.9270	0.0040	231.9280	0.0020	0.224
26	231.9260	0.0040	231.9280	0.0020	0.447
35	231.9265	0.0040	231.9280	0.0020	0.335
55	231.9268	0.0040	231.9280	0.0020	0.268
68	231.9269	0.0040	231.9280	0.0020	0.246

En la Figura 4-8 se presentan las diferencias de temperatura obtenidas con la celda fabricada en el INM con respecto al valor de referencia para la solidificación de estaño establecido en la ITS-90. Como se puede ver, las temperaturas obtenidas con la celda fabricada en el INM siempre fueron menores que las obtenidas con la celda calibrada en el PTB. Esta disminución

tiene que ver con el efecto de las impurezas (ver ecuación (B-12)), sin embargo, estas diferencias son consistentes con la incertidumbre estimada.

Figura 4-8: Diferencia de temperatura obtenida en la calibrada en PTB y celda fabricada en INM



4.3 Conclusiones

Se implementó y evaluó el método de calibración de termómetros con puntos fijos usando una celda de solidificación de estaño de diseño y fabricación propia. Se encontró que temperaturas mayores en 1 °C en la parte superior del horno reducen los efectos térmicos y que temperaturas de 233 °C en el calentador central producen los tiempos más largos en la solidificación.

Se estimó la incertidumbre del método y se demostró que la influencia debida al diseño de la celda tuvo una influencia menor al 5% en la incertidumbre total. Se encontró que la celda es comparable con una celda de referencia calibrada por el PTB.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se desarrolló un sistema de medición para la reproducción del punto de solidificación del estaño que permite la realización de la escala internacional de temperatura ITS-90. El componente principal del sistema de medición es la celda de punto fijo, la cual fue diseñada a través del modelamiento numérico de la transferencia de calor por conducción y radiación, considerando el efecto del cambio de fase y buscando minimizar los efectos térmicos debidos a la interacción horno-celda.

Se implementó el método de calibración de termómetros por puntos fijos con la celda construida encontrando que la influencia debida a la variabilidad a corto y largo plazo fue menor al 5%.

Se estimó la incertidumbre de medición en la reproducción del punto de solidificación de estaño a través de la ley de propagación de incertidumbre obteniendo un valor de 4.0 mK. El método fue validado usando el criterio del error normalizado comparando los resultados con una celda de referencia con trazabilidad internacional. Se encontró que los resultados son satisfactorios considerando la incertidumbre estimada.

Este trabajo constituye una base metodológica para el desarrollo de otras celdas de punto fijo como la de galio, indio, zinc, aluminio y plata y permitirá la implementación del método de calibración de termómetros mediante la ITS-90 en el intervalo 0 °C a 961.78 °C, logrando incertidumbres del orden de los milikelvin y garantizando la trazabilidad en las mediciones de temperatura del país.

5.2 Recomendaciones

Si bien en la estimación de la incertidumbre se consideró la influencia de las impurezas en la realización de la curva de solidificación, es importante que se contemple este efecto desde el modelamiento, incluyendo la distribución de las impurezas a través de la ecuación de difusión, así como la cinética de formación de los cristales y el efecto de la velocidad de enfriamiento en los métodos de iniciación.

Con relación a la determinación de las impurezas, sería interesante evaluar otros métodos analíticos como el método de espectrometría de masas por descarga luminiscente (GD-MS) con el cual se pueden obtener menores incertidumbres en la determinación de contaminantes.

Teniendo en cuenta que la duración del *plateau* influye en la operatividad del laboratorio, se podría reducir la conductividad térmica del sistema a través del uso de aislantes térmicos entre los calentadores y la celda, de tal forma que se extiendan los tiempos en la zona del *plateau*.

A. Anexo: Funciones de referencia de la ITS-90

Entre el punto triple del hidrógeno (13.8033 K) y el punto de solidificación de la plata (1234.93 K) la ITS-90 está definida por un conjunto de puntos fijos, procedimientos de interpolación y SPRTs. La definición completa está dada por las ecuaciones de la

Tabla 1-2 y las definiciones de W_r según el intervalo de medición:

- Para temperaturas entre 13.8033 K y 273.16 K

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left[\frac{\ln(T_{90}/273.15) + 1.5}{1.5} \right]^i \quad (\text{A-1})$$

Con la función inversa equivalente

$$\frac{T_{90}}{273.16} = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left[\frac{W_r(T_{90})^{1/6} - 0.65}{0.35} \right]^i \quad (\text{A-2})$$

- Para temperaturas entre 273.15 K y 1234.93 K

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left[\frac{T_{90} - 754.15}{481} \right]^i \quad (\text{A-3})$$

Con la función inversa equivalente

$$T_{90} - 273.15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left[\frac{W_r(T_{90})^{1/6} - 2.64}{1.64} \right]^i \quad (\text{A-4})$$

Las constantes A_i , B_i , C_i y D_i se presentan en la Tabla A-1

Tabla A-1: Constantes para las ecuaciones (A-1), (A-2), (A-3) y (A-4).

A_0	-2.13534729	B_0	0.183324722
A_1	3.18324720	B_1	0.240975303
A_2	-1.80143597	B_2	0.209108771
A_3	0.71727204	B_3	0.190439972
A_4	0.50344027	B_4	0.142648498
A_5	-0.61899395	B_5	0.077993465
A_6	-0.05332322	B_6	0.012475611
A_7	0.28021362	B_7	-0.032267127
A_8	0.10715224	B_8	-0.075291522
A_9	-0.29302865	B_9	-0.05647067
A_{10}	0.04459872	B_{10}	0.076201285
A_{11}	0.11868632	B_{11}	0.123893204
A_{12}	-0.05248134	B_{12}	-0.029201193
		B_{13}	-0.091173542
		B_{14}	0.001317696
		B_{15}	0.026025526
C_0	2.781573	D_0	439.93285
C_1	1.646509	D_1	472.41802
C_2	-0.137144	D_2	37.68449
C_3	-0.006498	D_3	7.47202
C_4	-0.002344	D_4	2.92083
C_5	0.005119	D_5	0.00518
C_6	0.001880	D_6	-0.96386

C_7	-0.002045	D_7	-0.18873
C_8	-0.000461	D_8	0.19120
C_9	0.000457	D_9	0.04903

B. Anexo: Estimación de la incertidumbre en la ITS-90

El modelo matemático para la medición de SPRTs en los puntos fijos de la ITS-90 está dado por la ecuación (B-1)

$$R_i = R_p(T_{baño})[X_{Br} + \Delta X_{ac}] + R_{H2O} \frac{dW_i}{dT} [\Delta T_{hyd} + \Delta T_p + \Delta T_{imp} + \Delta T_{rep} + \Delta T_{hf} + \Delta T_{ptr}] \quad (B-1)$$

Donde R_i es la resistencia en el punto fijo i , R_p es la resistencia del resistor patrón a la temperatura del baño $T_{baño}$ donde es mantenida, X_{Br} es el cociente entre la resistencia medida por el SPRT y el resistor patrón, ΔX_{ac} es el cambio en el cociente debido al auto-calentamiento del sensor, R_{H2O} es la resistencia en el punto triple del agua W_i está definido en la ecuación (1-9), ΔT_{hyd} es la corrección debida a la presión hidrostática, ΔT_p es la corrección debida a la presión en el interior de la celda, ΔT_{imp} es la corrección debida a las impurezas, ΔT_{rep} es la corrección debida a la repetibilidad del SPRT, ΔT_{hf} es la corrección debida a la inmersión del SPRT y ΔT_{ptr} es la corrección debida a la variabilidad del cambio de fase.

De acuerdo a la ley de propagación, la incertidumbre asociada al modelo matemático representado en la ecuación (B-1) está dada por [80]:

$$u^2(R_i) = \left[R_{H2O} \frac{dW_i}{dT} \right]^2 [u^2(\Delta T_{hyd}) + u^2(\Delta T_p) + u^2(\Delta T_{imp}) + u^2(\Delta T_{rep}) + u^2(\Delta T_{hf}) + u^2(\Delta T_{ptr})] + X_i^2 u^2(R_p) + R_p^2 u^2(X_{br}) + u^2(\Delta R_{AC}) \quad (B-2)$$

Donde $u(x)$ representa la incertidumbre de la magnitud de entrada x . Para un punto fijo particular $u(W_i)$ está dado por:

$$u^2(W_i) = \frac{1}{R_{H2O}^2} [u^2(R_i) + W_i u^2(R_{H2O})] \quad (\text{B-3})$$

En la ecuación (B-3) el termino $W_i u^2(R_{H2O})$ representa la propagación de la incertidumbre en el punto triple del agua. El presupuesto de incertidumbre para $u^2(R_{H2O})$ se presenta en la Tabla B-1.

Tabla B-1: Presupuesto de incertidumbre para el punto triple del agua.

Componente de incertidumbre	Tipo	Distribución	Incertidumbre, mK	Contribución, %
Resistor de referencia	B	N	0.05	0.60
Puente de resistencias	B	N	0.26	20.23
Auto-calentamiento	B	R	0.30	25.90
Impurezas	B	N	0.03	0.25
Errores de inmersión	B	R	0.11	3.72
Repetibilidad del SPRT	A	R	0.29	24.50
Presión hidrostática	B	R	0.02	0.07
Variabilidad a corto y largo plazo	A	R	0.29	24.73

$U(\kappa=2), \text{mK}$	1.2
--------------------------	-----

Los términos de la ecuación (B-2) se describen a continuación

Resistencia de referencia

La resistencia de referencia depende de la temperatura y puede ser calculada a partir de:

$$R_P(T_{\text{baño}}) = R_P(T_{\text{cert}})[1 + \beta(T_{\text{baño}} - T_{\text{cert}})] \quad (\text{B-4})$$

$T_{\text{baño}}$ es la temperatura del baño usado en el resistor de referencia, T_{cert} es la temperatura a la cual la resistencia fue calibrada y β es el coeficiente de temperatura de la resistencia de

referencia. La resistencia fue mantenida a la misma temperatura usada en la calibración. La incertidumbre en la resistencia de referencia está dada por:

$$u^2(R_P) = u^2(R_P(T_{cert})) + R_P^2[\beta^2 u^2(T_{baño}) + (T_{baño} - T_{cert})^2 u^2(\beta)] \quad (B-5)$$

Puente de resistencia

La forma de evaluar el desempeño de los puentes termométricos se basa principalmente en dos parámetros conocidos como linealidad y error de cociente [84]. Esta evaluación se realiza a través de una red de resistencias tipo Hamon (conocida como RBC) compuesta de cuatro resistores, con los cuales se puede obtener un total de 70 valores de resistencia [85]. Para el puente ASL F700 se obtuvo una incertidumbre de 1.5 ppm.

Otro parámetro importante en la incertidumbre del puente es la repetibilidad, que es evaluada como el rango de las mediciones con un SPRT en el punto triple del agua o en el punto fijo de galio en un periodo de 10 h [24]. En la evaluación se obtuvo una repetibilidad de 1.5 ppm. La incertidumbre combinada del puente se calcula como:

$$u^2(X_{Br}) = u^2(X_{Br,rep}) + u^2(X_{Br,linealidad}) \quad (B-6)$$

Donde $u(X_{Br, rep})$ y $u(X_{Br, linealidad})$ representan las componentes de incertidumbre por repetibilidad y linealidad respectivamente.

Auto-calentamiento

Para eliminar los efectos debidos a la disipación térmica, el termómetro se mide a dos corrientes y se extrapola la medición a 0 mA [24]. La corrección por este auto-calentamiento está dada por:

$$R(i = 0) = R(i_1) - i_1^2 \left(\frac{R(i_2) - R(i_1)}{i_2^2 - i_1^2} \right) \quad (B-7)$$

El segundo término de la ecuación (B-7) representa la corrección por auto-calentamiento y se puede calcular como:

$$\Delta X_{ac} = \frac{i_1^2}{i_2^2 - i_1^2} (X(i_2) - X(i_1)) \quad (\text{B-8})$$

La contribución a la incertidumbre se calcula usando la ecuación (B-9), [86]

$$u^2(\Delta R_{ac}) = 8R_p^2 \Delta X_{ac}^2 \frac{i_2^4}{(i_2^2 - i_1^2)^2} \left(\frac{u^2(i_1)}{i_1^2} + \frac{u^2(i_2)}{i_2^2} \right) \quad (\text{B-9})$$

Donde se he despreciado la contribución debida a las corrientes parasitas debido a que se usó un puente termométrico AC [87].

Presión hidrostática

La corrección por la presión hidrostática está dada por la ecuación (B-10)

$$\Delta T_{hyd} = -\frac{dT}{dh} (h_{liq} - h_{SPRT}) \quad (\text{B-10})$$

Donde h_{liq} es la altura del material dentro de la celda y h_{SPRT} es la altura del elemento sensor. Los valores del coeficiente de presión hidrostática dT/dh se presentan en la Tabla 1-3. La incertidumbre debida a la corrección por presión hidrostática se calcula a partir de:

$$u^2(\Delta T_{hyd}) = \left(\frac{dT}{dh} \right)^2 \left(u^2(h_{liq}) + u^2(h_{SPRT}) \right) + u^2 \left(\frac{dT}{dh} \right) (h_{liq} + h_{SPRT})^2 \quad (\text{B-11})$$

La incertidumbre en el coeficiente de presión hidrostática de acuerdo con Sakurai es alrededor de 15% del valor [88], [89].

Inmersión

La incertidumbre debida a la inmersión representa la desviación entre los valores obtenidos del perfil de temperatura debido a la presión hidrostática y los valores teóricos de acuerdo al valor de dT/dh de la Tabla 1-3. Se determina como la diferencia a 3 cm del fondo del termo-

pozo entre el valor teórico y el valor obtenido después de hacer una regresión lineal con los datos del perfil de temperatura entre el fondo y 5 cm del termo-pozo [19], [24].

Impurezas

Para la estimación del efecto de las impurezas, se recomiendan los siguientes métodos [90] :

- Suma de estimados individuales (SIE).
- Estimado máximo total(OME).
- Métodos combinados.
- Determinación del punto liquidus.

Si se disponen de suficiente información, el método SIE ofrece los mejores estimados [91]. De acuerdo a este método, el cambio en temperatura debido a la presencia de impurezas se puede calcular a partir de la ecuación (B-12)

$$\Delta T_{SIE} = T_{pf} - T_m = - \sum_i c_{11}^i m_1^i \quad (\text{B-12})$$

Donde T_{pf} es la temperatura del punto fijo, T_m es la temperatura medida, c_{11}^i es la concentración de la impureza i en el punto liquidus y m_1^i es la pendiente de la curva liquidus de la impureza i . Para la matriz de estaño los valores de m_1^i fueron reportados por Fellmuth y Hill [92] y se presentan en la siguiente tabla

Tabla B-1: Valores de m_1^i para principales impurezas en Sn m_1^i .

Elemento	m_1^i	Elemento	m_1^i	Elemento	m_1^i
Ag	-2.84	Hf	0	Pu	0
Al	-1.69	Hg	-2.72	Rh	0
As	-0.71	Ho	0	S	0
Au	-2.87	In	-1.81	Sb	2.93

B	0	Ir	0	Sc	0
Be	0	La	0	Si	-2.67
Bi	-2.16	Li	-2	Sm	0
Ca	-2.9	Lu	0	Sn	0
Cd	-2.27	Mg	-2.45	Sr	-1.86
Ce	-2.94	Mn	0	Tb	0
Co	0	Na	-2.89	Te	0
Cr	0	Nb	0	Th	0
Cu	-3.97	Nd	0	Ti	-2.39
Dy	-2.86	Ni	-2.95	Tl	-2.64
Er	0	O	0	Tm	0
Fe	-2.87	P	0	U	0
Ga	-2.28	Pb	-2.79	V	0
Gd	0	Pd	-3.71	Y	-2.71
Ge	-1.39	Pr	0	Yb	-3.59
H	0	Pt	-6.87	Zn	-3.43

La incertidumbre en la realización del punto de fijo debida a las impurezas está dada por:

$$u^2(\Delta T_{SIE}) = \sum_i [u(c_{11}^i)m_1^i]^2 + [c_{11}^i u(m_1^i)]^2 \quad (\text{B-13})$$

La incertidumbre en las mediciones de concentración es del 50%, mientras que la incertidumbre en los valores de m_1^i es del 20% [92]. Es importante mencionar que en las ecuaciones (B-12) y (B-13) solo se deben considerar los contaminantes solubles para evitar sobreestimaciones en la incertidumbre [93].

Repetibilidad del SPRT

Esta incertidumbre está relacionada con la estabilidad del SPRT usado para monitorear la reproducción del cambio fase. Se determina como la máxima variación en el punto triple del agua del SPRT de acuerdo al procedimiento de medición mencionado en la Figura 4-5 [94].

Presión del gas

La corrección por el efecto de la presión al interior de la celda se calcula a través de la ecuación (B-14).

$$\Delta T_p = -\frac{dT}{dp}(p_{celda} - p_0) \quad (\text{B-14})$$

Donde p_0 es la presión de referencia 101325 Pa y p_{celda} es la presión al interior de la celda. Los valores del coeficiente de presión dT/dp se presentan en la Tabla 1-3. La incertidumbre en la corrección por presión está dada por la ecuación (B-15).

$$u^2 \Delta T_p = \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 u^2(p_{celda}) + u^2 \left(\frac{dT}{dp}\right) (p_{celda} - p_0) \quad (\text{B-15})$$

La presión en interior de la celda se determinó con un sensor Fluke 2700 G y un barómetro Vaisala PTU 300, obteniendo una incertidumbre de 5 kPa. La incertidumbre para el coeficiente de presión puede despreciarse [86].

Variabilidad de a largo y corto plazo

Esta incertidumbre está relacionada con la desviación estándar de los valores del *plateau* reproducidos con la celda en repetidas realizaciones del punto fijo. Se determinó a partir de las mediciones de la sección 4.2.1

Bibliografía

- [1] H. Kunzmann, T. Pfeifer, R. Schmitt, H. Schwenke, and A. Weckenmann, "Productive metrology-adding value to manufacture," *CIRP Ann.*, vol. 54, no. 2, pp. 155–168, 2005.
- [2] BIPM, "The International System of Units (SI)." Sèvres, 2019.
- [3] H. Preston-Thomas, "The international temperature scale of 1990 (ITS-90)," *Metrologia*, vol. 27, no. 1, p. 3, 1990.
- [4] Colombia. Ministerio de Comercio Industria y Turismo, "Decreto 4175 de 2011. Por el cual se escinden unas funciones de la Superintendencia de Industria, y Comercio, se crea el Instituto Nacional de Metrología y se establece su objetivo y estructura." Bogotá.
- [5] F. W. Sears and G. L. Salinger, *Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística*. Reverté, 1978.
- [6] W. D. Phillips *et al.*, "Optical molasses: the coldest atoms ever," *Phys. Scr.*, vol. 1991, no. T34, p. 20, 1991.
- [7] L. Michalski, K. Eckersdorf, J. Kucharski, and J. McGhee, *Temperature Measurement*, 2nd Ed. West Sussex: Wiley, 2001.
- [8] JCGM 200:2012, "Vocabulario Internacional de Metrología - Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)," vol. 3ª Edición. p. 104, 2012.
- [9] T. J. Quinn, *Temperature*, 2nd Ed. London: Elsevier Science, 1990.
- [10] CGPM, "Septieme Conference Generale des Poids et Mesures." Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1927.
- [11] J. Terrien, "News from the International Bureau of Weights and Measures," *Metrologia*, vol. 4, no. 1, p. 41, 1968.
- [12] F. Pavese and G. Molinar, *Modern Gas-Based Temperature and Pressure Measurements*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [13] J. V Nicholas and D. R. White, *Traceable Temperatures: An Introduction to Temperature Measurement and Calibration*. Wiley, 2001.

- [14] J. V Pearce *et al.*, "Guide to the Realization of the ITS-90 Metal Fixed Points for Contact Thermometry." BIPM, 2018.
- [15] D. D. Thornton, "The gallium melting-point standard: a determination of the liquid-solid equilibrium temperature of pure gallium on the International Practical Temperature Scale of 1968," *Clin. Chem*, vol. 23, p. 719, 1977.
- [16] G. Machin, P. Bloembergen, J. Hartmann, M. Sadli, and Y. Yamada, "A Concerted International Project to Establish High-Temperature Fixed Points for Primary Thermometry," *Int. J. Thermophys.*, vol. 28, pp. 1976–1982, 2007.
- [17] ASTM E1502-10, "Standard Guide for Use of Fixed-Point Cells for Reference Temperatures," *ASTM Int. West Conshohocken, PA, 2010*, 2010.
- [18] D. R. White *et al.*, "Uncertainties in the SPRT Subranges of ITS-90: Topics for Further Research," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, no. 8, pp. 1749–1761, Sep. 2010.
- [19] G. F. Strouse and G. T. Furukawa, "Thermal Characteristics of the NIST Fixed-Point Cells, Furnaces, and Maintenance Baths over the Temperature Range from 83.8058 K to 1234.93 K," *Proc. Tempmeko 1999*, pp. 153–158, 1999.
- [20] F. Lanza, T. Ricolfi, C. Bassani, and F. Geiger, "A heat pipe device for thermometric purposes between 600 degrees C and 1100 degrees C," *J. Phys. E.*, vol. 9, no. 10, pp. 876–878, Oct. 1976.
- [21] P. R. N. Childs, J. R. Greenwood, and C. A. Long, "Review of temperature measurement," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 71, no. 8, pp. 2959–2978, 2000.
- [22] A. I. Pokhodun *et al.*, "Guide to the Realization of the ITS-90 Platinum Resistance Thermometry." BIPM, 2018.
- [23] D. J. Curtis, "Platinum resistance interpolation standards," in *Symposium on Temperature, 5 th, Washington, D. C.*, 1972, pp. 951–961.
- [24] G. F. Strouse, "Standard Platinum Resistance Thermometer Calibrations from the Ar TP to the Ag FP," *NIST Spec. Publ.*, vol. 250, no. 81, 2008.
- [25] E. H. McLaren, "The freezing points of high purity metals as precision temperature standards: II. An investigation of the freezing temperatures of zinc, cadmium, and tin," *Can. J. Phys.*, vol. 35, no. 9, pp. 1086–1106, 1957.
- [26] E. H. McLaren and E. G. Murdock, "The freezing points of high purity metals as precision temperature standards: V. Thermal analyses on 10 samples of tin with purities greater than 99.99+%, " *Can. J. Phys.*, vol. 38, no. 1, pp. 100–118, 1960.

- [27] P. Marcarino, P. P. M. Steur, and R. Dematteis, "Realization at IMGC of the ITS-90 Fixed Points from the Argon Triple Point Upwards," in *AIP Conference Proceedings*, 2003, vol. 684, no. 1, pp. 65–70.
- [28] P. Castro, D. del Campo, R. Lecuna, and C. G. Izquierdo, "The use of computational fluid dynamics to study furnace effects in ITS-90 fixed points realizations," *Measurement*, vol. 91, pp. 703–706, 2016.
- [29] V. R. Voller and C. Prakash, "A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 30, no. 8, pp. 1709–1719, 1987.
- [30] W. R. Voller, "An Overview of Numerical Methods for Solving Phase Change Problems," *Adv. Numer. heat Transf.*, vol. 1, p. 341, 1996.
- [31] J. V Pearce, "A coupled Heat and Mass Transfer Model of Pure Metal Freezing Using Comsol Multiphysics," in *AIP Conference Proceedings*, 2013, vol. 1552, no. 1, pp. 289–294.
- [32] J. V Pearce, R. I. Veltcheva, D. H. Lowe, Z. Malik, and J. D. Hunt, "Optimization of SPRT measurements of freezing in a zinc fixed-point cell," *Metrologia*, vol. 49, no. 3, p. 359, 2012.
- [33] Z. Malik, J. D. Hunt, H. Davies, P. D. Lee, D. Lowe, and P. N. Quested, "A Solidification Approach to Correcting for the Effect of Impurities in Fixed Points," *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, no. 7, pp. 1589–1601, 2011.
- [34] S. Krizmanic, T. Veliki, and D. Zvizdic, "Modeling of Transient Heat Transfer in Zinc Fixed-Point Cell," *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, no. 1, pp. 326–336, 2011.
- [35] V. Batagelj, J. Bojkovski, and J. Drnovšek, "Numerical Modeling of Heat Flux in Fixed-Point Cells Due to the Hydrostatic-Head Effect," *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, no. 11–12, pp. 2295–2303, 2011.
- [36] V. Batagelj, V. Žužek, J. Drnovšek, and J. Bojkovski, "A numerical and experimental investigation of the heat losses in thermometric fixed-point cells," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 85, pp. 321–335, 2015.
- [37] V. Le Sant, R. Morice, and G. Failleau, "Modeling of Transient Heat Transfer in Temperature Fixed Points: Indium Cell Design," *Int. J. Thermophys.*, vol. 29, no. 5, pp. 1772–1784, Oct. 2008.
- [38] G. F. Strouse and A. T. Ince, "NIST Special Publication 260–127." National Institute of

- Standards and Technology, 1997.
- [39] A. K. Dogan and S. Ugur, "Construction of Tin Fixed Point Cell," *Proc. TEMPMEKO 2001, 8th Int. Symp. Temp. Therm. Meas. Ind. Sci.*, vol. 2, 2001.
- [40] B. W. Mangum *et al.*, "Summary of comparison of realizations of the ITS-90 over the range 83.8058 K to 933.473 K: CCT key comparison CCT-K3," *Metrologia*, vol. 39, no. 2, pp. 179–205, Apr. 2002.
- [41] J. V Widiatmo, K. Yamazawa, K. Satou, J. Tamba, and M. Arai, "Study on the realization of indium point," *SICE J. Control. Meas. Syst. Integr.*, vol. 3, no. 3, pp. 178–186, 2010.
- [42] P. P. M. Steur and R. Dematteis, "Production of a New Tin Cell at INRIM," *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 303–308, 2011.
- [43] R. Da Silva and R. N. Teixeira, "Construction of an open tin cell at Inmetro," in *AIP Conference Proceedings*, 2013, vol. 1552, no. 1, pp. 249–254.
- [44] M. Kalemci, N. Arifovic, A. Bağçe, S. O. Aytakin, and A. T. Ince, "Construction of Home-Made Tin Fixed-Point Cell at TUBITAK UME," *Int. J. Thermophys.*, vol. 36, no. 8, pp. 1968–1979, 2015.
- [45] X. Li, D. Farley, D. Chen, M. Zhao, and M. Hirst, "Mini metal-cased fixed-point cells," in *Proceedings of 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, 2001, vol. 2, pp. 777–782.
- [46] X. Li, M. Zhao, and D. Chen, "Realization of the freezing points of indium, tin and zinc using stainless steel-cased cells," in *Proc. 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, 2004, pp. 221–226.
- [47] M. Fahr, S. Rudtsch, and A.-K. Gerlitzke, "Fixed-point comparison uncertainties for two cell geometries," *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, no. 11–12, pp. 2269–2280, 2011.
- [48] G. F. Strouse, "Small fixed-point cells for use in dry well block calibrators," in *Proceedings of TEMPMEKO*, 2001, vol. 8, pp. 783–788.
- [49] E. Renaot, M. H. Valin, and M. Elgourdou, "Influence of Impurities and Filling Protocol on the Aluminum Fixed Point," *Int. J. Thermophys.*, vol. 29, no. 3, pp. 852–860, Jun. 2008.
- [50] M. Fahr and S. Rudtsch, "A New Method for the Quantification and Correction of Thermal Effects on the Realization of Fixed Points," *Int. J. Thermophys.*, vol. 29, no. 1, pp. 126–138, 2008.
- [51] J. T. Zhang and Y. N. Wang, "Mechanism to Diminish the Supercooling of the Tin

- Freezing Point by using Graphite Powder," *Int. J. Thermophys.*, vol. 29, no. 3, pp. 844–851, Jun. 2008.
- [52] M. Ragay-Enot, Y. H. Lee, and Y.-G. Kim, "Fabrication of a mini multi-fixed-point cell for the calibration of industrial platinum resistance thermometers," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 7, p. 075007, 2017.
- [53] E. V Vasil'ev, A. A. Ignatov, M. I. Kalinin, and L. D. Markin, "Investigation of the Reproducibility of Melting and Freezing Curves for Tin in a Miniature Cell," *Meas. Tech.*, vol. 61, no. 5, pp. 494–500, 2018.
- [54] G. G. Graf, "Tin, Tin alloys, and Tin Compounds. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry." Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [55] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens, *Thermal Conductivity: Metallic Elements and Alloys*. New York, NY: IFI/Plenum, 1970.
- [56] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications*. New Jersey: Noyes Publications, 1993.
- [57] R. Taylor, "The thermal conductivity of pyrolytic graphite," *Philos. Mag.*, vol. 13, no. 121, pp. 157–166, 1966.
- [58] A. T. D. Butland and R. J. Maddison, "The specific heat of graphite: an evaluation of measurements," *J. Nucl. Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 45–56, 1973.
- [59] P. D. Harvey, *Engineering Properties of Steel*. Ohio: American Society for Metals, 1982.
- [60] Y. S. Touloukian and D. P. DeWitt, *Thermal radiative properties: metallic elements and alloys*. New York, NY: Springer New York, 1970.
- [61] H. Renner *et al.*, "Platinum group metals and compounds," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2000.
- [62] H. Yokokawa and Y. Takahashi, "Laser-flash calorimetry II. Heat capacity of platinum from 80 to 1000 K and its revised thermodynamic functions," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 11, no. 5, pp. 411–420, 1979.
- [63] W. F. Gale and T. C. Totemeier, *Smithells Metals Reference Book*. Elsevier Science, 2003.
- [64] V. Batagelj, J. Bojkovski, and J. Drnovšek, "The Numerical Analyses of the Temperature Gradients inside the Fixed-point cell," in *Proceedings of the 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, 2004, pp. 209–214.

- [65] A. D. Brent, V. R. Voller, and K. T. J. Reid, "Enthalpy-porosity technique for modeling convection-diffusion phase change: Application to the melting of a pure metal," *Numer. Heat Transf. Part A Appl.*, vol. 13, no. 3, pp. 297–318, 1988.
- [66] D. R. White and R. S. Mason, "Improved Initiation Technique for the Metal Fixed Points," *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 348–359, 2011.
- [67] J. V Widiatmo, K. Harada, and M. Arai, "Development of a Temperature Fixed Point Cell using High-Purity Aluminium," *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, vol. 42, no. 2, pp. 115–122, 2006.
- [68] S. Cho, J. Yu, S. K. Kang, and D.-Y. Shih, "Oxidation study of pure tin and its alloys via electrochemical reduction analysis," *J. Electron. Mater.*, vol. 34, no. 5, pp. 635–642, 2005.
- [69] H. G. Nubbemeyer, "High Temperature Platinum Resistance Thermometers and Fixed-point Cell for the Realization of the ITS-90 in the Range 0°C to 961.78°C," *Temperature*, vol. 6, pp. 199–202, 1992.
- [70] F. Edler and A. C. Baratto, "A cobalt–carbon eutectic fixed point for the calibration of contact thermometers at temperatures above 1100° C," *Metrologia*, vol. 42, no. 4, p. 201, 2005.
- [71] M. Gielen, A. G. Davies, K. Pannell, and E. Tiekink, *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*. Wiley, 2008.
- [72] ISO/IEC 17025:2017, "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración." 2017.
- [73] E. Filipe, "Validation of Calibration Methods at NMIs," *Meas. Tech.*, vol. 46, no. 4, pp. 415–420, 2003.
- [74] J. V Widiatmo, K. Satou, K. Yamazawa, J. Tamba, and M. Arai, "Anomalous behavior of a tin point cell," in *54th Annual Conference of the Society of Instrument and Control Engineers of Japan (SICE)*, 2015, pp. 124–129.
- [75] ASL, "Model F700 Precision thermometry bridge Operator's Handbook." 1996.
- [76] F. J. Wilkins and M. J. Swan, "Precision ac/dc resistance standards," in *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, 1970, vol. 117, no. 4, pp. 841–849.
- [77] Tinsley, "Standard reference resistor Model 5685 and 5695." Essex, 2018.
- [78] Isotech, "Precision Platinum Resistance Thermometer Model 670 SH & SL User Maintenance Manual/Handbook." 2011.

- [79] Isotech, "Medusa 510 / 511 Series Handbook." 2005.
- [80] BIPM IEC IFCC ILAC IUPAC OIML, "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, JCGM 100:2008 (GUM)," *Downloadable via Internet site BIPM <http://www.bipm.org/>, 2008.*
- [81] C. Croarkin and P. Tobias, "NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, Chapter 7," *NIST/SEMATECH E-handb. Stat. Methods*, 2013.
- [82] H. Sahai and M. I. Ageel, *The Analysis of Variance: Fixed, Random and Mixed Models*. Springer Science & Business Media, 2000.
- [83] International Organization for Standardization, "ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison." 2015.
- [84] W. Joung, K. S. Gam, I. Yang, and Y.-G. Kim, "Uncertainty assessment of resistance thermometry bridges," in *XX IMEKO World Congress, September, 2012*, pp. 9–14.
- [85] D. R. White, "A method for calibrating resistance thermometry bridges," *Proc. TEMPMEKO 1996*, pp. 129–134, 1997.
- [86] D. R. White *et al.*, "Uncertainties in the realization of the SPRT sub-ranges of the ITS-90," *CCT-WG3 BIPM*, 2009.
- [87] Deutscher Kalibrierdienst, *DKD-R 5-1 Guideline Calibration of Resistance Thermometers*, 10/2003 ed. Braunschweig, Germany, 2009.
- [88] M. Nakanishi and H. Sakurai, "Precise determination of hydrostatic pressure correction coefficient of triple point cell of water using cryogenic current comparator bridge," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 6R, p. 4206, 2005.
- [89] H. Sakurai, "Hydrostatic Pressure Correction Coefficient of the Triple Point Cell of Water," *CCT/05-11, BIPM*, 2005.
- [90] B. Fellmuth, K. D. Hill, J. V Pearce, A. Peruzzi, P. P. M. Steur, and J. Zhang, "Guide to the Realization of the ITS-90: Influence of Impurities." BIPM, 2015.
- [91] J. V Widiatmo, K. Harada, K. Yamazawa, and M. Arai, "Estimation of impurity effect in aluminium fixed-point cells based on thermal analysis," *Metrologia*, vol. 43, no. 6, p. 561, 2006.
- [92] B. Fellmuth and K. D. Hill, "Estimating the influence of impurities on the freezing point of tin," *Metrologia*, vol. 43, no. 1, pp. 71–83, 2006.
- [93] M. Fahr and S. Rudtsch, "Oxides in metal fixed points of the ITS-90," *Metrologia*, vol. 46, no. 5, pp. 423–438, 2009.

- [94] B. Fellmuth, J. Fischer, and E. Tegeler, "Uncertainty budgets for characteristics of SPRTs calibrated according to the ITS-90, working document of BIPM Consultative Committee on Thermometry," CCT/2001-02, 2001.