



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Modelamiento, Diseño, Construcción y Evaluación de una Celda de Punto Fijo de Indio como Patrón Termométrico para Calibración de Termómetros de Contacto

Juan David Hernández Ramírez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia

2022

Modelamiento, Diseño, Construcción y Evaluación de una Celda de Punto Fijo de Indio como Patrón Termométrico para Calibración de Termómetros de Contacto

Juan David Hernández Ramírez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Física

Director:

Ph.D., Héctor Fabio Castro Serrato

Codirector:

Msc, Andrés Jhovanny Bohórquez Garzón

V. Bo.

Visto bueno A. Bohórquez

Línea de Investigación:

Termometría

Grupo de Investigación:

Grupo de Bajas Temperaturas y Campos Magnéticos Intensos: CRYOMAG

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia

2022

A mi familia

Declaración de obra original

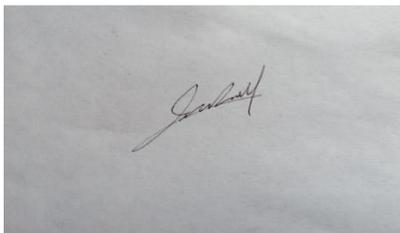
Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

A rectangular box containing a handwritten signature in black ink on a light-colored background. The signature is cursive and appears to read 'Juan David Hernández Ramírez'.

Juan David Hernández Ramírez

Fecha 26/01/2023

Agradecimientos

Esta tesis se realizó en el marco del proyecto Plan de Fortalecimiento del INM como Centro de Investigación (código 9932100271370); financiado por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación (Minciencias) y realizado conjuntamente entre el INM y la Universidad Nacional de Colombia a través del convenio especial de cooperación 001 de 2020.

Agradezco al Instituto Nacional de Metrología (INM) por permitirme realizar este proyecto de investigación y brindarme todas las herramientas necesarias para llevar a cabo esta tesis. En especial, agradezco de manera especial al físico y codirector de tesis Andrés Jhovanny Bohórquez por sus constantes revisiones, comentarios y discusiones sobre este trabajo, además por su colaboración durante el proceso de la construcción de la celda de punto fijo de indio y sus explicaciones sobre el uso de todos los implementos que requerí del Laboratorio de Temperatura y Humedad para llevar a cabo este proyecto, las participaciones en los congresos y la elaboración de los artículos científicos. Agradezco a los ingenieros Sergio Andrés Medellín y Alexandra Ramírez Moreno por la maquinación de todas las piezas de grafito que se emplearon para construir la celda de punto fijo. Al físico Ciro Alberto Sánchez por sus discusiones sobre termometría y recomendaciones sobre bibliografía que fue de utilidad a lo largo del proyecto. Finalmente agradezco al profesor Héctor Fabio Castro por sus comentarios, correcciones y valiosas discusiones para poder llevar a cabo esta tesis de manera satisfactoria.

Resumen

Se diseñó, construyó y evaluó de manera satisfactoria una celda de punto fijo de indio cerrada. Se desarrolló un modelo computacional para estudiar el proceso de solidificación de un metal puro, el cual permite variar los parámetros geométricos de la celda. Este modelo se validó con los resultados experimentales obtenidos de la celda. Finalmente, se realizó un ejercicio de calibración con un termómetro de resistencia de platino en el sub-intervalo H₂O-In.

Se realizaron once curvas de solidificación y se obtuvo una temperatura de solidificación promedio de 429.746493 K con una incertidumbre expandida de 2.7 mK, para un factor de cobertura $\kappa = 2$, con una duración máxima del plateau de 8 h. Estos resultados son satisfactorios ya que son comparables con los de celdas de punto fijo de indio de otras instituciones metroológicas. Los resultados obtenidos se validaron a partir de dos métodos: 1. La prueba de error normalizado, donde se concluyó que la temperatura de solidificación de la celda construida es comparable con la celda de punto fijo de un proveedor externo que posee actualmente el Instituto Nacional de Metrología (INM) 2. Al evaluar la incertidumbre de medición debido a la repetibilidad de la transición de fase de la celda, cuya contribución a la incertidumbre expandida fue menor al 5 %. La validación del modelo computacional fue exitosa al obtener un error absoluto de 0.86 mK respecto al valor experimental y una incertidumbre expandida máxima en sub-intervalo H₂O-In de 3.0 mK. Se concluye que los objetivos de este trabajo fueron alcanzados exitosamente y la celda construida es apropiada para las actividades de laboratorio intencionadas por la Subdirección de Metrología Física del INM.

Palabras clave: Celda de punto de indio, Incertidumbre expandida, Curva de solidificación, Transición de fase.

Abstract

Modeling, Design, Construction and Evaluation of an Indium Fixed Point Cell as Thermometric Standard for Calibration of Contact Thermometers

A closed indium fixed point cell was satisfactorily designed, built and evaluated. A computational model was developed to study the solidification process of a pure metal, allowing the variation of design geometric parameters of the cell. This model was validated from the experimental results obtained from the cell, finally, a calibration exercise was carried out with a thermometer of platinum resistance in the H₂O-In sub-range.

Eleven solidification curves were carried out and an average solidification temperature of 429.746493 K was obtained with an expanded uncertainty of 2.7 mK for a coverage factor $\kappa = 2$, with a maximum duration of the plateau of 8 h. These results are satisfactory as they are comparable with those of indium fixed point cells from other metrological institutions. The results obtained were validated using two methods: 1. The normalized error test, where it was concluded that the solidification temperature of the built cell is comparable with the fixed-point cell of an external provider currently owned by the National Institute of Metrology (INM) and 2. By evaluating the measurement uncertainty due to the repeatability of the phase transition of the cell, whose contribution to the expanded uncertainty was less than 5 %. The validation of the computational model was successful, obtaining an absolute error of 0.86 mK with respect to the experimental value and a maximum expanded uncertainty in the H₂O-In sub-interval of 3.0 mK. We concluded that the objectives of this work were satisfactorily achieved and the cell built is appropriate for the laboratory activities intended by the INM Physical Metrology Sub directorate.

Keywords: Indium fixed point cell, Expanded uncertainty, Solidification curve, Phase transition.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIV
Lista de tablas	XVIII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XIX
Introducción	1
1 Temperatura y Transiciones de Fase	5
1.1 Definición de temperatura	5
1.2 Ley cero de la termodinámica	5
1.3 Temperatura termodinámica	6
1.4 Transiciones de fase de sustancias puras	7
1.4.1 Punto triple y punto eutéctico	11
1.4.2 Punto de fusión y solidificación	13
1.5 Curva de solidificación	16
1.6 Efecto de las impurezas	18
1.7 Modelo matemático de la solidificación	20
1.7.1 Conservación de la masa	21
1.7.2 Conservación del momentum	21
1.7.3 Conservación de la energía	22
1.7.4 Números adimensionales	24
1.8 Ley de Radiación de Planck	25
2 Escala Internacional de Temperatura ITS-90	27
2.1 Termómetro de presión de vapor de He ³ y He ⁴ (entre 0.5 K hasta 5.0 K)	30
2.2 Termómetro de He ³ o He ⁴ (entre 3.0 K hasta 24.5561 K)	31
2.3 Termómetro de resistencia de platino (de 13.8033 K hasta 1234.93 K).....	31
2.3.1 De 13.8033 K hasta 273.16 K	32
2.3.2 De 273.15 K hasta 1234.93 K	33
2.4 Temperaturas superiores a 1234.93 K	34
2.5 Técnica de realización de puntos fijos en el intervalo indio a plata	35
2.5.1 Termómetros de resistencia de platino (SPRT).....	36
2.5.2 Puente de resistencias.....	38
2.5.3 Horno tipo "Heat pipe"	41
2.6 Modelo matemático para calcular la resistencia	42
2.6.1 Resistor de referencia.....	44
2.6.2 Auto-calentamiento.....	45

2.6.3	Presión hidrostática.....	46
2.6.4	Presión al interior de la celda	47
2.6.5	Impurezas	48
2.6.6	Zona de plateau	49
2.6.7	Repetibilidad del SPRT	49
2.6.8	Inmersión	49
2.6.9	Certificado de calibración	49
2.6.10	Composición isotópica.....	49
2.6.11	Repetibilidad del cambio de fase.....	50
3	Diseño, Llenado y Construcción de la Celda de Punto Fijo.....	51
3.1	Piezas.....	51
3.1.1	Pellets de indio.....	51
3.1.2	Cubierta de cuarzo	51
3.1.3	Crisol.....	52
3.1.4	Tapa del crisol.....	53
3.1.5	Termopozo de grafito	54
3.1.6	Espaciadores y escudos térmicos	56
3.1.7	Termopozo de vidrio borosilicato.....	57
3.1.8	Soporte	58
3.1.9	Tapa de la celda.....	58
3.2	Llenado de la celda.....	59
3.3	Procedimiento de ensamble de la celda.....	62
4	Punto de Solidificación del Indio	65
4.1	Sistema de medición.....	65
4.1.1	Horno tipo 'heat pipe' de agua ISOTECH 17702W	67
4.1.2	Puente de termometría de precisión MicroK Gold ISOTECH.....	67
4.1.3	Termómetro de resistencia de platino pt 25.5 Ω , modelo 670 ISOTECH	68
4.2	Procedimiento para realizar las curvas de solidificación.....	69
4.3	Determinación del comienzo y final del plateau	71
4.4	Resultados.....	75
4.4.1	Autocalentamiento.....	78
4.4.2	Inmersión	78
4.4.3	Repetibilidad de la transición de fase	79
4.4.4	Presupuesto de incertidumbre.....	81
4.5	Prueba de Error Normalizado	82
5	Modelo Computacional.....	85
5.1	Geometría del Crisol y Condiciones de Frontera.....	85
5.2	Software	87
5.3	Validación del algoritmo.....	87
5.4	Curva de Solidificación en Distintas Geometrías.....	88
6	Ejercicio de calibración en el sub-intervalo H₂O-In	92
7	Conclusiones y recomendaciones	97
7.1	Conclusiones	97
7.2	Recomendaciones	99

A. Anexo: Publicaciones y ponencias en eventos científicos	101
B. Anexo: Coeficientes de las funciones de referencia de la ITS-90.....	105
8 Bibliografía	107

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Sistemas que alcanzan el equilibrio termodinámico al encontrarse separados por una pared diatérmica.	5
Figura 1-2: Transitividad del equilibrio térmico [3].	6
Figura 1-3: Características de una transición de primer orden. a) Función de Gibbs molar, b) Entropía molar, c) Volumen molar y d) Capacidad calorífica a presión constante molar.....	10
Figura 1-4: Diagrama de fase del agua. El punto triple ocurre a 0.006 atm de presión y a una temperatura de 0.01 °C [8].	11
Figura 1-5: Diagrama de fase (T vs X_{NaCl}) de la mezcla entre agua y sal. El punto E representa el punto eutéctico que se encuentra a 21 °C y una concentración de 29 % de sal [5].	13
Figura 1-6: Dependencia de la temperatura de fusión del indio con la presión en el intervalo 0 a 400 MPa, junto a una regresión de un polinomio de grado 2 [13].	15
Figura 1-7: Dependencia de la temperatura de fusión del indio con la presión en el intervalo 0 a 0.5 MPa, el punto azul representa la temperatura de fusión a 1 atm de presión [13].	15
Figura 1-8: Curva de solidificación del indio de alta pureza [16].	16
Figura 1-9: Formación de microcristales en un fluido. En el caso de los metales los núcleos toman la forma de dendritas [5].	17
Figura 1-10: Recalescencia en metales puros [15]. Se observa un aumento de temperatura debido al calor latente liberado por el líquido subenfriado.	18
Figura 2-1: Representación de los rangos, sub-rangos, puntos fijos e instrumentos de interpolación de la ITS-90 [12].	30
Figura 2-2: Esquema del sistema de medición de temperatura en una celda de punto fijo [11].	35
Figura 2-3: Resistividad en función de la temperatura para un material metálico [27]. ...	36
Figura 2-4: Esquema de un termómetro de resistencia de platino de tallo largo, el elemento sensor posee una longitud entre 35 mm y 50 mm [26].	37
Figura 2-5: Esquema del elemento sensor de dos LSPRTs [26].	38
Figura 2-6: Circuito método potenciométrico [28].	39
Figura 2-7: Variación en la topología del circuito del método de potenciómetro [30].	40
Figura 2-8: Puente de Wheatstone [28].	41
Figura 2-9: Esquema de un corte transversal de un horno tipo heat pipe [12].	42

Figura 3-1: Cubierta de cuarzo. a) Plano vista lateral b) Foto lateral. Las dimensiones están en milímetros.	52
Figura 3-2: Crisol. a) Plano vista lateral del crisol, b) Plano vista superior del crisol c) Foto isométrica del crisol. Las dimensiones están en milímetros.....	53
Figura 3-3: Tapa del crisol. a) Plano vista lateral de la tapa de grafito, b) Plano vista superior de la tapa de grafito, c) Foto vista lateral de la tapa de grafito, d) Foto vista superior de la tapa de grafito. Las dimensiones están en milímetros.	54
Figura 3-4: Termopozo de grafito. a) Plano vista lateral, b) Plano vista superior, C) Foto vista lateral de grafito. Las dimensiones están en milímetros.	55
Figura 3-5: Vista lateral del termopozo en la tapa.	55
Figura 3-6: Vista superior del ensamble crisol-tapa-termopozo de grafito.....	56
Figura 3-7: Espaciador. a) Plano vista lateral, b) Plano vista superior, c) Foto vista superior. Las dimensiones están en milímetros.	56
Figura 3-8: Escudo térmico: a) Plano vista lateral, b) Plano vista superior, c) Foto vista lateral. Las dimensiones están en milímetros.	57
Figura 3-9: Termopozo de vidrio borosilicato: a) Plano vista lateral termopozo de vidrio de borosilicato, b)Foto vista lateral. Las dimensiones están en milímetros.	57
Figura 3-10: A) Plano vista lateral del soporte, B) Plano vista superior del soporte, C) Foto vista isométrica del soporte.	58
Figura 3-11: Tapa de la celda. a) Vista isométrica, b) Vista superior.	58
Figura 3-12: Esquema del proceso de llenado del crisol en dos etapas con pellets de indio [45].....	60
Figura 3-13: Esquema tapa de acero.....	60
Figura 3-14: Cilindros de teflón y de acero para el proceso de llenado de la celda.	61
Figura 3-15: Sistema para la fundición del indio dentro del crisol.	61
Figura 3-16: Inserción de la varilla de cuarzo para empujar el termopozo dentro del crisol.	62
Figura 3-17: Celda de punto fijo ensamblada. a) Diagrama esquemático, b) Foto vista lateral.	63
Figura 4-1: Esquema del sistema de control y medición de temperatura en la celda de punto fijo de indio. 1) Celda de punto fijo de indio, 2) Horno tipo 'heat pipe', 3) Puente de termometría de precisión, 4) Termómetro de resistencia de platino, 5) Software de adquisición de datos, 6) Resistencia de referencia, 7) Baño para mantenimiento de la resistencia de referencia.	66
Figura 4-2: Vista frontal y superior del horno tipo 'heat pipe' de agua del proveedor ISOTECH de referencia 17702W. Vista frontal 1: Puerto USB, 2: Puerto ethernet, 3: Controlador principal, 4: Controlador temperatura máxima, 5: Switch de prendido. Vista superior 1: Calentador heat pipe, 2: Zona de precalentamiento [47].	67
Figura 4-3: Vista frontal puente de termometría de precisión MicroK Gold ISOTECH [48].	68
Figura 4-4: Termómetro de resistencia de platino modelo 670 de ISOTECH [49].	69
Figura 4-5: Curva de solidificación obtenida a partir de la celda de punto fijo de indio construida en el INM.....	71

Figura 4-6: Esquema de una curva de solidificación y la estimación de los puntos de inicio y final de la transición de fase con interpolación lineal. T_i : Inicio de la solidificación, T_f : Final de la solidificación, a : Interpolación lineal de los puntos antes de la solidificación, b : interpolación lineal de los puntos durante la solidificación, c : Interpolación lineal de los puntos después de la solidificación. 72

Figura 4-7: Esquema de una curva de fusión y la estimación de los puntos de inicio y final de la transición de fase. T_b : Inicio de la fusión, T_e : Final de la fusión, $T_{i,d,s}$: Puntos de corte de un polinomio de grado 3 para determinar el valor de la temperatura de fusión, a : Interpolación lineal de los puntos antes de la fusión, b : interpolación lineal de los puntos durante la fusión, c : Interpolación lineal de los puntos después de la fusión [52]. 72

Figura 4-8: Cociente entre la resistencia del SPRT en una celda de estaño y el punto triple del agua (Eq.(2.5)) y la potencia consumida del horno en función del tiempo. La línea punteada azul marca el final del plateau y se observa que se produce un cambio abrupto en la potencia consumida por el horno [53]. 73

Figura 4-9: Interpolación mediante splines de la curva de solidificación representada en la Figura 4-5. 74

Figura 4-10: Diferencia entre los datos experimentales y la interpolación mediante splines. Se observa que las oscilaciones se producen a partir de 8.7 h marcando así el final del proceso de solidificación. 74

Figura 4-11: a) Curva de solidificación obtenida a partir de la celda de punto fijo de indio . A: Temperatura a la cual se encuentra el indio fundido, B: Temperatura del punto de solidificación, C: Consigna del horno empleada para generar el proceso de solidificación, D: Subenfriamiento del indio fundido, E: Recalescencia. b) Ampliación de la curva de solidificación F: Zona de plateau, G: Solidificación, H: Diferencia de temperatura entre le comienzo y final de la solidificación. 75

Figura 4-12: Curva de solidificación empleando una corriente de excitación de 2 mA. 76

Figura 4-13: Curva de inmersión celda de punto fijo de indio. 79

Figura 4-14: Lag-plot de los valores de la diferencia de la resistencia entre el comienzo y el final del plateau para las 10 curvas de solidificación realizadas con la celda de punto fijo de indio. 80

Figura 4-15: Diferencia de la temperatura de solidificación entre las celdas de punto fijo de indio respecto al valor de la ITS-90. La celda cerrada hace referencia a la celda de punto fijo de indio construida en este trabajo, la celda abierta fue adquirida por el INM de un proveedor externo. 84

Figura 5-1: a) Geometría del sistema crisol-indio, b) Condiciones de frontera. 86

Figura 5-2: Comparación de resultados experimental y simulación de la curva de solidificación de la celda de punto fijo de indio cerrada del INM. 88

Figura 5-3: Simulación de la curva de solidificación al variar el parámetro a 89

Figura 5-4: Simulación de la curva de solidificación al variar el parámetro b 90

Figura 5-5: Simulación de la curva de solidificación al variar el parámetro H 90

Figura 5-6: Simulación de la curva de solidificación al variar los tres parámetros. 91

Figura 6-1: Propagación de incertidumbre para el sub-intervalo H_2O -In. 95

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1: Valores de temperatura asignados por la ITS-90 y su dependencia con la presión dentro de la celda y profundidad del elemento sensor [25].	28
Tabla 4-1: Valor de la temperatura de solidificación y su diferencia respecto al valor definido en la ITS90 (429.7485 K) y la correspondiente duración del plateau.	76
Tabla 4-2: Valor de resistencia, W_i y la diferencia en el valor de la resistencia entre el comienzo y el final del plateau de 10 curvas de solidificación de la celda de punto fijo de indio.	77
Tabla 4-3: Presupuesto de incertidumbre de medición asociado a la temperatura indicada por un termómetro SPRT en el punto fijo del indio	81
Tabla 4-4: Resultados de evaluación del estadístico de desempeño.	83
Tabla 5-1: Propiedades físicas del indio y del grafito utilizadas en la simulación.	86
Tabla 5-2: Valores de los parámetros geométricos de las celdas de punto fijo utilizados en la simulación. La celda 1 hace referencia a la celda construida en este trabajo.	89
Tabla 6-1: Resistencia del termómetro en el punto triple del agua.	92
Tabla 6-2: Cociente de resistencia eléctrica $W(t_{90}) = R(t_{90}) / R(0.01 \text{ } ^\circ\text{C})$	93
Tabla 6-3: Coeficientes de la función de desviación EIT – 90.	93
Tabla 6-4: Presupuesto de incertidumbre de la celda de agua y la celda de indio.	94

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Primera constante crioscópica	$\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Eq.(1.19)
$A(D), A(0)$	Constantes de depresión isotópica	K	Eq.(2.44)
c_1	Fracción molar de las impurezas	Mol	Eq.(1.18)
F	Fracción líquida	1	Eq.(1.21)
L	Calor latente de fusión	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	Eq.(1.19)
L_v	Radiancia espectral	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	Eq.(1.39)
m_1	Pendiente de la curva de liquidus de la impureza	$\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$	Eq.(1.22)
n	Grados de libertad	1	Eq.(1.6)
$R(T)$	Resistencia a temperatura T	Ω	Sección 2.3
Ra	Número de Raleigh	1	Eq.(1.37)
s	Entropía	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	Eq.(1.2)
Ste	Número de Stefan	1	Eq.(1.38)
T	Temperatura	K	Eq.(1.5)
T_{90}	Temperatura según la Escala Internacional de Temperatura de 1990 en grados Kelvin	K	Tabla 2-1
t_{90}	Temperatura según la Escala Internacional de Temperatura de 1990 en grados Celsius	$^{\circ}\text{C}$	Tabla 2-1
$U(T)$	Incertidumbre expandida	K	Tabla 4-3
$u(T)$	Incertidumbre típica	K	Eq.(2.25)
$W(T)$	Relación entre la resistencia a temperatura T y en el TPW	1	Eq.(2.5)
$W_r(T)$	Función de referencia a temperatura T	1	Eq.(2.10) y (2.13)
X	Ratio: Relación de la resistencia medida a la resistencia de referencia	1	Eq.(4.1)

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
β	Coefficiente de temperatura del resistor	$\Omega\cdot\text{K}^{-1}$	Eq.(2.28)
δD	Desviación de composición isotópica D	1	Eq.(2.44)
δO^{18}	Desviación de composición isotópica O ¹⁸	1	Eq.(2.44)
κ	Factor de cobertura	1	Tabla 4-3
λ	Porosidad	1	Eq.(1.27)
μ	Viscosidad dinámica	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Eq.(1.27)
ν	Frecuencia	s^{-1}	Eq.(1.39)

Subíndices

Subíndice	Término
bath	Baño
celda	Celda
cert	Certificado
DNL	No linealidad diferencial
H ₂ O	Punto triple del agua
hf	Error de inmersión(Heat flux)
hyd	Presión hidrostática
INL	No linealidad integral
imp	Impurezas
iso	Corrección isotópica
imp	Impurezas
In	Punto de solidificación del indio
liq	Líquido
hf	Error de inmersión(Heat flux)
iso	Corrección isotópica
obs	Observado
OME	Estimación máxima general
PhT	Transición de fase
rep	Repetibilidad
s	Patrón
SIE	Suma de Elementos Individuales

Abreviaturas

Abreviatura	Término
BIPM	Oficina Internacional de Pesas y Medidas
INM	Instituto Nacional de Metrología
ITS-90	Escala Internacional de Temperatura de 1990
SPRT	Termómetro de resistencia de platino
TPW	Punto triple del agua

Introducción

La diseminación de la trazabilidad metrológica a las unidades base del Sistema Internacional de Unidades (SI) es un aspecto fundamental en la consolidación de la calidad y el progreso de la economía de un país. En Colombia el Instituto Nacional de Metrología (INM) tiene la responsabilidad de establecer los patrones de referencia para medición de varias magnitudes físicas y tiene como misión: “Coordinar la metrología científica e industrial, desarrollar actividades de ciencia, tecnología e innovación, asegurar la trazabilidad al Sistema Internacional de unidades (SI) y prestar servicios metrológicos contribuyendo a la confiabilidad de las mediciones, la productividad y competitividad de sectores productivos y el bienestar de los ciudadanos.” [1] .

En particular, la temperatura constituye una de las magnitudes base del SI de mayor criticidad en procesos científicos e industriales; la gran mayoría de resultados de medición y presupuestos de incertidumbre incluyen correcciones y/o fuentes de incertidumbre por temperatura. En este sentido, la diseminación de la trazabilidad a la unidad base del Kelvin es crucial para el mantenimiento y desarrollo de una sociedad. En el INM, el Laboratorio de Temperatura y Humedad de la subdirección de física se encarga de esta labor [1].

A lo largo de los años, la comunidad internacional ha propuesto distintos modelos para diseminar la trazabilidad metrológica al Kelvin; es así como, desde finales del siglo XX se propuso y estableció la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90, por sus siglas en inglés) como patrón estandarizado y confiable que permita realizar mediciones de temperatura de forma precisa, garantizando su reproducibilidad. La ITS-90 está compuesta por 14 puntos fijos de temperatura definidos con base en transiciones de fase de sustancias puras, y esta principalmente diseñada para calibrar termómetros de contacto de resistencia de platino a partir de un sistema conocido como celda de punto fijo.

Actualmente el Laboratorio de Temperatura y Humedad del INM cuenta con varias celdas de punto fijo que le permiten abarcar temperaturas desde el punto triple del mercurio ($-38.83\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta el punto de solidificación del aluminio ($660.32\text{ }^{\circ}\text{C}$). La mayoría de las celdas de punto fijo del INM han sido adquiridas de proveedores externos. Desde la Subdirección de Metrología Física del INM, apoyado por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación (MinCiencias) se ha formulado un proyecto que consiste en realizar el diseño, construcción y evaluación de una celda de punto fijo de indio, a fin de continuar con la implementación del patrón nacional ITS-90. Este trabajo se realizó en el marco del proyecto “Plan de Fortalecimiento del INM como Centro de Investigación” (código 9932100271370) desarrollado en colaboración entre el INM y la UNAL.

El trabajo está dividido de la siguiente manera:

En el **capítulo 1** se presentan la definición de temperatura y la ley cero de la termodinámica, las cuales constituyen el principio fundamental de los termómetros de contacto, además, se explica la fenomenología de las transiciones de fase de sustancias puras desde una perspectiva macroscópica la cual es la base para la elaboración de la Escala Internacional de Temperatura de 1990.

En el **capítulo 2** se describe como está constituida la ITS-90, se muestran los puntos fijos que la componen y las funciones de interpolación entre estos, luego, se explica el montaje experimental que se utiliza para reproducir la transición de fase de las sustancias puras, después se detalla el modelo matemático que permite calcular las correcciones a la temperatura debido a diferentes fenómenos físicos y su correspondiente incertidumbre de medición.

En el **capítulo 3** se detallan los aspectos experimentales de este trabajo: materiales, dimensiones y función de cada una de las piezas que componen la celda de punto fijo de indio. Posteriormente se describe el procedimiento que se llevó a cabo para incorporar el indio dentro del crisol evitando el depósito de impurezas y, finalmente, se muestra el proceso de ensamblaje de la celda para que pueda ser utilizada para reproducir el punto de solidificación del indio.

En el **capítulo 4** se muestran los resultados obtenidos a partir de la realización de 10 curvas de solidificación utilizando la celda de punto fijo de indio. Primero se detalla el sistema de medición, después, se explica el procedimiento utilizado para realizar la curva de solidificación y para determinar el comienzo y el final del plateau, posteriormente, se explica el modelo matemático para determinar la resistencia del SPRT con su correspondiente incertidumbre de medición y finalmente, se comparan las temperaturas de solidificación entre la celda realizada y una celda adquirida de un proveedor externo a partir de una prueba de error normalizado.

En el **capítulo 5** se presenta un modelo basado en dinámica de fluidos computacional de la celda de punto fijo de indio, el cual se validó a partir de los resultados experimentales mostrados en la sección anterior. Además, se realizaron simulaciones de curvas de solidificación variando la geometría del crisol y el termopozo para verificar los parámetros que optimizan la duración del plateau y la diferencia de temperatura del cambio de fase respecto al valor asignado por la ITS-90.

Finalmente, en el **capítulo 6**, se presentan los resultados obtenidos de un ejercicio de calibración de un SPRT en el intervalo agua-indio como aplicación de la celda construida.

1 Temperatura y Transiciones de Fase

1.1 Definición de temperatura

Cuando dos sistemas macroscópicos se encuentran separados por una pared rígida, la cual no permite el intercambio de masa entre ellos, eventualmente llegarán a un estado de equilibrio. La propiedad física macroscópica que caracteriza este fenómeno y que tiene el mismo valor en ambos sistemas se llama “temperatura”, la frontera que los separa se conoce como “pared diatérmica” y la energía de intercambio como “calor”. La Figura 1-1 muestra un diagrama del proceso de equilibrio descrito [2].

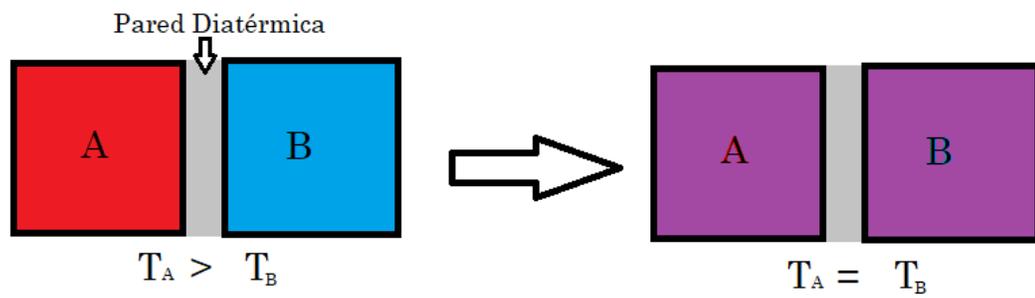


Figura 1-1: Sistemas que alcanzan el equilibrio termodinámico al encontrarse separados por una pared diatérmica.

1.2 Ley cero de la termodinámica

La ley cero establece algunas propiedades de los cuerpos que se encuentran en equilibrio termodinámico [2]:

- Dos sistemas que están en equilibrio térmico se encuentran a la misma temperatura.

- El equilibrio térmico es transitivo, es decir, si un sistema A está en equilibrio con un sistema B, y a su vez el sistema B se encuentra en equilibrio con un sistema C, entonces los sistemas A y C están en equilibrio. La Figura 1-2 presenta un diagrama de este principio.
- La temperatura es una cantidad intensiva (i.e. no depende de la cantidad de materia de la sustancia).
- Dos sistemas que se encuentren a diferente temperatura y estén en contacto, van a interactuar y eventualmente lograr un equilibrio térmico mediante el intercambio de calor del sistema que se encuentra a mayor temperatura hacia el que se encuentra a menor temperatura.
-

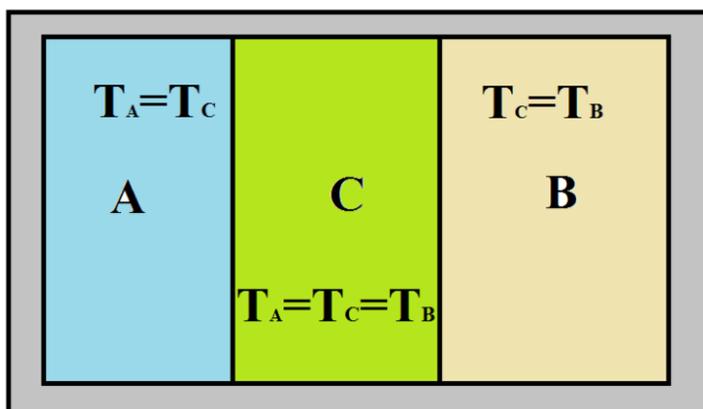


Figura 1-2: Transitividad del equilibrio térmico [3].

1.3 Temperatura termodinámica

La primera ley de la termodinámica de un proceso infinitesimal viene dada por la Eq.(1.1)

$$dU = dW + dQ \quad (1.1)$$

Donde dU es el cambio de la energía interna, dW la cantidad de trabajo realizado y dQ la cantidad de calor dado al sistema.

Cuando el proceso es reversible se satisface la Eq.(1.2)

$$dQ = T dS \quad (1.2)$$

Donde S corresponde a la entropía del proceso y T la temperatura. Reemplazando la Eq.(1.2) en la Eq.(1.1), se obtiene:

$$dU = -pdV + TdS \quad (1.3)$$

Por otro lado, si se asume que la energía interna del sistema es función únicamente del volumen y la entropía, su variación viene dada por la ecuación

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial S} dS \quad (1.4)$$

Comparando la Eq.(1.3) y la Eq.(1.4), se obtiene la definición formal de la temperatura termodinámica que viene dada por la Eq.(1.5), en donde se evidencia que esta magnitud corresponde a la variación de la energía interna de un sistema respecto de la variación en su entropía a un volumen constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (1.5)$$

1.4 Transiciones de fase de sustancias puras

Las transiciones de fase de sustancias puras ocurren a temperaturas bastante estables durante periodos de tiempo cercanos a 5 horas bajo condiciones controladas, debido a ello, constituyen un sistema ideal para generar un patrón de referencia en la magnitud de temperatura termodinámica.

El número de grados de libertad de un sistema es el número de observables, tales como la presión o la temperatura, que pueden ser fijados para que el sistema esté completamente determinado [4]. El número de grados de libertad se puede calcular a partir de la regla de fases de Gibbs [1]

$$n = c - f + 2 \quad (1.6)$$

Siendo n el número de grados de libertad, c el número de sustancias del sistema y f el número de fases que están coexistiendo. A continuación, se presentan dos aplicaciones de la Eq.(1.6) para conocer el número de grados de libertad durante la transición de fase de sustancias puras ($c = 1$), este caso es de particular interés en este trabajo debido a que la Escala Internacional de Temperatura está constituida principalmente por la transición de fase de elementos de alta pureza y el punto triple del agua, como se observa en la Tabla 2-1. En el caso de sustancias puras, el equilibrio de tres fases está representada en el por un único punto donde coexisten las tres fases ($n = 0$), dos fases pueden encontrarse en equilibrio a lo largo de una línea monovariante ($n = 1$) y una región en el plano corresponde a los valores de temperatura y presión donde se puede presentar alguna de las tres fases de la sustancia ($n = 2$) como se observa en la Figura 1-4.

Cuando los constituyentes están involucrados en r reacciones, la regla de fases de Gibbs se puede generalizar como [5]

$$n = c - r - f + 2 \quad (1.7)$$

Cuando p fases se vuelven indistinguibles se dice que se tiene un punto crítico de orden p , además $r = p - 1$ reacciones ocurren durante este fenómeno, por lo tanto

$$n = c - (p - 1) - p + 2 = c - 2p + 3 \quad (1.8)$$

Como el número de grados de libertad debe ser igual o mayor a cero, el número de constituyentes debe ser $c \geq 2p - 3$ para observar un punto crítico de orden p . En particular cuando solo hay un constituyente, esta condición se cumple para $p = 1, 2$, es decir que en sustancias puras se pueden observar puntos críticos de orden 1 y 2.

En 1933 Eherenfest propuso una clasificación basada en potenciales termodinámicos para determinar el orden de una transición [5] [6]:

Transiciones de primer orden: Se caracterizan por presentar discontinuidades en la entropía y el volumen molares, las cuales están asociadas con la primera derivada de potenciales termodinámicos, además, hay presencia de calor latente durante la transición.

Transiciones de segundo orden: Los potenciales y sus primeras derivadas son continuas, mientras que algunas variables asociadas a la segunda derivada presentan saltos o tienden al infinito en el punto de transición, no hay presencia de calor latente durante la transición.

En particular, es de interés para este trabajo las transiciones de fase de primer orden ya que son procesos isotérmicos que se pueden reproducir a un valor constante de presión [6], por lo tanto, son un fenómeno físico ideal para realizar patrones de referencia termométricos. Estas transiciones se describen a partir de la función de Gibbs molar g la cual se relaciona con la entropía y volumen molares mediante

$$-\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = s \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v \quad (1.10)$$

La discontinuidad de la Eq.(1.9) se debe a la presencia del calor latente durante la transición de fase el cual se relaciona con el cambio en la entropía mediante la Eq.(1.2), mientras que la discontinuidad de la Eq.(1.10) es consecuencia del cambio en la densidad del material durante la transición de fase. Una representación de la dependencia de estas propiedades físicas en función de la temperatura se observa en la Figura 1-3.

C

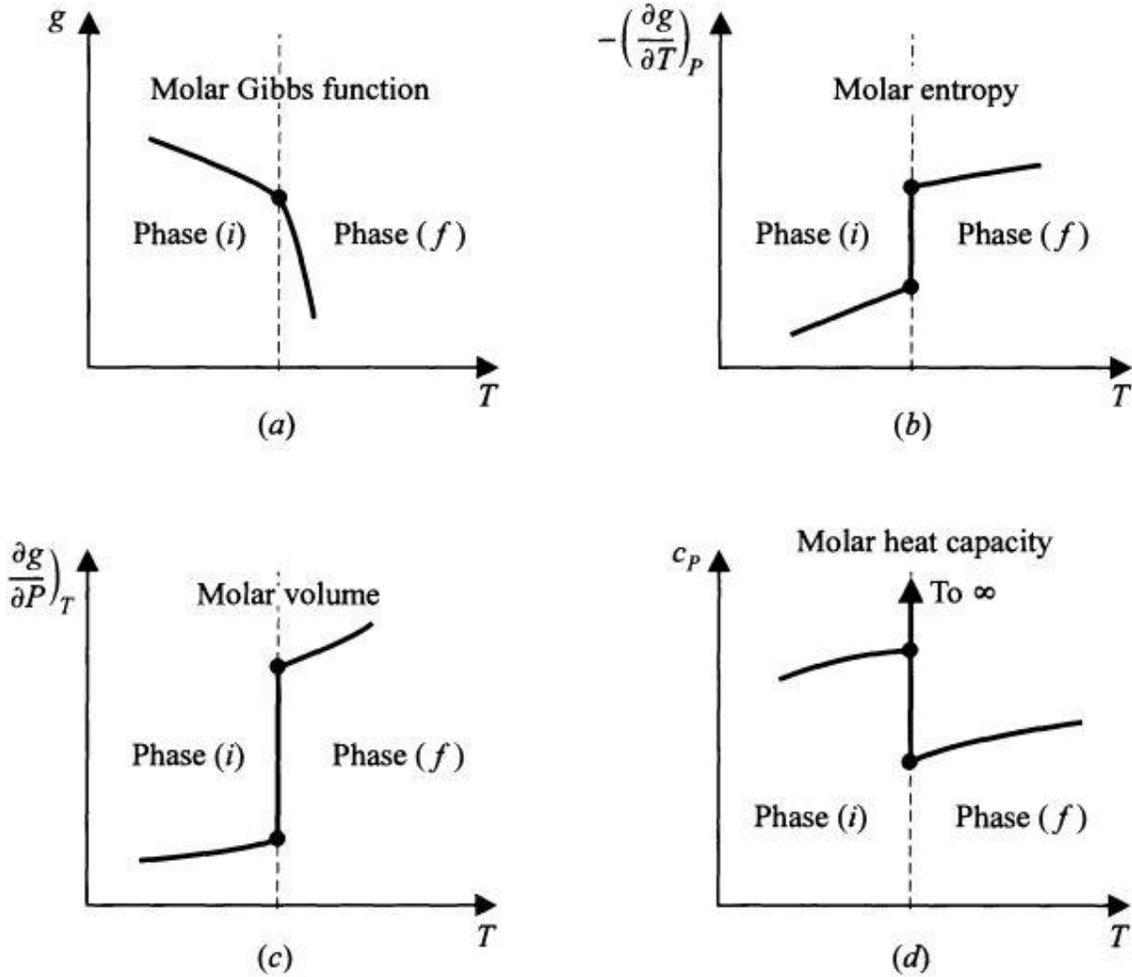


Figura 1-3: Características de una transición de primer orden. a) Función de Gibbs molar, b) Entropía molar, c) Volumen molar y d) Capacidad calorífica a presión constante molar.

A partir de las Eq.(1.2) y Eq.(1.5) se puede construir las ecuaciones TdS , en particular tenemos que [6]

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad (1.11)$$

Integrando y usando el hecho de que la temperatura es constante ($dT = 0$) y es función únicamente de la presión en transiciones de primer orden (según la regla de Gibbs), obtenemos

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \quad (1.12)$$

Esta igualdad se conoce como ecuación de Clausius-Clapeyron, Δh es el cambio en la entalpía molar y corresponde al calor latente molar, T es la temperatura de la transición de fase y Δv es el cambio en el volumen molar. Esta relación aplica para cualquier transición de fase de primer orden que ocurra a temperatura y presión constantes.

1.4.1 Punto triple y punto eutéctico

El punto triple de una sustancia consiste en el equilibrio térmico de la fase sólida, líquida y gaseosa como se observa en la Figura 1-4. Aplicando la regla de fases de Gibbs de la Eq.(1.6), con $c = 1$ y $f = 3$, se observa que los grados de libertad son igual a cero en esta situación, lo cual implica que el punto triple de una sustancia pura ocurre en un único valor de temperatura y presión independientemente de las condiciones externas, por este motivo es un sistema ideal para el establecimiento de patrones de referencia en temperatura [7].

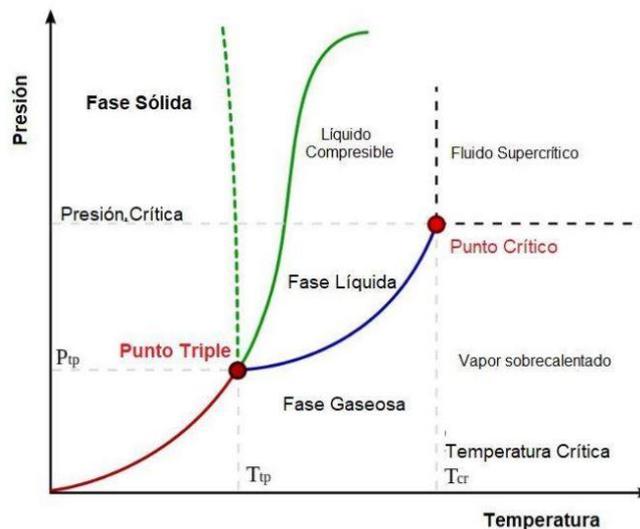


Figura 1-4: Diagrama de fase del agua. El punto triple ocurre a 0.006 atm de presión y a una temperatura de 0.01 °C [8].

La situación es más compleja en mezclas de dos o más constituyentes, ($c \geq 2$). En particular, en sistemas binarios ($c = 2$) donde se poseen dos sustancias A y B, con concentraciones x_A y x_B y ($x_A + x_B = 1$), se observa un punto fijo conocido como “punto eutéctico” para un valor fijo de presión, concentración y temperatura. En el punto eutéctico los sólidos A y B coexisten con la solución líquida como se observa en la Figura 1-5, al reemplazar $c = 2$ y $f = 4$ en la Eq.(1.6) vemos que el punto eutéctico no posee grados de libertad, por este motivo algunos puntos eutécticos de mezclas binarias han permitido establecer puntos secundarios como referencia termométrica en la Escala Internacional de Temperatura [9] [10]. Aunque el punto triple y el punto eutéctico de sustancias de alta pureza funcionan como patrones termométricos para la elaboración de la Escala Internacional de Temperatura debido a que no poseen grados de libertad, en algunos de estos la presión del punto triple es muy alta lo que representa un limitante al momento de reproducirlos [2]. Por ejemplo, el punto triple del indio genera presión de vapor del orden de 1 kPa a una temperatura de 156.5945 °C [11], por este motivo resulta más práctico establecer puntos fijos de alta temperatura a partir de la fusión o solidificación de materiales de alta pureza a una presión fija (en la ITS-90 se utiliza 1 atm como la presión de referencia).

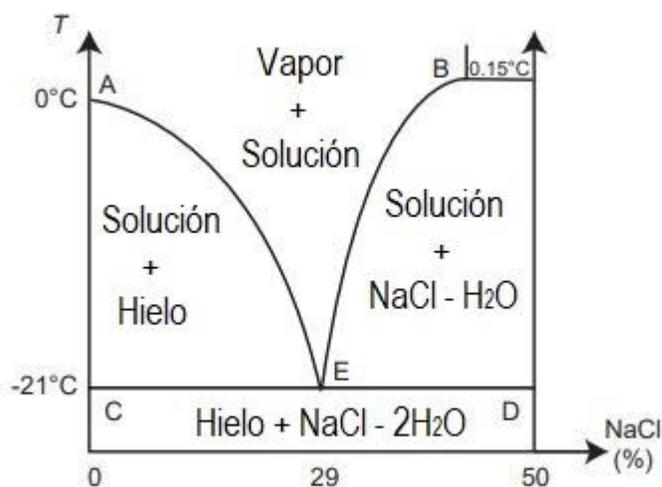


Figura 1-5: Diagrama de fase (T vs X_{NaCl}) de la mezcla entre agua y sal. El punto E representa el punto eutéctico que se encuentra a 21 °C y una concentración de 29 % de sal [5].

1.4.2 Punto de fusión y solidificación

El punto de solidificación y fusión corresponden al equilibrio térmico entre el estado sólido y líquido de una sustancia. La solidificación consiste en la transición de la fase líquida a la fase sólida, mientras que la fusión se produce de manera inversa. Para este caso, aplicando la regla de fases de Gibbs, Eq.(1.6), con $c = 1$ y $f = 2$, se obtiene un grado de libertad, es decir que la transición de fase se encuentra representada por una curva en el diagrama de presión y temperatura como se observa en la Figura 1-6. Por lo tanto, se requiere fijar el valor de presión para obtener un valor de temperatura de solidificación o fusión específico, para el caso de la Escala Internacional de Temperatura se fija la presión a $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$. Para el caso particular del indio, la dependencia de la temperatura de fusión respecto a la presión se presenta en la Figura 1-6. La ecuación que ajusta los valores experimentales de esta curva viene dada por

$$T = 429.7485 + 0.04929(p - 0.101325) + 3.9 \times 10^{-6}(p - 0.101325)^2 \quad (1.13)$$

donde p está medida en MPa .

Se observa que la temperatura de fusión del indio a 1 atm (0.101325 MPa) de presión equivale a 429.7485 K, tal y como se encuentra definido en la ITS-90 (Tabla 2-1), además el coeficiente de presión (i.e. la variación de la temperatura de fusión debido al cambio en la presión) viene dado por

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{p=1 \text{ atm}} = 0.04929 \text{ K} \cdot \text{MPa}^{-1} = 4.9 \times 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad (1.14)$$

Valor correspondiente al coeficiente de presión del indio que se indica en la Tabla 2-1. Este resultado es consistente con la ecuación de Clausius-Clapeyron Eq.(1.12) [12]

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{p=1 \text{ atm}} = \left(\frac{T\Delta V}{\Delta H_f}\right)_{p=1 \text{ atm}} = 0.04929 \text{ K} \cdot \text{MPa}^{-1} \quad (1.15)$$

Donde ΔH_f es el calor de fusión molar, T es la temperatura de fusión y ΔV es el cambio del volumen molar durante la solidificación. Para el caso del indio a 1 atm de presión se tienen los valores experimentales $\Delta V(1 \text{ atm}) = 3.28 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $\Delta H_f = 28.62 \text{ J g}^{-1}$ [13].

Conociendo la dependencia de la temperatura de fusión con la presión, es posible determinar la variación de la temperatura respecto a la profundidad de inmersión en el metal en estado líquido, este efecto se debe tener en consideración debido a la construcción de las celdas de punto fijo ya que los termómetros de resistencia de platino se incorporan dentro del material de referencia al momento de realizar la lectura de la temperatura de la transición de fase. Utilizando el hecho de que la presión ejercida al sumergir un cuerpo en un fluido viene dada por

$$p = \rho gh + p_0 \quad (1.16)$$

Siendo $\rho = 7020 \text{ kg m}^{-3}$ [14] la densidad del indio en estado líquido, g la gravedad, h la profundidad a la cual se encuentra sumergida el objeto y p_0 la presión atmosférica, tenemos entonces a partir de la Eq.(1.13) la variación de la temperatura de fusión respecto a la profundidad de inmersión para el indio. Este valor corresponde al que se encuentra en la Tabla 2-1, asignado por la ITS-90.

$$\frac{dT}{dh} = 0.04929 \cdot \rho \cdot g = 3.3 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}^{-1} \quad (1.17)$$

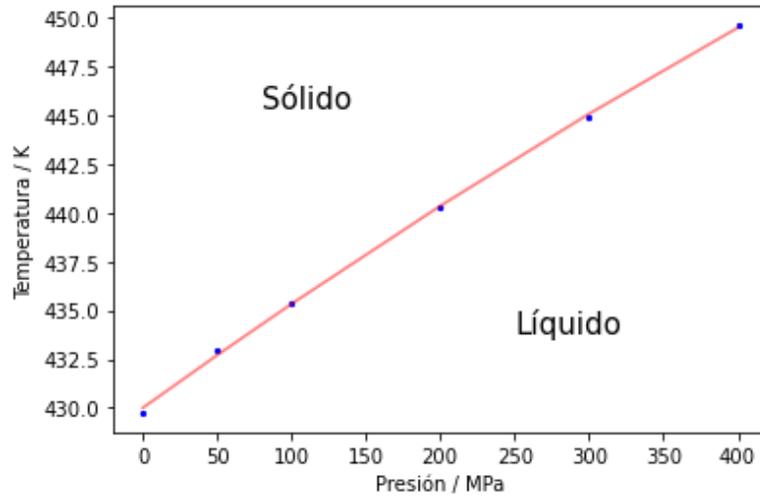


Figura 1-6: Dependencia de la temperatura de fusión del indio con la presión en el intervalo 0 a 400 MPa, junto a una regresión de un polinomio de grado 2 [13].

Como en este trabajo se estudió la curva de solidificación del indio a una presión cercana a $1 \text{ atm} = 0.101325 \text{ MPa}$, es de interés el diagrama de fase alrededor de este valor, el cual se presenta en la Figura 1-7.

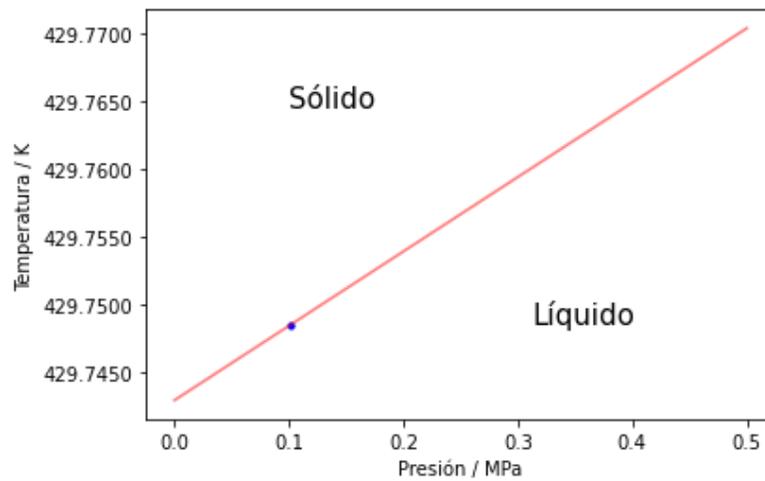


Figura 1-7: Dependencia de la temperatura de fusión del indio con la presión en el intervalo 0 a 0.5 MPa, el punto azul representa la temperatura de fusión a 1 atm de presión [13].

1.5 Curva de solidificación

En la Figura 1-8 se presenta un esquema de una lectura típica de un termómetro de resistencia de platino en una celda de punto fijo de indio durante el proceso de solidificación. El proceso comienza cuando el metal se encuentra en estado líquido a una temperatura por encima (pero muy cercana) de su punto de fusión (**A**) y se somete a un cambio abrupto de su temperatura (**C**) el cual se encuentra aproximadamente $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ por debajo del punto de fusión. La temperatura del líquido logra descender por debajo del punto de solidificación, es decir se encuentra en estado sub-enfriado (**D**), en este punto los átomos comienzan a organizarse en la red cristalina propia del indio en zonas aleatorias del líquido en un proceso llamado nucleación. La liberación de calor latente debido al cambio de fase produce un aumento en la temperatura al cual se le conoce como recalcancia (**E**). La fracción sólida del material comienza a aumentar en un proceso isotérmico conocido como solidificación (**G**), la curva isotérmica durante esta transición de fase se conoce como plateau (**F**), o meseta. La diferencia de temperatura entre el comienzo y final del plateau es del orden de 1 mK en sustancias con pureza de 99.999 % o superior [15], al final de la solidificación la temperatura del metal desciende hasta (**C**).

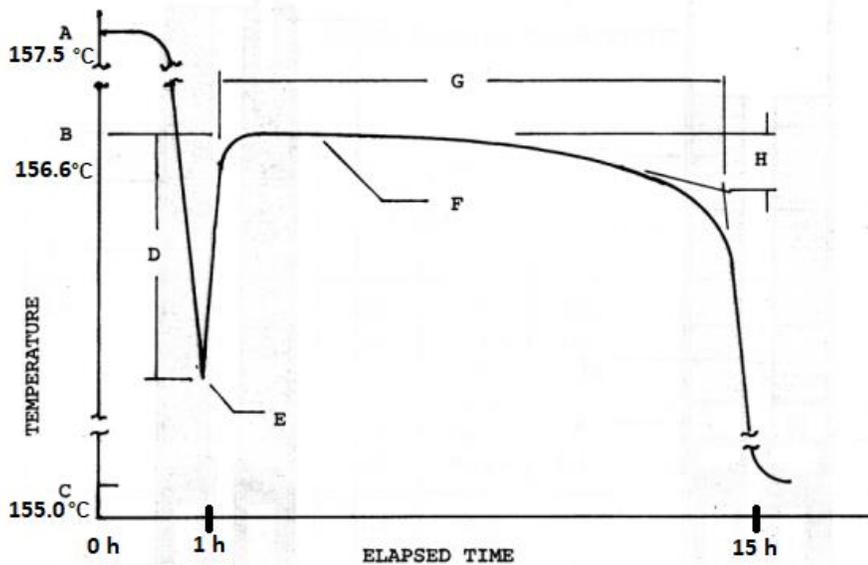


Figura 1-8: Curva de solidificación del indio de alta pureza [16].

Donde:

- ✓ A: Temperatura a la cual se encuentra el indio fundido.
- ✓ B: Temperatura del punto de solidificación.
- ✓ C: Offset del horno para generar el proceso de solidificación.
- ✓ D: Subenfriamiento del indio fundido.
- ✓ E: Recalescencia
- ✓ F: Zona de plateau
- ✓ G: Solidificación
- ✓ H: Diferencia de temperatura entre el comienzo y final de la solidificación.

La recalescencia es una consecuencia de un proceso conocido como nucleación, el cual es un fenómeno que se observa en las transiciones de fase y consiste en la aparición de núcleos (nuclei) de la nueva fase a la cual se está transitando, este proceso se da gracias a la difusión de átomos que se juntan formando así los núcleos que componen a la nueva fase, el tamaño de los núcleos aumenta con el tiempo y eventualmente una nueva fase ordenada se forma [5], como se observa en la Figura 1-9, en el caso de un fluido que se está solidificando, la liberación del calor latente debido a la transición de fase genera un aumento en la temperatura del sistema en el proceso conocido como recalescencia como se muestra en la Figura 1-10.

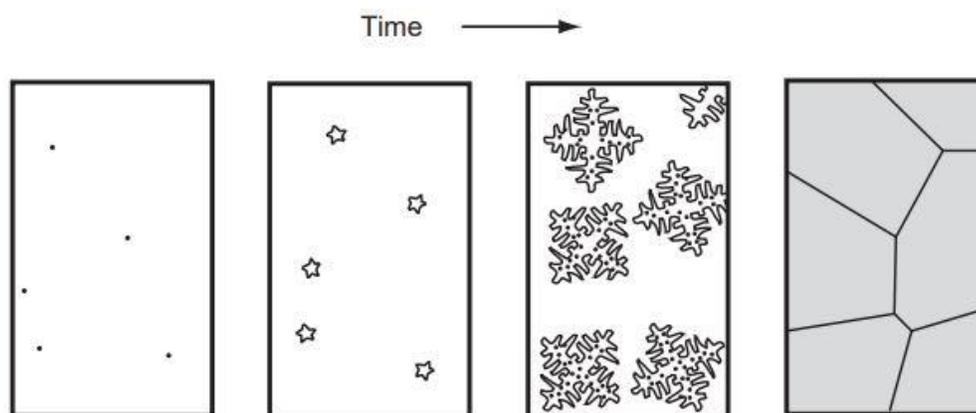


Figura 1-9: Formación de microcristales en un fluido. En el caso de los metales los núcleos toman la forma de dendritas [5].

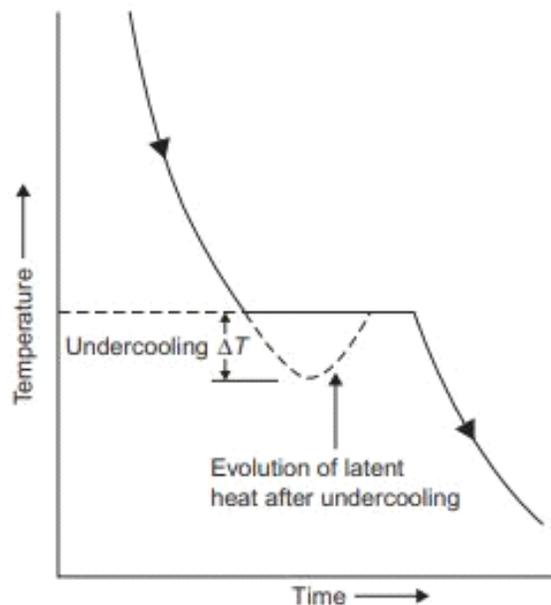


Figura 1-10: Recalescencia en metales puros [15]. Se observa un aumento de temperatura debido al calor latente liberado por el líquido subenfriado.

1.6 Efecto de las impurezas

En la práctica no es posible tener elementos completamente puros, sin embargo, la fracción molar de las impurezas que se encuentran en los materiales de referencia utilizados para reproducir los puntos de solidificación y fusión es del orden de 10^{-3} [17]. La presencia de impurezas con una fracción molar menor a 10^{-3} tiende a disminuir la temperatura de fusión o solidificación según la Eq.(1.18) [2] [5]

$$T_{puro} - T_{obs} = \frac{c_1}{A} \quad (1.18)$$

Donde T_{puro} es la temperatura de fusión de la sustancia pura, T_{obs} es la temperatura de fusión observada, c_1 es la fracción molar de las impurezas y A es la primera constante crioscópica, la cual viene dada por

$$A = \frac{L}{RT_{puro}^2} \quad (1.19)$$

Donde L es el calor latente molar de fusión y R la constante universal de los gases. En particular, para el indio $L_{in} = 3291 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $A_{in} = 0.002143 \text{ K}^{-1}$ [17]. Idealmente, a medida que se solidifica el material, las impurezas se desplazan a la fracción del material que continúa en estado líquido, y por lo tanto la concentración de impurezas en el metal líquido aumenta a medida que la fracción líquida (F) disminuye, definimos entonces

$$c_1 = \frac{c_{11}}{F} \quad (1.20)$$

Donde c_{11} es la concentración de las impurezas cuando el material se encuentra completamente líquido ($F = 1$). Sustituyendo esta definición en la Eq.(1.18), tenemos

$$T_{puro} - T_{obs} = \frac{c_{11}}{FA} \quad (1.21)$$

Cuando se posee un material de referencia cuyas impurezas no son solubles en la fase sólida, se puede elaborar una gráfica de temperatura en función de $(1/F)$ para determinar la concentración total de las impurezas. La Eq.(1.21) es particularmente útil cuando no se conocen las concentraciones individuales de todas las impurezas, este método se conoce como Estimación Máxima General (OME por sus siglas en inglés), no obstante, es poco probable que todas las impurezas del material sean insolubles en la fase sólida. Cuando se conocen las concentraciones individuales, la variación de la temperatura de fusión viene dada por [17]

$$T_{puro} - T_{obs} = - \sum_{i=1}^N c_{11}^i \frac{\partial T}{\partial c_1^i} = - \sum_{i=1}^N c_{11}^i m_1^i \quad (1.22)$$

Donde c_{11}^i es la concentración de la impureza i -ésima cuando el material está completamente en estado líquido y m_1^i es la pendiente de la curva liquidus de la impureza. Este segundo método se conoce como Suma de Estimados Individuales (SIE por sus siglas en inglés) [18].

1.7 Modelo matemático de la solidificación

En metales de alta pureza, se observa una curva isotérmica durante la fusión y solidificación. Sin embargo, existe transferencia de calor por parte de la fracción que está presentando la transición de fase, el calor liberado durante esta transición se conoce como calor latente [19].

Una primera aproximación para determinar la distribución de temperatura de una transición de fase sólido a líquido viene dada por la condición de Stefan de la Eq.(1.23), en la cual se supone que la fase sólida y líquida están en contacto en un punto $x = x^*$ [20]

$$-\rho L \frac{\partial x^*}{\partial t} = \left(-k_s \frac{\partial T}{\partial x} \right)^* \left(-k_l \frac{\partial T}{\partial x} \right)^* \quad (1.23)$$

En 1987 V.R. Voller y C. Prakash hicieron una descripción detallada de las ecuaciones que gobiernan este fenómeno para realizar análisis del desplazamiento de la región líquida y sólida de un metal que se está fundiendo o solidificando [21]. Se hacen dos primeras aproximaciones iniciales, primero se supone que el fluido es incompresible y segundo, que la velocidad de la fase sólida es cero, es decir que no se desplaza por la fuerza de empuje de la fase líquida. Matemáticamente estas suposiciones se representan según las siguientes ecuaciones

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (1.24)$$

$$\vec{u} = \begin{cases} \vec{u} & \text{si } T > T_{melt} + \epsilon \\ \vec{u}(1 - F_s) & \text{si } T_{melt} - \epsilon < T < T_{melt} + \epsilon \\ 0 & \text{si } T < T_{melt} - \epsilon \end{cases} \quad (1.25)$$

Donde $T_{melt} = 429.7485 \text{ K}$ es la temperatura de solidificación del indio definida por la ITS-90, el parámetro ϵ para otorgar un ancho a la temperatura de fundición, esto se hace principalmente para evitar que haya divergencias al momento de realizar cálculos numéricos y F_s corresponde a la fracción sólida del material de referencia.

La Eq.(1.25) indica que la velocidad del sistema solo es diferente de cero cuando la temperatura de cierta región es mayor que la temperatura de fusión, es decir que se encuentra en estado líquido. Además, a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión, la velocidad del metal se multiplica por un factor conocido como 'porosidad' (λ), la cual satisface la relación: $0 < 1 - F_s = \lambda < 1$. A partir de estas aproximaciones se obtienen las siguientes ecuaciones de conservación.

1.7.1 Conservación de la masa

Se realizó una simulación numérica bidimensional, de manera que la ecuación de conservación de masa viene dada por la expresión (1.26).

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (1.26)$$

Con u y v siendo las velocidades en x y y , respectivamente.

1.7.2 Conservación del momentum

La ecuación de conservación de momentum en el fluido viene dada por la expresión (1.27).

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (\vec{u} u_i) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \nabla^2 u_i + S_{bi} + S_{di} \quad (1.27)$$

donde $u_1 = u$ y $u_2 = v$, ρ es la densidad del medio y μ es la viscosidad dinámica. Se han añadido los términos fuente S_{bi} y S_{di} , los cuales según explica Voller [21] tienen la siguiente función:

Fuente S_b

Corresponde a la aproximación Boussinesq, en la cual se asume que la diferencia de densidad entre el medio sólido y líquido es despreciable salvo un factor proporcional a la gravedad, esto quiere decir que la gravedad genera diferencias en el peso específico que se deben tomar en cuenta. Esta aproximación se describe mediante la ecuación

$$\vec{S}_b = \rho \beta \vec{g} (T - T_{ref}) \quad (1.28)$$

donde β es el coeficiente de dilatación térmica del material.

Fuente S_d

Esta fuente se incluye para forzar al sistema a tener una velocidad nula en la sección sólida. su estimación se realiza de acuerdo con

$$A = \frac{(1 - g_l)^2}{g_l^3} \quad (1.29)$$

siendo g_l la fracción líquida. Se identifica que la constante A tiende a valores grandes cuando la fracción líquida tiende a cero y por lo tanto cuando el material se encuentra sólido la fuente S_d predomina sobre la ecuación de momentum, es decir $S_d = 0$, lo cual implica que $u = 0$. Cuando el material se encuentra casi en su totalidad fundido, $A = 0$ y, por lo tanto, la fuente S_d no influye en la ecuación de conservación de momentum, rescatando así la ecuación clásica de momentum de un fluido con viscosidad dinámica. En este sentido, la ecuación de conservación del momentum, incluyendo los términos de fuente, viene dada por

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (\vec{u}u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \nabla^2 u_i + \rho \beta \vec{g}(T - T_{ref}) - \frac{(1 - g_l)^2}{g_l^3} \vec{u} \quad (1.30)$$

1.7.3 Conservación de la energía

La transferencia de calor del sistema se da de forma difusiva y convectiva, por lo tanto, la ecuación de conservación de la energía viene dada por

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \nabla \cdot (\vec{u}T) = \nabla(kT) - S_h \quad (1.31)$$

siendo c_p la capacidad calorífica a presión constante.

Fuente S_h

En la ecuación de conservación de la energía también se encuentra un término fuente, el cual hace referencia al calor latente generado en la transición de fase, se considera entonces la ecuación de conservación de la energía en términos de la entalpía, ya que esta variable física toma en cuenta la energía producida durante transiciones de fase y reacciones químicas. Se tiene entonces que el cálculo de conservación de la energía en términos de la entalpía viene dada por

$$\frac{\partial(\rho h_{tot})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} h_{tot}) = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (1.32)$$

donde la entalpía total h_{tot} es $c_p T$ en la región sólida y $c_p T + L$ en la región líquida, con L el calor latente. Se pueden combinar estas dos expresiones para escribir $h_{tot} = c_p T + g_l L$, siendo g_l la fracción líquida.

Reemplazando esta expresión de la entalpía en la Eq.(1.31), se tiene

$$c_p \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + c_p \frac{\partial(\rho g_l L)}{\partial t} + c_p \nabla \cdot (\rho \vec{u} T) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} g_l L) = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (1.33)$$

Dado que el calor latente y la densidad se toman constantes, pueden salir de las derivadas. Restando la Eq.(1.33) a la Eq.(1.32), se obtiene que la fuente S_h viene dada por

$$S_h = \rho L \left(\frac{\partial g_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v} g_l) \right) \quad (1.34)$$

Reemplazando los términos fuentes en la ecuación de conservación de la energía obtenemos

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \nabla \cdot (\vec{u} T) = \nabla \cdot (k \nabla T) - \rho L \left(\frac{\partial g_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v} g_l) \right) \quad (1.35)$$

1.7.4 Números adimensionales

A continuación, se definen algunas cantidades adimensionales importantes en procesos de fusión y solidificación

Número de Raleigh (*Ra*)

Aparece al realizar la correspondiente adimensionalización de la ecuación de conservación del momentum Eq.(1.30), la fuente S_b queda expresada como

$$S_b^* = \frac{\rho^2 g \beta c (T - T_0) l^3}{\mu k} \quad (1.36)$$

siendo l la longitud de referencia, que en el caso bidimensional será la distancia entre las paredes que se encuentran a diferentes temperaturas. El número de Raleigh se define como

$$Ra = \frac{\rho^2 g \beta c (T_H - T_C) l^3}{\mu k} \quad (1.37)$$

Siendo T_H y T_C la temperatura de la pared más caliente y fría, respectivamente.

Número de Stefan (*Ste*)

Al realizar la adimensionalización de la Eq.(1.35) de conservación de la energía, la fuente S_h es dividida por la temperatura de referencia que en nuestro caso es $T_{ref} = T_H - T_C$, se puede entonces definir el número adimensional de Stefan

$$Ste = \frac{L(T_H - T_C)}{c} \quad (1.38)$$

1.8 Ley de Radiación de Planck

La ley de Planck estipula que la densidad de radiancia espectral a una frecuencia ν de un cuerpo negro viene dada por

$$L_\nu(T) = \frac{2\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.39)$$

Donde $k = 1.380\ 649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann, $h = 6.626\ 070\ 15 \times 10^{-34} \text{ J s}$ es la constante de Planck y $c = 299\ 792\ 458 \text{ m s}^{-1}$ la velocidad de la luz. En termometría de radiación es usual trabajar en términos de la longitud de onda $\lambda = \frac{c}{\nu}$, escribiendo la Eq.(1.39) en términos de la longitud de onda tenemos

$$L_\nu(T_{90}) = \frac{2}{\lambda^2} \frac{\frac{hc}{\lambda}}{e^{c_2/\lambda T_{90}} - 1} \quad (1.40)$$

Donde $c_2 = hck^{-1} = 0.014\ 388 \text{ m}\cdot\text{K}^{-1}$ [22].

2 Escala Internacional de Temperatura ITS-90

Como se mostró en el capítulo anterior, los fenómenos físicos del punto triple y las transiciones de fase líquidas a sólidas, a un valor de presión controlado, de sustancias de alta pureza, ocurren a un único valor de temperatura, lo cual los convierte en sistemas ideales de referencia termométrica. Con base en el valor de temperatura de transiciones de fase de sustancias de alta pureza se creó en 1927 la Escala Internacional de Temperatura (ITS, por sus siglas en inglés *International Temperature Scale*) y a partir de ahí se ha ido optimizando y complementando, bien sea con nuevos puntos de transición de fase, o especializando los modelos matemáticos descritos [23]. Actualmente la escala cuenta con 14 puntos fijos, los cuales se presentan en la Tabla 2-1. En esta Tabla, T_{90} / K representa la temperatura en la escala Kelvin de la ITS-90.

Experimentalmente, la manera de realizar la ITS-90 en laboratorios de calibración, bien sea laboratorios nacionales de metrología, o laboratorios acreditados de calibración [24], es mediante el uso de sistemas de medición conocidos como “celdas de punto fijo”. Las generalidades y fenómenos físicos que gobiernan estos sistemas de medición se presentan de manera detallada en la sección 2.5.

Una celda de punto fijo esencialmente contiene una estructura conocida como “termopozo” en donde se introduce un instrumento capaz de medir la temperatura de un material que se encuentre en transición de fase; dicho instrumento corresponde típicamente a un termómetro de resistencia de platino de una extensión apropiada para ser introducido en su totalidad dentro del termopozo. Debido a la configuración física, tanto de las celdas de punto fijo, como de los termómetros empleados para el monitoreo de la temperatura, se debe tener en cuenta la variación de esta magnitud debida al cambio de la presión de vapor en la superficie del termopozo y la profundidad de inmersión del termómetro en el elemento puro, la cual determina la presión hidrostática añadida a la presión superficial. Estas

variaciones dependerán del tipo de material que contenga la celda de punto fijo, tal como se observa en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1: Valores de temperatura asignados por la ITS-90 y su dependencia con la presión dentro de la celda y profundidad del elemento sensor [25].

Sustancia	Valor Asignado de la Temperatura de Equilibrio T_{90}/K	Variación de la Temperatura con la Presión, p ($dT/dp)/(10^{-8} \text{ KPa}^{-1})$	Variación de la Temperatura con la Profundidad, L ($dT/dL)/(10^{-3} \text{ Km}^{-1})$
Punto Triple del Hidrógeno	13.8033	34	0.25
Punto Triple del Neón	24.5561	16	1.9
Punto Triple del Oxígeno	54.3584	12	1.5
Punto Triple del Argón	83.8058	25	3.3
Punto Triple del Mercurio	234.3156	5.4	7.1
Punto Triple del Agua	273.16	-7.5	-0.73
Punto de Fusión del Galio	302.9146	-2.0	-1.2
Punto de Solidificación del Indio	429.7485	4.9	3.3
Punto de Solidificación del Estaño	505.078	3.3	2.2
Punto de Solidificación del Zinc	692.677	4.3	2.7

Sustancia	Valor Asignado de la Temperatura de Equilibrio T_{90}/K	Variación de la Temperatura con la Presión, p (dT/dp)/(10^{-8} KPa $^{-1}$)	Variación de la Temperatura con la Profundidad, L (dT/dL)/(10^{-3} Km $^{-1}$)
Punto de Solidificación del Aluminio	933.473	7.0	1.6
Punto de Solidificación de la Plata	1234.93	6.0	5.4
Punto de Solidificación del Oro	1337.33	6.1	10
Punto de Solidificación del Cobre	1357.77	3.3	2.6

Adicionalmente, la ITS-90 cuenta con distintas funciones que interpolan el valor de temperatura entre los puntos de referencia de forma continua las cuales se definen a partir del termómetro más adecuado al sub-intervalo en el cual se está trabajando [12]:

- En el intervalo desde 0.5 K hasta 5.0 K está definida en términos de la presión p generada por el vapor de He³ y He⁴.
- En el intervalo desde 3.0 K hasta el punto triple del neón (24.5561 K), T_{90} está definido por un termómetro de He³ o He⁴ a volumen constante calibrado en tres puntos fijos.
- En el intervalo desde el punto triple del hidrógeno (13.8033 K) hasta el punto de solidificación de la plata (1234.93 K), T_{90} está definido por un termómetro de resistencia de platino, calibrado en un conjunto de puntos fijos.
- Por encima del punto de solidificación de la plata (1234.93 K), la ITS-90 se define a partir de la ley de radiación de cuerpo negro de Planck.

En el diagrama **Figura 2-1** se presenta un esquema mostrando los sub-rangos descritos.

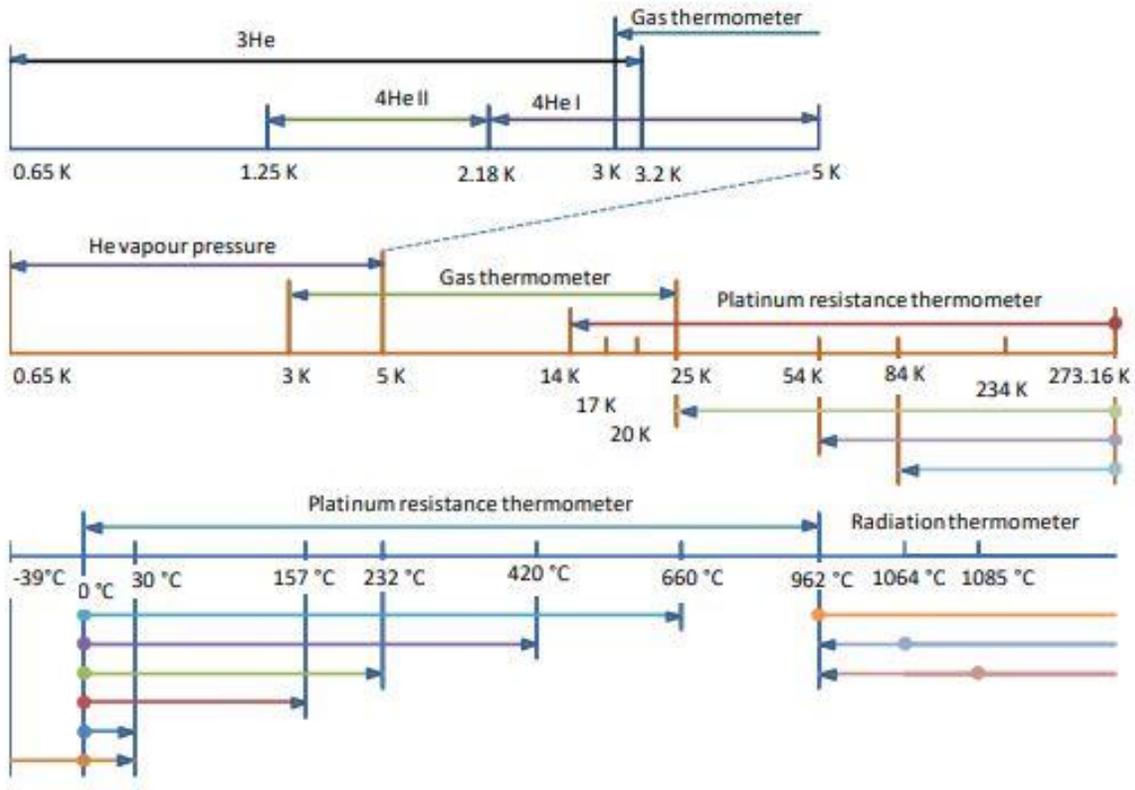


Figura 2-1: Representación de los rangos, sub-rangos, puntos fijos e instrumentos de interpolación de la ITS-90 [12].

2.1 Termómetro de presión de vapor de He³ y He⁴ (entre 0.5 K hasta 5.0 K)

En este intervalo, T_{90} está definida en términos de la presión p generada por el vapor de He³ y He⁴ y viene dada por la Eq.(2.1)

$$T_{90}/K = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \left[\frac{\ln(p/Pa) - B}{C} \right]^i \quad (2.1)$$

Donde las constantes A_0 , A_i , B y C se encuentran en el Anexo: Coeficientes de las funciones de referencia de la ITS-90

2.2 Termómetro de He³ o He⁴ (entre 3.0 K hasta 24.5561 K)

En este intervalo, T_{90} está definido por un termómetro de He³ o He⁴ a volumen constante y viene dada por la siguiente ecuación [25].

$$T_{90}/K = \frac{a + bp + cp^2}{1 + B_x(T_{90})N/V} \quad (2.2)$$

donde p es la presión del termómetro, a , b y c se determinan de forma numérica al calibrar el termómetro en el punto triple del neón (24,5561K), el punto triple del hidrógeno (13,8033K) y una temperatura entre 3.0 K y 5.0 K, respectivamente.

Además, la constante $B_x(T_{90})$ toma los siguientes valores según si el termómetro es de He³ ($B_3(T_{90})$) o He⁴ ($B_4(T_{90})$)

$$B_3(T_{90})/m^3mol^{-1} = [16.69 - 336.98(T_{90}/K)^{-1} + 91.04(T_{90}/K)^{-2} - 13.82(T_{90}/K)^{-3}]10^{-6} \quad (2.3)$$

$$B_4(T_{90})/m^3mol^{-1} = [16.708 - 374.05(T_{90}/K)^{-1} - 383.53(T_{90}/K)^{-2} + 1799.2(T_{90}/K)^{-3} - 4033.2(T_{90}/K)^{-4} + 3252.8(T_{90}/K)^{-5}]10^{-6} \quad (2.4)$$

2.3 Termómetro de resistencia de platino (de 13.8033 K hasta 1234.93 K)

En este intervalo, T_{90} está definido por un termómetro de resistencia de platino, calibrado en un conjunto de puntos fijos.

En este rango de temperatura, es usual dar los resultados en términos del cociente entre la resistencia eléctrica $R(T_{90})$ a una temperatura T_{90} y la resistencia eléctrica $R(273.16 K)$ en el punto triple del agua. En la ITS-90 este cociente se denota mediante la Eq.(2.5) [25]

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(273.16 \text{ K})} \quad (2.5)$$

Para que un termómetro de resistencia de platino permita realizar la interpolación correcta entre dos puntos fijos, debe satisfacer una de las relaciones que vienen dadas por las siguientes ecuaciones [23].

$$W(302.9146 \text{ K}) = \frac{R(302.9146 \text{ K})}{R(273.16 \text{ K})} \geq 1.11807 \quad (2.6)$$

$$W(234.3156 \text{ K}) = \frac{R(234.3156 \text{ K})}{R(273.16 \text{ K})} \leq 0.844235 \quad (2.7)$$

Además, si se planea utilizar el termómetro de resistencia de platino hasta el punto de solidificación de la plata, este debe satisfacer la siguiente condición [1].

$$W(1234.93 \text{ K}) = \frac{R(1234.93 \text{ K})}{R(273.16 \text{ K})} \geq 4.2844 \quad (2.8)$$

Estos criterios establecen un mínimo permitido en el coeficiente de sensibilidad del termómetro, el cual está asociado con la pureza del platino.

La definición de la ITS-90 a partir de termómetros de resistencia de platino se divide a su vez en dos sub-intervalos de temperatura cada uno con su correspondiente función de desviación, la cual equivale a la diferencia entre $W(T_{90})$ y una función de referencia $W_{\lambda}(T_{90})$ (los valores de la función $W_{\lambda}(T_{90})$ se definieron a partir de dos termómetros de platino de alta pureza para establecer la ITS-90 [12]).

2.3.1 De 13.8033 K hasta 273.16 K

La función de desviación asociada a este sub-intervalo (el cual ocupa temperaturas por debajo del punto triple del agua) viene dada por la Eq.(2.9).

$$\Delta W = W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln [W(T_{90})]]^i \quad (2.9)$$

Donde las constantes a , b y c_i se determinan a partir de los valores registrados de $W(T_{90})$ en un conjunto de puntos fijos y $W_r(T_{90})$ viene dada por

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left[\frac{\ln(T_{90}) + 1.5}{1.5} \right]^i \quad (2.10)$$

Con su función inversa equivalente en un intervalo de 0.1 mK.

$$T_{90} = 273.16K \left(B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left[\frac{W_r(T_{90})^{\frac{1}{6}} - 0.65}{0.35} \right]^i \right) \quad (2.11)$$

Los valores de las constantes A_0 , A_i , B_0 y B_i se encuentran en el Anexo: Coeficientes de las funciones de referencia de la ITS-90 B.

2.3.2 De 273.15 K hasta 1234.93 K

La función de desviación asociada a este sub-intervalo viene dada por la Eq.(2.12).

$$\Delta W = W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 + d[W(T_{90}) - W(933.473 \text{ K})]^2 \quad (2.12)$$

Donde las constantes a , b , c y d se determinan a partir de los valores registrados de $W(T_{90})$ en un conjunto de puntos fijos y $W_r(T_{90})$ viene dada por la Eq.(2.13).

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left[\frac{T_{90} - 754.15}{481} \right]^i \quad (2.13)$$

Con su función inversa equivalente dentro de 0.1 mK.

$$T_{90}/K = 273.15 + D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left[\frac{W_r(T_{90})^{\frac{1}{6}} - 2.64}{1.64} \right]^i \quad (2.14)$$

Los valores de las constantes C_0 , C_i , D_0 y D_i se encuentran en el Anexo: Coeficientes de las funciones de referencia de la ITS-90 B.

Se puede definir un procedimiento para calcular la temperatura en un sub-intervalo de la ITS-90 a partir de los valores registrados de resistencia eléctrica de un termómetro de resistencia de platino en un conjunto de puntos fijos [12]:

- a) Calcular el cociente $W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273.16 \text{ K})$ en el punto fijo y los coeficientes de la Eq.(2.9) o (2.12), según sea el caso.
- b) A partir de la Eq.(2.9) o (2.12) y de los coeficientes calculados, determinar ΔW y $W_r(T_{90})$ ($W_r(T_{90})$ toma los valores de la Tabla 2-1 en los puntos fijos por definición).
- c) Utilizar la Eq.(2.11) o (2.14) para calcular T_{90} a partir de la función de referencia $W_r(T_{90})$.

2.4 Temperaturas superiores a 1234.93 K

Para temperaturas superiores a la del punto de solidificación de la plata, la ITS-90 se define a partir de la ley de radiación de cuerpo negro de Planck Eq.(1.40) [22]

$$\frac{L_\lambda(T_{90})}{L_\lambda(T_{90}(X))} = \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda T_{90}(X)}} - 1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T_{90}}} - 1} \quad (2.15)$$

Donde $T_{90}(X)$ corresponde a la temperatura de solidificación de la plata ($T_{90}(\text{Ag}) = 1234.93 \text{ K}$), oro ($T_{90}(\text{Au}) = 1337.33 \text{ K}$) o cobre ($T_{90}(\text{Cu}) = 1357.77 \text{ K}$) y $c_2 = 0.014388 \text{ m K}$ [22].

2.5 Técnica de realización de puntos fijos en el intervalo indio a plata

El método actualmente empleado para la reproducción de esta escala en el intervalo indio a plata (es decir en puntos de solidificación de metales de alta pureza) corresponde a la realización de la transición de fase a través del uso de sistemas de medición conocidos como “Celdas de punto fijo”. Una celda de punto fijo está formada por distintas componentes que garantizan la repetibilidad y reproducibilidad de la transición de fase del elemento que se encuentre en su interior. La medición con una celda de punto fijo en este intervalo se realiza con termómetros de resistencia de platino y conlleva el control sobre múltiples parámetros que determinarán la calidad y duración de la transición de fase y de esta manera la medición de la temperatura de referencia con alta precisión. La presión de referencia para los puntos de fusión y solidificación de metales corresponde a la presión atmosférica estándar ($p_0 = 101325 \text{ Pa}$) [25].

Un esquema del sistema de medición para celdas de punto fijo en este intervalo se muestra en la .Figura 2-2. A continuación, se describe el funcionamiento de los termómetros de resistencia de platino (SPRT por sus siglas en inglés), el medidor de resistencia y los hornos tipo ‘heat pipe’.

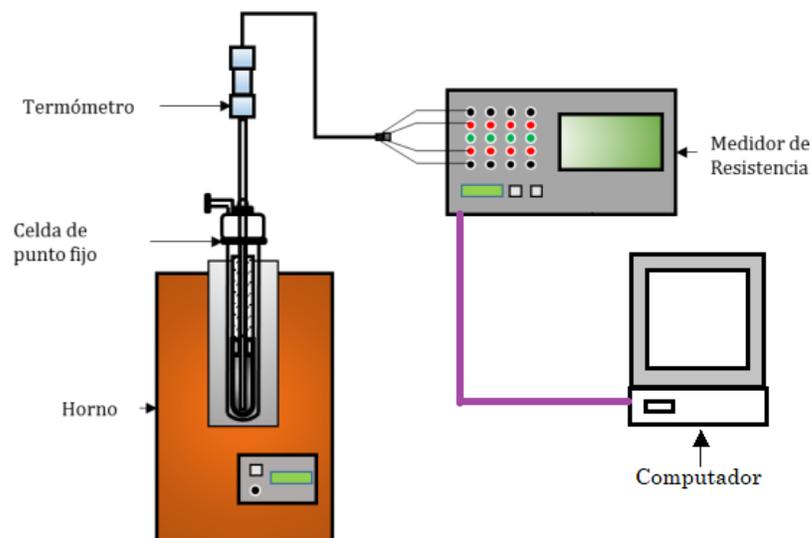


Figura 2-2: Esquema del sistema de medición de temperatura en una celda de punto fijo [11].

2.5.1 Termómetros de resistencia de platino (SPRT)

Todo metal de alta pureza presenta un aumento lineal en la resistividad eléctrica en función de la temperatura si esta es lo suficientemente alta, esto se debe a que la interacción entre electrones y fonones predomina frente a otro tipo de interacción en este intervalo. A bajas temperaturas las interacciones entre electrones son más importantes que la interacción electrón-fonón, esta interacción se describe como un comportamiento cuadrático en la curva de resistividad en función de la temperatura. Cerca del cero absoluto, las interacciones entre los electrones y las impurezas no permiten que el metal de alta pureza tenga una resistividad nula por lo que la resistencia se vuelve constante en este intervalo de temperatura como se observa en la Figura 2-3.

Los termómetros de resistencia de platino (PRT, por sus siglas en inglés, platinum resistance thermometer) han permitido definir la escala de temperatura de 1990 en el intervalo de 13,8033K hasta 1234,93K debido al comportamiento altamente lineal en la curva de resistividad, además de su baja reactividad, alto punto de fusión y disponibilidad en forma de filamentos [26]. Los termómetros de resistencia de platino de alta pureza y que satisfacen la Eq.(2.6), Eq.(2.7) o Eq.(2.8) se consideran estándar y son aptos para la reproducción de la ITS-90, estos se denominan termómetros de resistencia de platino estándar (SPRT, por sus siglas en inglés).

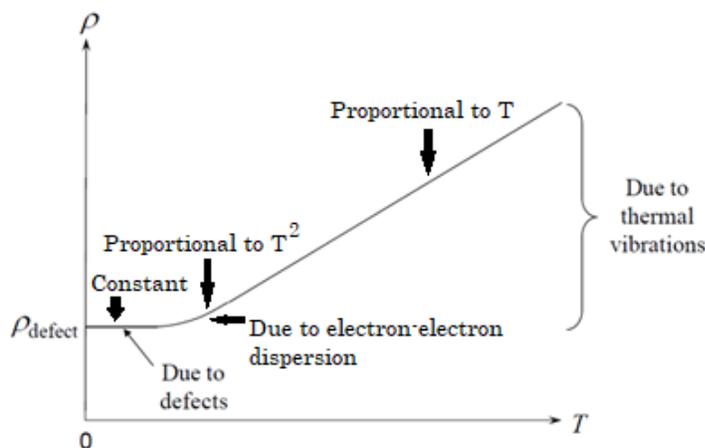


Figura 2-3: Resistividad en función de la temperatura para un material metálico [27].

Existen tres tipos principales de SPRT, los “tipo cápsula” (CPRT) los cuales están diseñados para operar entre 13.8 K y 430 K, los de “tallo largo” (LSPRT) que se utilizan entre -189.3 °C hasta 660 °C . Los CPRT y LSPRT usualmente poseen una resistencia de $25\ \Omega$ en el punto triple del agua y un coeficiente de sensibilidad nominal de $0.1\ \Omega/\text{K}$. A una corriente de excitación de $1\ \text{mA}$, estos termómetros presentan un efecto de auto-calentamiento (sección 2.6.2) entre $0.2\ \text{mK}$ y $4\ \text{mK}$ [26]. Por último, se encuentran los de “alta temperatura” (HTSPRT) los cuales están diseñados para trabajar a temperaturas mayores a 962 °C . Los HTSPRTs poseen una resistencia entre $0.2\ \Omega$ y $2.5\ \Omega$ en el punto triple del agua y trabajan con corrientes de excitación superiores a $1\ \text{mA}$.

Como el punto de solidificación del indio se encuentra a 156.6 °C , se suele emplear LSPRT para determinar la temperatura en estas celdas. Un diseño típico de un LSPRT se observa en la Figura 2-4. El elemento sensor está constituido por alambre de platino de alta pureza de $0.05\ \text{mm}$ a $0.1\ \text{mm}$ de diámetro el cual es enrollado en una estructura de mica o cuarzo [18] como se observa en la Figura 2-4. El elemento sensor se incorpora en un tubo de sílica fundida de $480\ \text{mm}$ a $650\ \text{mm}$ de longitud y un diámetro de $6.7\ \text{mm}$ a $8\ \text{mm}$. El tubo se llena con una mezcla de gas inerte con oxígeno a $2\ \text{kPa}$, la presencia de oxígeno garantiza la oxidación de posibles contaminantes metálicos que se puedan desplazar al platino y cambiar su resistividad. El LSPRT posee una terminación de 4 cables los cuales se conectan al puente para realizar lecturas de la resistencia del termómetro e imprimir la corriente de excitación.

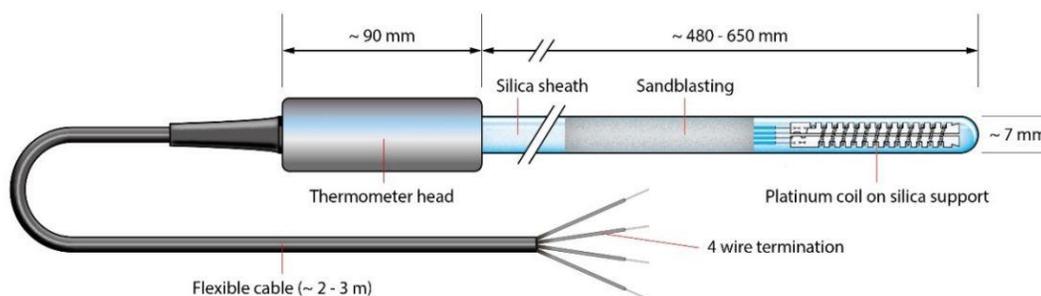


Figura 2-4: Esquema de un termómetro de resistencia de platino de tallo largo, el elemento sensor posee una longitud entre $35\ \text{mm}$ y $50\ \text{mm}$ [26].

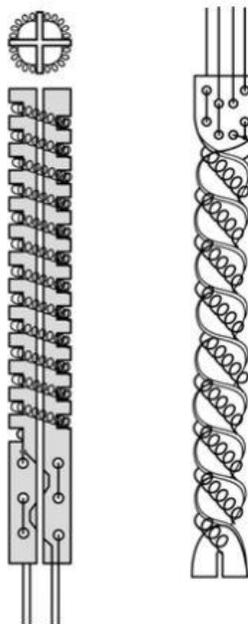


Figura 2-5: Esquema del elemento sensor de dos LSPRTs [26].

2.5.2 Puente de resistencias

El propósito del puente de resistencias es determinar con gran precisión el valor de la resistencia del SPRT durante la transición de fase para determinar la temperatura a la cual está ocurriendo. A partir de la ley de Ohm se puede determinar fácilmente la resistencia conociendo el voltaje y la corriente que pasan a través del SPRT, sin embargo, realizar una medición precisa de la corriente no es sencillo a menos que se obtenga en términos del voltaje o de una resistencia secundaria [28], existen varios métodos para poder expresar la resistencia sin necesidad de recurrir al valor de la corriente, los cuales se describen a continuación

Métodos potenciométricos

El circuito para determinar la resistencia a partir del método potenciométrico se muestra en la Figura 2-6, este circuito se fundamenta en el hecho de que la corriente que circula por la resistencia $R(t)$ y R_s es la misma, siendo $R(t)$ la resistencia del SPRT. Conociendo los valores de V_s , V_t y R_s , entonces, a partir de la ley de Ohm, la resistencia del SPRT viene dada por

$$R(t) = \frac{V_t}{V_s} R_s \quad (2.16)$$

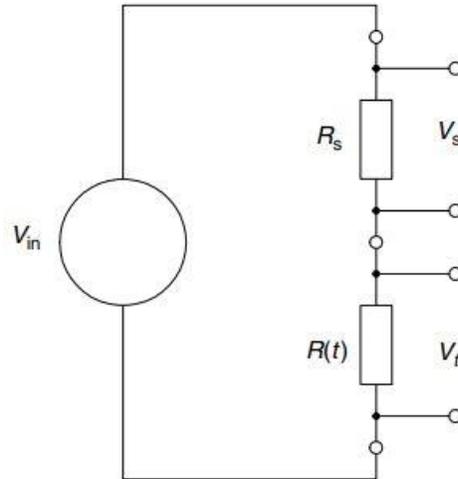


Figura 2-6: Circuito método potenciométrico [28]

El principal problema del circuito que se presenta en la Figura 2-6 es que se puede presentar un aumento en la temperatura debido a efectos térmicos como gradientes de temperatura o que los componentes metálicos no sean homogéneos, existen variaciones de este circuito con el fin de mejorar la precisión al eliminar estos efectos térmicos, por ejemplo, en la Figura 2-7 se presenta una nueva topología donde la resistencia del termómetro $R(t)$ y la resistencia conocida R_s se alternan, el voltaje medido en cada una de las composiciones (V_1 y V_2) viene dado por

$$V_1 = IR + e \quad (2.17)$$

$$V_2 = -IR + e \quad (2.18)$$

Por lo tanto

$$\frac{V_1 - V_2}{2} = IR \quad (2.19)$$

Donde e representa las contribuciones a la diferencia de potencial debido a los efectos térmicos [29]. A partir de este valor de voltaje se emplea la Eq.(2.16).

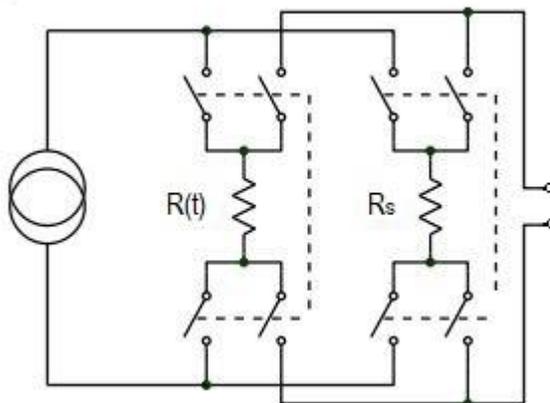


Figura 2-7: Variación en la topología del circuito del método de potenciómetro [30].

Puente de Wheatstone

El segundo método está basado en el puente de Wheatstone el cual se encuentra representado en la Figura 2-8, el voltaje de salida de este circuito viene dado por

$$V_{out} = V_2 - V_1 = \frac{R_2 R(t) - R_3 R_1}{(R_2 + R_3)(R_1 + R(t))} V_{in} \quad (2.20)$$

Donde $R(t)$ es la resistencia del SPRT. La ventaja principal del puente de Wheatstone es que trabaja de dos modos diferentes, en el primero se puede ajustar los valores de las resistencias del puente hasta que V_{out} sea cero, en ese caso tenemos

$$R(t) = \frac{R_3}{R_2} R_1 \quad (2.21)$$

La Eq.(2.21) indica que es posible determinar el valor de la resistencia del termómetro conociendo únicamente los valores de las resistencias del puente. La precisión de este método se determina entonces a partir de los valores de resistencia y detectar un valor nulo en el voltaje de salida.

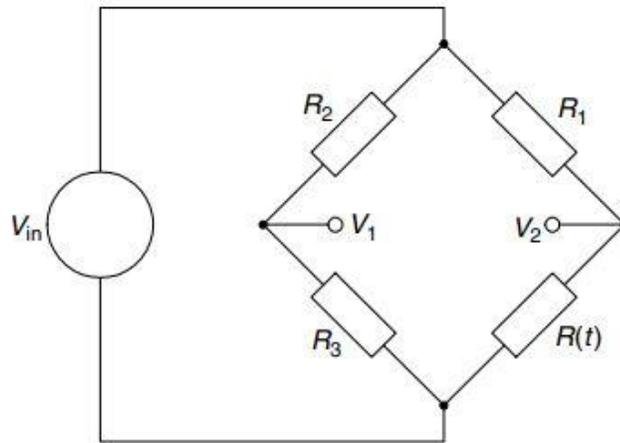


Figura 2-8: Puente de Wheatstone [28].

El segundo modo en el cual puede operar el puente de Wheatstone parte del hecho de que el termómetro se encuentra a una temperatura t_0 cuando se cumple la Eq.(2.21), es decir $R(t_0)=R_3R_1/R_2$, con esta nueva variable la Eq.(2.20) queda de la forma

$$V_{out} = \frac{R(t) - R(t_0)}{(R_1 + R(t))(R_1 + R(t_0))} R_1 V_{in} \quad (2.22)$$

Si $R_1 \gg R(t)$ la Eq.(2.22) se puede aproximar como

$$V_{out} = \frac{V_{in}}{R_1} R(t_0) \alpha t \quad (2.23)$$

Es decir que el voltaje de salida es aproximadamente proporcional a la temperatura, la Eq.(2.23) es la base de muchos controladores de temperatura y se suele emplear en sistemas de alta precisión [28].

2.5.3 Horno tipo “Heat pipe”

Los hornos tipo heat pipe tienen una estabilidad temporal de 2 mK en periodos de 15 h y gradientes de temperatura máximos de 15 mK en variaciones de 15 cm y permiten duraciones de plateau de hasta 16 h [12] [31]. Por lo cual son ideales para el uso de

mediciones de alta precisión de temperatura para la calibración de termómetros de resistencia de platino en celdas de punto fijo.

Como se observa en la Figura 7, el calentador principal posee forma cilíndrica y rodea el 'heat pipe' el cual posee en su interior un fluido, usualmente agua, sodio o potasio, según el rango de temperatura en el que se desee trabajar. El fluido se evapora y se desplaza hacia la pared que está en contacto con la celda, se condensa libera el calor y se desplaza a través de un medio poroso hacia la pared exterior para repetir el ciclo. Debido a que este proceso de evaporación se da de forma isotérmica se obtiene una gran estabilidad y un bajo gradiente de temperatura [32].

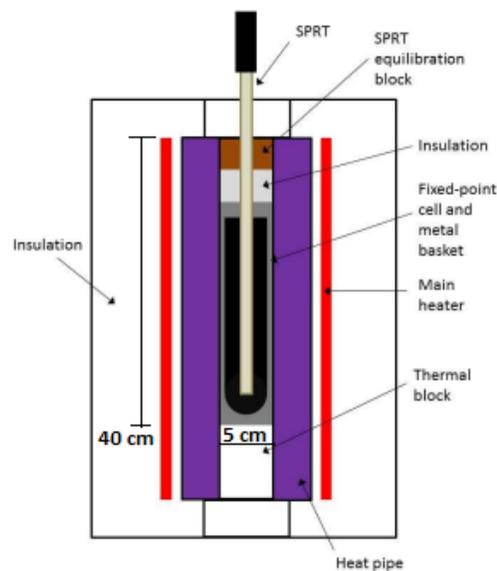


Figura 2-9: Esquema de un corte transversal de un horno tipo heat pipe [12].

2.6 Modelo matemático para calcular la resistencia

Una vez definido el plateau en la curva de solidificación, se obtiene el valor de la variable X que viene dado por Eq (4.1) a través del promedio de los datos que se encuentran en esta región de la gráfica, sin embargo, este valor no tiene en consideración las correcciones de temperatura debido algunos fenómenos físicos. El modelo matemático

para la medición de resistencia en SPRTs según la ITS-90 que incluye estas correcciones viene dado por [26].

$$R_i = R_S(T_{\text{bath}}) [X_i(i=0) + \Delta X_{\text{INL}}] + R_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dW_{r,i}}{dT} [\Delta T_{\text{hyd}} + \Delta T_p + \Delta T_{\text{imp}} + \Delta T_{\text{plateau}} + \Delta T_{\text{rep,SPRT}} + \Delta T_{\text{hf}} + \Delta T_{\text{cert}} + \Delta T_{\text{iso}} + \Delta T_{\text{rep,PhT}}] \quad (2.24)$$

Donde:

R_i : Es la resistencia eléctrica en el punto fijo i .

R_S : Es el valor de la resistencia eléctrica patrón a la temperatura del baño de mantenimiento de los resistores T_{bath} (25.000014Ω a una temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

X : Es el cociente entre la resistencia medida por el SPRT y el resistor patrón a una corriente de excitación de 0 mA.

ΔX_{INL} : Son las no-linealidades integrales.

$R_{\text{H}_2\text{O}}$: Es la resistencia del SPRT en el punto triple del agua (25.408143Ω para las 10 curvas de solidificación).

W_r : Es la función de referencia de la EIT – 90 [25].

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 [26].

ΔT_{imp} : Es la corrección debida a las impurezas [17], [33].

$\Delta T_{\text{plateau}}$: Es la corrección debido a la zona de plateau.

$\Delta T_{\text{rep,SPRT}}$: Es la corrección debida a la repetibilidad del SPRT.

ΔT_{hf} : Es la corrección debida a la inmersión del SPRT [34].

ΔT_{cert} : Es la corrección debido a la calibración de la celda.

ΔT_{iso} : Es la corrección debido a la composición isotópica [35], [36].

$\Delta T_{\text{rep,PhT}}$: Es la corrección debida a la repetibilidad del cambio de fase.

Utilizando la ley de propagación de errores, se tiene que la incertidumbre asociada a la medición de la resistencia eléctrica con sus correspondientes correcciones viene dada por la Eq.(2.25)

$$u^2(W_i) = \frac{1}{R_{\text{H}_2\text{O}}^2} [u^2(R_i) + W_{r,i}^2 u^2(R_{\text{H}_2\text{O}})] \quad (2.25)$$

Donde $u^2(R_i)$ es la incertidumbre asociada al modelo matemático descrito por la Eq.(2.24) y viene dada por

$$\begin{aligned}
 u^2(R_i) = & (X_i(i=0))^2 u^2(R_s) \\
 & + R_s^2 u^2(X_i(i=0)) + R_s^2 u^2(\Delta X_{INL}) + \left[R_{H2O} \frac{dW_{r,i}}{dT} \right]^2 [u^2(\Delta T_{hyd}) + u^2(\Delta T_p) \\
 & + u^2(\Delta T_{imp}) + u^2(\Delta T_{rep,SPRT}) + u^2(\Delta T_{plateau}) + u^2(\Delta T_{hf}) \\
 & + u^2(\Delta T_{cert}) + u^2(\Delta T_{iso}) + u^2(\Delta T_{rep,PhT})]
 \end{aligned} \quad (2.26)$$

La incertidumbre de medición Eq (2.25) es adimensional, para establecer los resultados en unidades de temperatura se utiliza

$$u^2(T_{90}) = \left(\frac{\partial T}{\partial W_{r,i}} \right)^2 \frac{1}{R_{H2O}^2} [u^2(R_i) + W_{r,i}^2 u^2(R_{H2O})] \quad (2.27)$$

El término $W_{r,i}^2 u^2(R_{H2O})$ corresponde a la propagación de incertidumbre de medición en el punto triple del agua y depende de las propiedades y calidad de la celda de punto fijo de agua que se utilizó para calcular el denominador de W_{In} que viene dado por la Eq.(2.5). A continuación, se describe como calcular cada término de la Eq.(2.24) y su correspondiente incertidumbre de medición que componen la Eq.(2.26)

2.6.1 Resistor de referencia

El valor de la resistencia de referencia R_s depende de la temperatura y se calcula a partir de [26]

$$R_S(T_{bath}) = R_S(T_{cert}) [1 + \beta(T_{bath} - T_{cert})] \quad (2.28)$$

Donde T_{bath} es la temperatura del baño u horno donde se encuentra la resistencia de referencia, T_{cert} es la temperatura a la cual se calibró la resistencia de referencia y β es el

coeficiente de temperatura de la resistencia de referencia y usualmente se encuentra en el rango $\pm 5 \times 10^{-6} \Omega/^\circ\text{C}$. La resistencia de referencia se suele mantener a la misma temperatura a la cual se realizó la calibración y su incertidumbre de medición viene dada por

$$u^2(R_S) = u^2(R_{S,cert}) + R_S^2[\beta^2 u^2(T_{bath}) + (T_{bath} - T_{cert})u^2(\beta)] \quad (2.29)$$

Donde $u^2(R_{S,cert})$ es la incertidumbre de medición de la resistencia de referencia proporcionada por el laboratorio encargado de la calibración, $u^2(T_{bath})$ es la incertidumbre de medición debido a fluctuaciones en la temperatura del baño u horno y $u^2(\beta)$ es la incertidumbre de medición del coeficiente de temperatura.

2.6.2 Auto-calentamiento

Como el SPRT utilizado para la medición está sometido a una corriente de excitación, la potencia radiada por este dispositivo genera un aumento en la temperatura del sistema, este fenómeno se conoce como auto-calentamiento. Para eliminar los efectos de auto-calentamiento se realiza la lectura del punto de solidificación utilizando dos valores de corriente y se extrapola los resultados al estado de corriente nula (X_i ($i = 0$ mA)). En general, la potencia radiada por una resistencia R sometida a una corriente i viene dada por

$$P = Ri^2 \quad (2.30)$$

Conociendo el valor de la resistencia para dos valores diferentes de corriente, tenemos

$$R(i^2) = \frac{R_2 - R_1}{i_2^2 - i_1^2} i^2 + R_0 \quad (2.31)$$

Siendo R_0 el valor de la resistencia cuando la corriente es nula. Evaluando la Eq.(2.31) en i_1^2 y despejando R_0 tenemos que la resistencia en estado de corriente nula viene dada por

$$R_0 = \frac{R_2 i_1^2 - R_1 i_2^2}{i_1^2 - i_2^2} \quad (2.32)$$

Usualmente se registra el valor de la resistencia en el punto fijo a una corriente $i_2 = \sqrt{2}$ mA y $i_1 = 1$ mA. A partir de la resistencia a una corriente nula, se calcula X_i ($i = 0$ mA) como

$$X_i(i = 0 \text{ mA}) = \frac{R_0}{R_s(T_{Bath})} \quad (2.33)$$

La incertidumbre de medición asociada a la Eq.(2.33) viene dada por [26]

$$u^2(X_i(i = 0 \text{ mA})) = \frac{4i_2^4 i_1^4}{(i_2^2 - i_1^2)^2} (X_2 - X_1)^2 \left[\frac{u^2(i_1)}{i_1^2} + \frac{u^2(i_2)}{i_2^2} \right] \quad (2.34)$$

Donde $X_{1,2} = \frac{R_{1,2}}{R_s}$.

2.6.3 Presión hidrostática

Como se explicó en la sección 1.4.2, debido a la presión hidrostática generada por la fracción líquida del material, la temperatura de solidificación registrada por un termómetro depende de la profundidad a la cual se encuentra dentro del material de referencia. En general, a partir de las Eq.(1.13) y Eq.(1.16), tenemos

$$\Delta T_{hyd} = -\frac{dT}{dh} (h_{liq} - h_{SPRT}) \quad (2.35)$$

Donde $dT/dh = 3.3 \times 10^{-3} \text{ m K}^{-1}$ para el indio, h_{liq} es la altura del material de referencia dentro de la celda de punto fijo y h_{SPRT} es la altura del elemento sensor respecto al fondo del termopozo. La incertidumbre de medición de la variación de la temperatura debido a la presión hidrostática viene dada por

$$u^2(\Delta T_{hyd}) = \left(\frac{dT}{dh}\right)^2 (u^2(h_{liq}) + u^2(h_{SPRT})) + u^2\left(\frac{dT}{dh}\right) (h_{liq} + h_{SPRT})^2 \quad (2.36)$$

Donde la incertidumbre asociada al coeficiente de presión hidrostática es aproximadamente $0.15 \, dT/dh$ [37].

2.6.4 Presión al interior de la celda

Como se explicó en la sección 1.4.2, el punto de fusión del indio depende de la presión según la Eq.(1.13), por lo tanto, el cambio de la temperatura de fusión debido a la presión en el interior de la celda viene dada por

$$\Delta T_p = -\frac{dT}{dp} (p_{celda} - p_0) \quad (2.37)$$

Donde p_0 es la presión de referencia 101325 Pa, p_{celda} es la presión al interior de la celda y $dT/dp = 4.9 \times 10^{-8} \, \text{K/Pa}$ para el caso del indio según la Eq.(1.14). La incertidumbre de medición depende si se está utilizando una celda abierta o cerrada. Para el caso de celdas abiertas, la incertidumbre de medición debido al cambio de la temperatura por la presión dentro de la celda viene dada por

$$u^2(\Delta T_p) = \left(\frac{dT}{dp}\right)^2 u^2(p_{celda}) + u^2\left(\frac{dT}{dp}\right) (p_{celda} - p_0) \quad (2.38)$$

La incertidumbre de la presión interna de la celda se obtiene de las especificaciones del certificado de calibración del sensor de presión. La incertidumbre para el coeficiente de presión es de 0.2 % para el punto triple del agua. Para los demás puntos fijos este valor puede despreciarse [38]. Para el caso de una celda cerrada, usualmente no se tiene conocimiento de la presión, una buena aproximación para la incertidumbre en la corrección por presión para celdas cerradas de indio, estaño, zinc y plata viene dada por [39]

$$u(\Delta T_p) \approx 0.15 \left(\frac{T_{fp}}{T_{amb}} - 1\right) \frac{dT_{fp}}{dp} p_0 \quad (2.39)$$

Siendo T_{fp} la temperatura del punto fijo y T_{amb} la temperatura ambiente.

2.6.5 Impurezas

Como se explicó en la sección 1.6, la temperatura de fusión o solidificación de un material varía según la concentración y tipo de impurezas que este posea, la variación de temperatura cuando no se conoce la concentración individual de las impurezas se estima mediante el método OME [39]

$$\Delta T_{OME} = T_{puro} - T_{obs} = \frac{c_{11}}{A} \quad (2.40)$$

La incertidumbre de medición del cambio de la temperatura debido a la presencia de impurezas según el método OME viene dado por [39]

$$u^2(\Delta T_{OME}) = \frac{1}{3} \left(\frac{c_{11}}{A} \right)^2 \quad (2.41)$$

Cuando se conocen las concentraciones individuales, se emplea el método SIE [17] la variación de la temperatura de fusión viene dada por

$$\Delta T_{SIE} = T_{puro} - T_{obs} = - \sum_{i=1}^N c_{11}^i \frac{\partial T}{\partial c_1^i} = - \sum_{i=1}^N c_{11}^i m_1^i \quad (2.42)$$

La incertidumbre de medición del cambio de la temperatura debido a la presencia de impurezas según el método SIE viene dado por [39]

$$u^2(\Delta T_{SIE}) = \sum_{i=1}^N u^2(c_{11}^i) m_1^i + c_{11}^i u^2(m_1^i) \quad (2.43)$$

2.6.6 Zona de plateau

Es determinada como la diferencia entre el comienzo y el final del plateau medido con el patrón de chequeo para cada celda.

2.6.7 Repetibilidad del SPRT

Esta incertidumbre es determinada como la máxima variación en el punto triple del agua del SPRT bajo calibración [40].

2.6.8 Inmersión

Para calcular la incertidumbre debida a la inmersión, debe determinarse el perfil axial entre 0 cm y 5cm. Se calcula el valor a 3 cm a partir de una regresión lineal. La incertidumbre es la diferencia entre este valor y el valor teórico de la corrección hidrostática [41]

2.6.9 Certificado de calibración

Para contabilizar otros efectos no incluidos en el presupuesto de incertidumbre, la incertidumbre reportada en el certificado de calibración de cada celda es incluida.

2.6.10 Composición isotópica

Los efectos isotópicos solo se consideran para celdas de punto triple de agua [38]. La corrección debido a la composición isotópica para el agua está dada por:

$$\Delta T_{iso} = -A(D)\delta D - A(O)\delta^{18}O \quad (2.44)$$

Las constantes actualmente recomendadas para el uso con la ITS-90 [42] son: $A(D)=673 \mu\text{K} \pm 4 \mu\text{K}$ y $A(O)=630 \mu\text{K} \pm 10 \mu\text{K}$. La incertidumbre debida a la corrección isotópica está dada por:

$$u^2(\Delta T_{iso}) = u^2(A(D))(\delta D)^2 + u^2(A(O))(\delta^{18}O)^2 + u^2(\delta D)A(D)^2 + u^2(\delta^{18}O)A(O)^2 \quad (2.45)$$

Los valores δD y $\delta^{18}O$ son tomados del análisis isotópico de la celda. Si no se tiene información sobre la composición isotópica, se puede considerar una incertidumbre estándar de 35 μK [42]. En este caso el valor de la corrección isotópica se toma como cero.

2.6.11 Repetibilidad del cambio de fase

Es importante realizar de manera periódica (por lo menos cada 6 meses) mediciones en las celdas de punto fijo, con el fin de determinar el parámetro de repetibilidad de la transición de fase, este parámetro hace referencia a la variabilidad en el tiempo de la diferencia de temperatura entre el comienzo y el final del plateau Figura 1-8-H, esto se debe a que una pendiente pronunciada en el plateau indica una presencia apreciable de impurezas en el material de referencia [41]. La incertidumbre asociada a la repetibilidad de la transición de fase viene dada por

$$u^2(\Delta T_{rep,PhT}) = \frac{\sum_{i=1}^N (\Delta R_i - \overline{\Delta R})^2}{N - 1} \quad (2.46)$$

Donde ΔR_i es el cambio en el valor de la resistencia entre el comienzo y el final del plateau en cada una de las mediciones.

3 Diseño, Llenado y Construcción de la Celda de Punto Fijo

3.1 Piezas

En esta sección se describe cada componente de la celda construida y su función en el sistema de medición. El crisol, la tapa del crisol, el termopozo de grafito, los espaciadores y escudos térmicos, fueron elaborados con grafito de 99.95 % de pureza, el cual posee una densidad de 1.8 g / cm^3 y una conductividad térmica de $121 \text{ W / m}\cdot\text{K}$, según la ficha técnica del proveedor [43].

3.1.1 Pellets de indio

Para la construcción de la celda se utilizó indio tipo 6N en presentación de 'pellets' con diámetros inferiores a los 5 mm. De esta manera se cumplen los requisitos establecidos en los informes del BIPM donde la pureza mínima aceptada en los materiales de referencia de patrones termométricos es de 5N [12].

3.1.2 Cubierta de cuarzo

Las dimensiones y una foto de la cubierta de cuarzo se observan en la Figura 3-1. La canastilla de cuarzo constituye la parte externa de la celda y evita el contacto directo de las piezas de grafito con el aire, el cual puede depositar impurezas; además, debido a su baja conductividad térmica $\lambda(423 \text{ K}, 0.98 \text{ atm}) = 1.56 \text{ W / m}\cdot\text{K}$ [44], la transferencia de calor debido a la conducción con el ambiente no genera variaciones importantes en la temperatura de las piezas de grafito y del material de referencia.

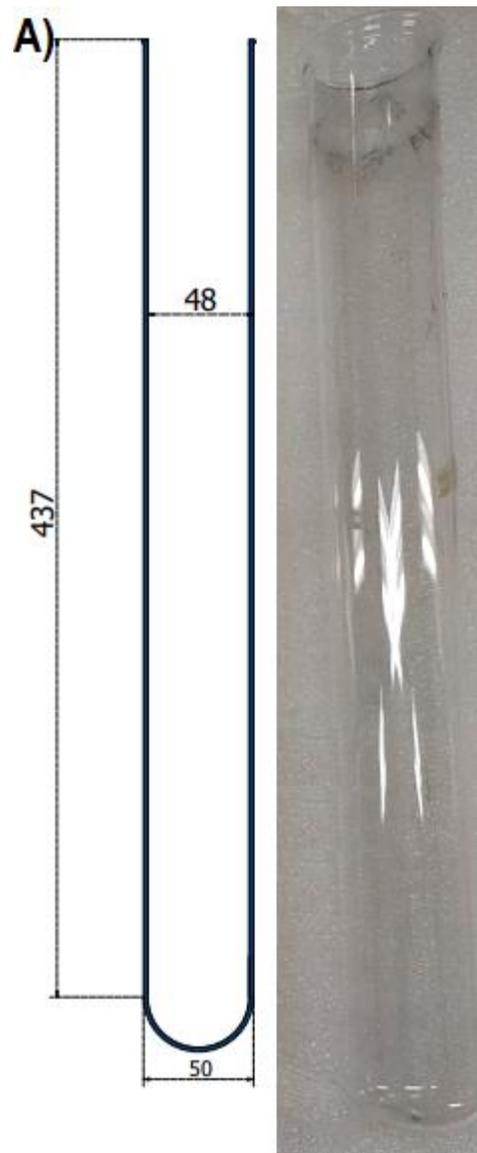


Figura 3-1: Cubierta de cuarzo. a) Plano vista lateral b) Foto lateral. Las dimensiones están en milímetros.

3.1.3 Crisol

El crisol es la pieza donde está contenido el indio de alta pureza, se diseñó con las paredes del menor grosor posible con el fin de permitir la formación de la interfaz sólido-líquido alrededor de la pared lateral del termopozo de grafito, su altura se estableció de tal forma que permite la mayor inmersión posible del elemento sensor [18] [45]. El crisol posee dos

pestañas en la parte superior que funcionan como guía para la tapa como se observa en la Figura 3-2.

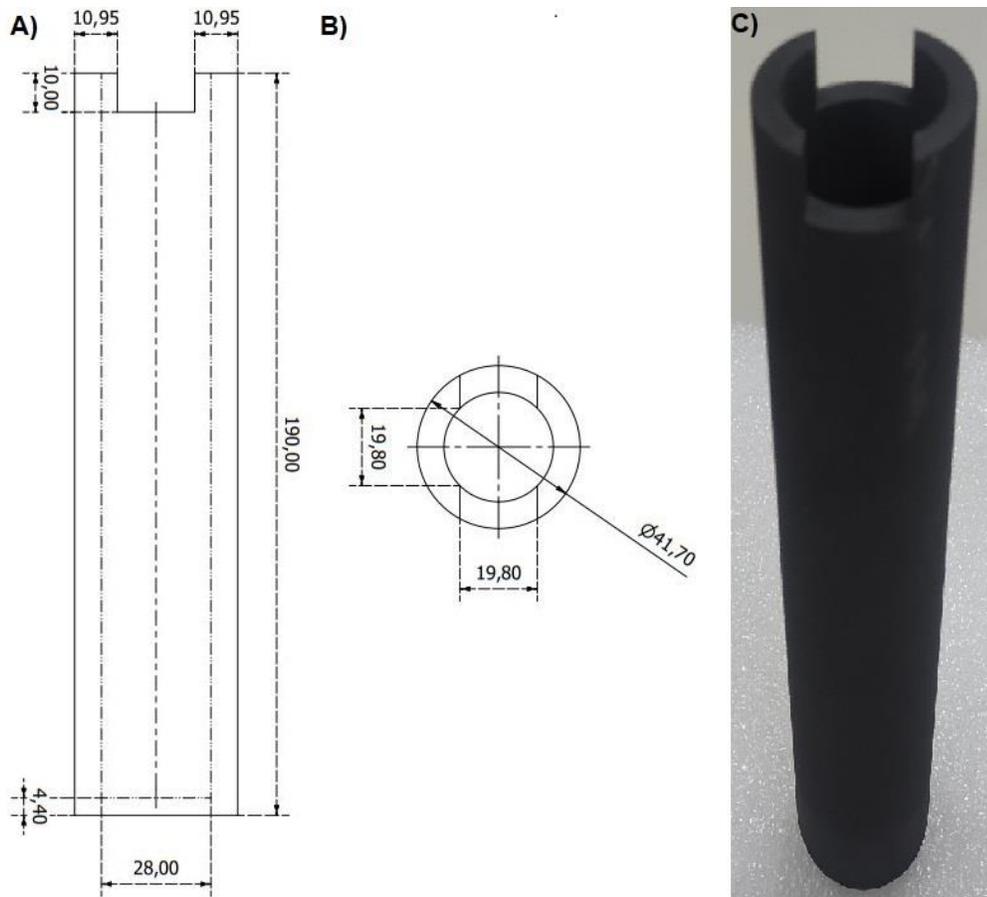


Figura 3-2: Crisol. a) Plano vista lateral del crisol, b) Plano vista superior del crisol c) Foto isométrica del crisol. Las dimensiones están en milímetros.

3.1.4 Tapa del crisol

Las dimensiones de la tapa del crisol se muestran en la Figura 3-3. Esta pieza se ubica en la parte superior del crisol y brinda el espacio justo para la inserción del termopozo de grafito. En la parte superior de la tapa se encuentran dos pestañas que descansan entre el borde interno y externo del crisol, como se observa en la Figura 3-3-c. Además, contiene un peldaño donde se ubica la parte superior del termopozo y un orificio que permite introducir el termopozo de grafito, como se observa en la Figura 3-3-d. Antes de realizar el proceso de llenado de la celda, se taladró un pequeño orificio en la tapa para liberar la

posible acumulación de presión de gas que se genere dentro del crisol cuando se funde el material de referencia.

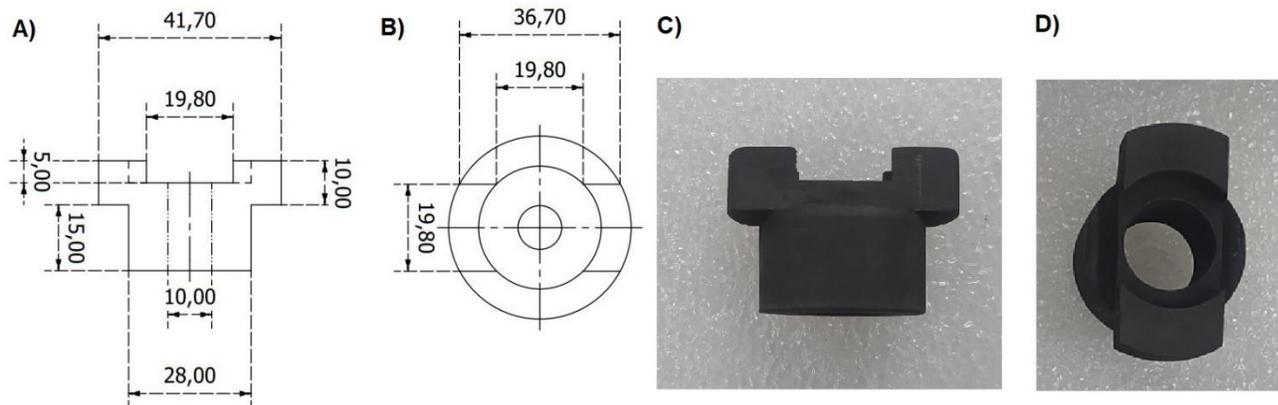


Figura 3-3: Tapa del crisol. a) Plano vista lateral de la tapa de grafito, b) Plano vista superior de la tapa de grafito, c) Foto vista lateral de la tapa de grafito, d) Foto vista superior de la tapa de grafito. Las dimensiones están en milímetros.

3.1.5 Termopozo de grafito

El termopozo de grafito se diseñó con una longitud tal que permite la inmersión óptima del elemento sensor dentro de la celda y con un diámetro interno que brinda espacio suficiente para incorporar el termopozo de vidrio tipo borosilicato por el cual se introducen los SPRT desde la parte superior de la celda. La parte superior del termopozo de grafito presenta un ancho tal que pueda descansar sobre el peldaño de la tapa, como se observa en la Figura 3-5. En la Figura 3-6 se muestra la vista superior del ensamble del crisol, la tapa y el termopozo de grafito.

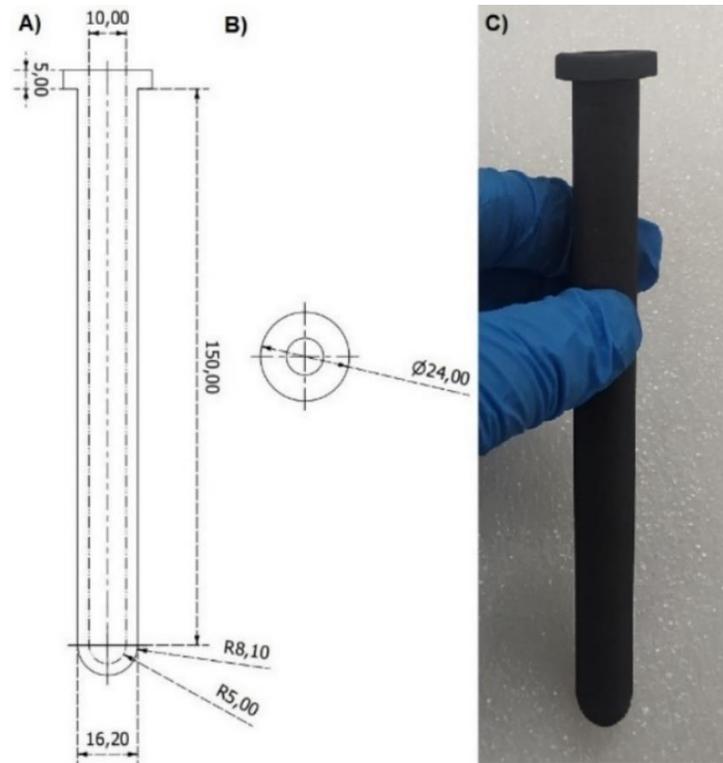


Figura 3-4: Termopozo de grafito. a) Plano vista lateral, b) Plano vista superior, C) Foto vista lateral de grafito. Las dimensiones están en milímetros.



Figura 3-5: Vista lateral del termopozo en la tapa.



Figura 3-6: Vista superior del ensamble crisol-tapa-termopozo de grafito.

3.1.6 Espaciadores y escudos térmicos

Se elaboraron 4 espaciadores como los presentados en la Figura 3-7 y 10 escudos térmicos (Figura 3-8) o “heat-shunts” para disminuir la transferencia de calor por radiación entre el crisol y la parte superior de la celda, la cual se encuentra en contacto con el ambiente. El diámetro interno de estas piezas brinda el espacio suficiente para incorporar el termopozo de borosilicato.

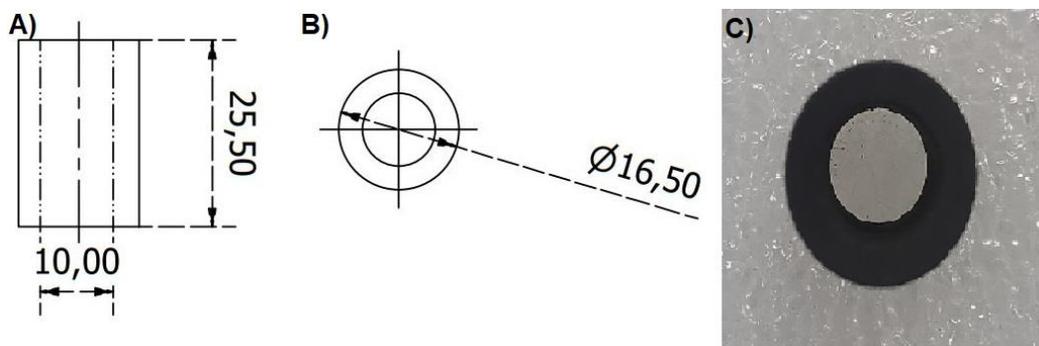


Figura 3-7: Espaciador. a) Plano vista lateral, b) Plano vista superior, c) Foto vista superior. Las dimensiones están en milímetros.

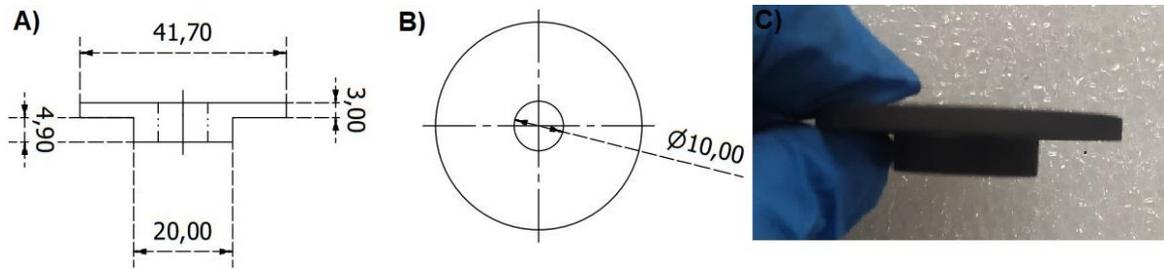


Figura 3-8: Escudo térmico: a) Plano vista lateral, b) Plano vista superior, c) Foto vista lateral. Las dimensiones están en milímetros.

3.1.7 Termopozo de vidrio borosilicato

El termopozo de vidrio tipo borosilicato permite recubrir el termómetro de resistencia de platino que se incorpora en la celda de punto fijo. Por este motivo se requiere que su diámetro interno sea de al menos 7 mm debido a que los SPRT tienen un diámetro que oscila entre 6.5 mm a 6.7 mm. Debido a que la parte superior del termopozo se encuentra en contacto con el ambiente, se utilizó vidrio de borosilicato, el cual posee baja conductividad térmica $\lambda(433 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = 1.28 \text{ W / m}\cdot\text{K}$ [46].

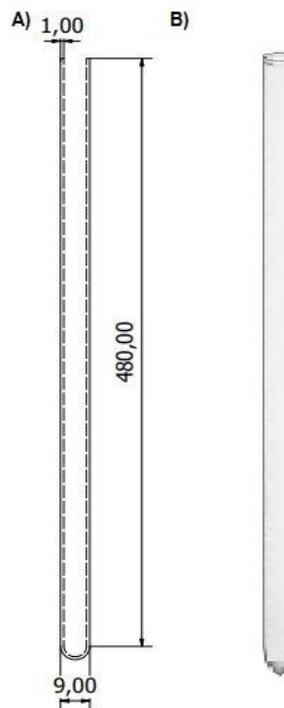


Figura 3-9: Termopozo de vidrio borosilicato: a) Plano vista lateral termopozo de vidrio de borosilicato, b) Foto vista lateral. Las dimensiones están en milímetros.

3.1.8 Soporte

La Figura 3-10 presenta un soporte de grafito fabricado con el propósito de evitar que la parte inferior del crisol se golpee con la cubierta de cuarzo.

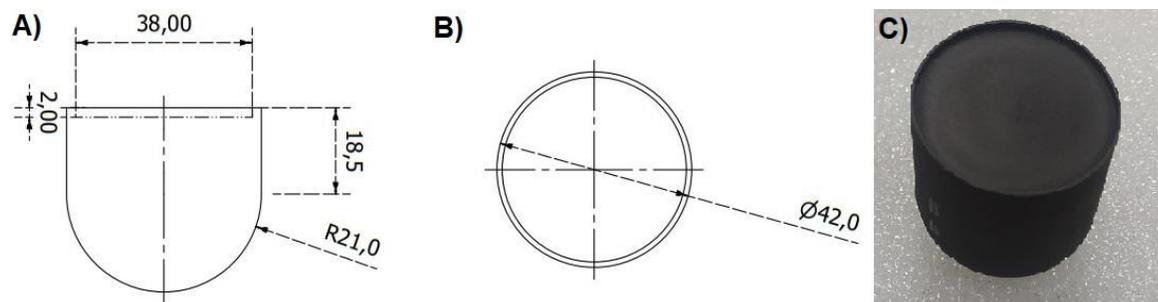


Figura 3-10: A) Plano vista lateral del soporte, B) Plano vista superior del soporte, C) Foto vista isométrica del soporte.

3.1.9 Tapa de la celda

En la Figura 3-11 se muestra la tapa de la celda, la cual consiste en un corcho de 40 mm de diámetro menor y 50 mm de diámetro mayor que permite cerrar de forma hermética el interior de la cubierta de cuarzo. Se perforó el corcho para que permita el paso del termopozo de vidrio de borosilicato con un orificio de 8.5 mm de diámetro, con el fin de evitar posibles fugas.

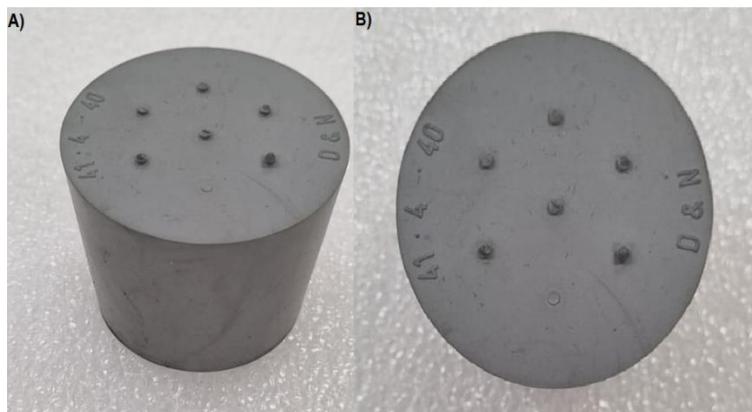


Figura 3-11: Tapa de la celda. a) Vista isométrica, b) Vista superior.

3.2 Llenado de la celda

Es importante mencionar que cualquier contacto directo con los elementos de la celda puede generar contaminación, por lo tanto, se usaron guantes de nitrilo, de un solo uso, cada vez que se manipuló algún componente de la celda.

Primero se sometió la cubierta de cuarzo junto con las piezas de grafito (crisol, tapa, soporte, termopozo, heat-shunts y espaciadores) a un recocido a 600 °C durante 24 horas, con el fin de eliminar hidrocarburos y otras impurezas [16]. El termopozo de borosilicato y la tapa de la celda se limpiaron con etanol y acetona para eliminar impurezas de tipo orgánico que puedan entrar en contacto con las piezas de grafito.

Luego, se calculó el volumen disponible dentro del crisol para introducir los pellets de indio. Dicho volumen corresponde a la capacidad interna del crisol menos el volumen que ocupa el termopozo de grafito, obteniendo

$$V_{\text{crisol}} - V_{\text{termopozo}} = 77767 \text{ mm}^3 \quad (3.1)$$

Como la densidad del indio es de $7.01 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$, el volumen disponible dentro del crisol corresponde a 545 g de este material, se decidió utilizar 500 g de indio para el llenado de la celda de punto fijo, dejando un espacio dentro del crisol para evitar desplazamientos en la tapa debido a la dilatación térmica.

Dado que el indio viene en forma de pellets, no es posible introducir directamente una masa de 500 g de material en el crisol, de manera que el llenado se realizó en dos etapas, como se ilustra en la Figura 3-12. Primero se fundió 75 % del material (375 g) para eliminar posibles vacancias entre pellets y luego se suministró el 25% restante (125 g) para realizar el sellado de la celda.

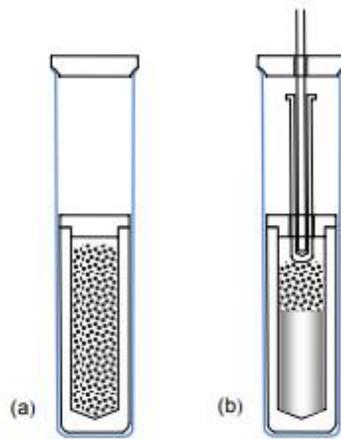


Figura 3-12: Esquema del proceso de llenado del crisol en dos etapas con pellets de indio [45].

Para el proceso de llenado, se ubicó el crisol junto con el 75 % del indio dentro de un cilindro de acero y en la parte superior, se acopló un cilindro de teflón (Figura 3-14). El teflón se tapó con una pieza de acero la cual cuenta con 3 orificios, uno que permite introducir gas inerte (en este caso se empleó nitrógeno de alta pureza), otro para insertar una varilla de cuarzo para acomodar el termopozo al final del llenado y otro para la expulsión del gas (nitrógeno) como se ilustra en la Figura 3-13 y Figura 3-15.

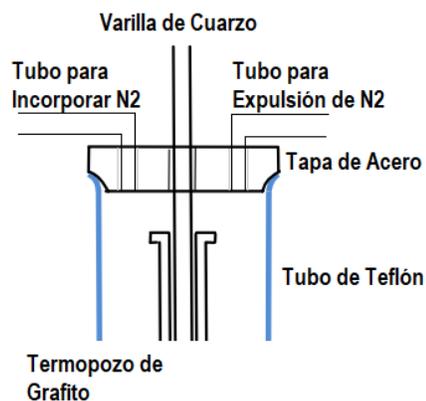


Figura 3-13: Esquema tapa de acero.



Figura 3-14: Cilindros de teflón y de acero para el proceso de llenado de la celda.

Para el primer proceso de fundición, se suministró nitrógeno a una presión de 20 PSI al sistema para desplazar el aire que pudiera contaminar el indio y se tapó el orificio intermedio de la tapa del teflón para evitar que ingresara oxígeno al sistema. Luego se incorporó el crisol en un horno a 170 °C durante 15 horas para garantizar que todos los pellets se fundieran por completo (Figura 3-15).



Figura 3-15: Sistema para la fundición del indio dentro del crisol.

Al día siguiente, se dejó enfriar el crisol hasta temperatura ambiente y se incorporaron los 125 g de indio restantes y se repitió el proceso de fundición a 170 °C durante toda la noche.

Finalmente, se dejó enfriar los 500 g de indio hasta temperatura ambiente y se colocaron tanto la tapa como el termopozo de grafito sobre el material solidificado. Se repitió el mismo montaje que se muestra en la Figura 3-15 a la misma temperatura durante 5 horas para fundir el material y poder insertar el termopozo en su totalidad dentro del material (ahora en estado líquido) para sellar así la celda de punto fijo. Cuando el material estaba fundido, se introdujo una varilla de cuarzo en el orificio central de la tapa del teflón y se empujó lentamente el termopozo hasta que su parte superior tocara la tapa del crisol, se ajustó con una pinza la varilla de cuarzo y se dejó enfriar el sistema durante toda la noche (Figura 3-16).



Figura 3-16: Inserción de la varilla de cuarzo para empujar el termopozo dentro del crisol.

3.3 Procedimiento de ensamble de la celda

Una vez realizados los procedimientos anteriores de limpieza de componentes y llenado del crisol, se procedió con el ensamblaje de la celda de punto fijo. Para ello, inicialmente se incorporó la base de grafito dentro de la cubierta de cuarzo con ayuda del termopozo

de borosilicato para evitar que el crisol golpee el fondo de la cubierta. Luego se introdujo el termopozo de vidrio a través de la tapa de corcho a una distancia apropiada para garantizar un correcto sello de la celda.

Posteriormente se realizó un ensamblado al exterior de la cubierta de cuarzo introduciendo 7 heat-shunts de grafito de manera consecutiva por el extremo cerrado del termopozo de vidrio hasta tocar la parte inferior de la tapa de corcho, luego se introdujeron 3 conjuntos espaciador/heat-shunto un espaciador, seguidos finalmente por el crisol de grafito lleno con el material de referencia.

Este ensamble exterior se introdujo dentro de la cubierta de cuarzo para completar el ensamble final de la celda, tal como se presenta en la Figura 3-17-b.

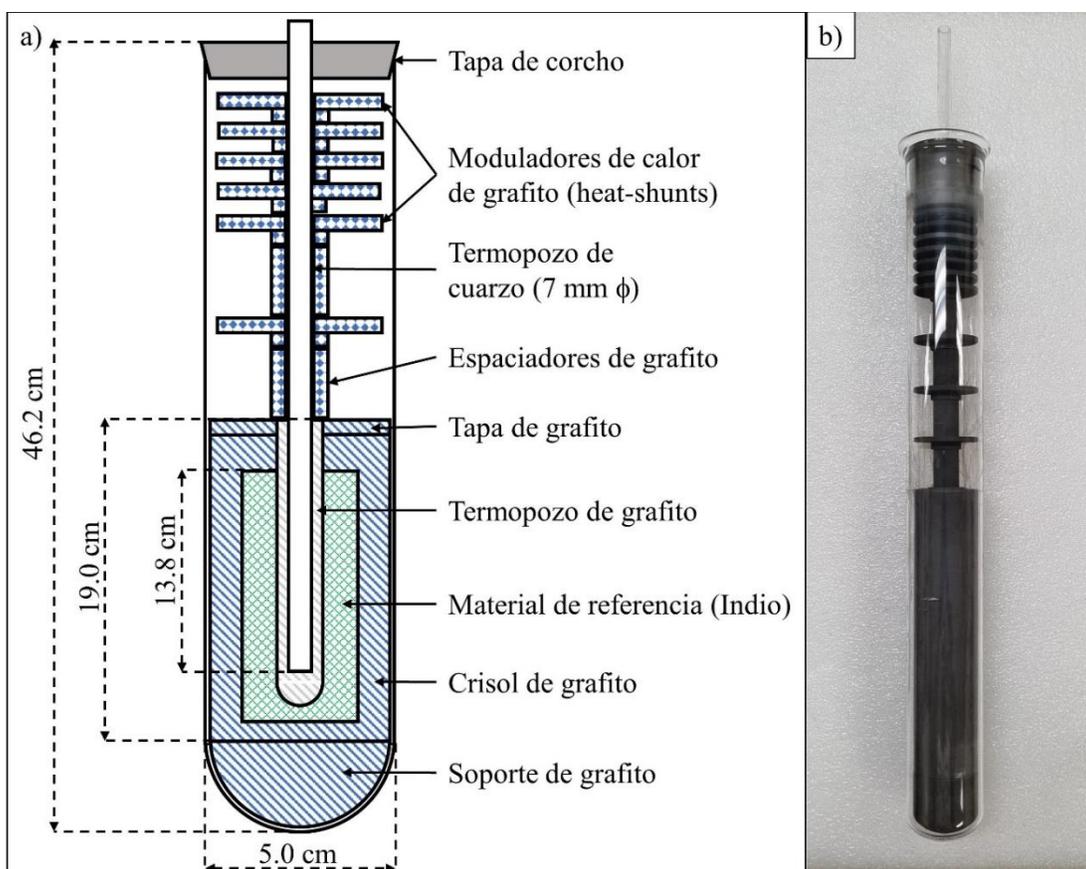


Figura 3-17: Celda de punto fijo ensamblada. a) Diagrama esquemático, b) Foto vista lateral.

4 Punto de Solidificación del Indio

4.1 Sistema de medición

En la Figura 4-1 se ilustran los diferentes elementos que componen el sistema de control y medición de la temperatura del In durante el proceso de solidificación en la celda de punto fijo. La adquisición de los valores de resistencia eléctrica del SPRT se realizó de manera automática empleando la interfaz serial del puente termométrico ISOTECH MicroK Gold y un aplicativo de LabVIEW 2012 v.12.01 de National Instruments diseñado por el Laboratorio de Temperatura y Humedad del INM. Los componentes del sistema de medición son:

- 1) Celda de punto fijo de indio.
- 2) Horno tipo 'heat pipe' de agua, ISOTECH 17702W.
- 3) Puente de termometría de precisión ISOTECH Microk Gold.
- 4) Termómetro de resistencia de platino (SPRT) Pt 25.5 Ω , modelo 670 ISOTECH.
- 5) Software de adquisición de datos (LabVIEW 2012 v.12.01).
- 6) Resistencias de referencia, marca WIKA, modelo CER6000.
- 7) Baño para mantenimiento de las resistencias de referencia, marca ISOTECH, modelo 455. Este equipo mantiene los patrones de resistencia a una temperatura de 23 ± 2 °C.

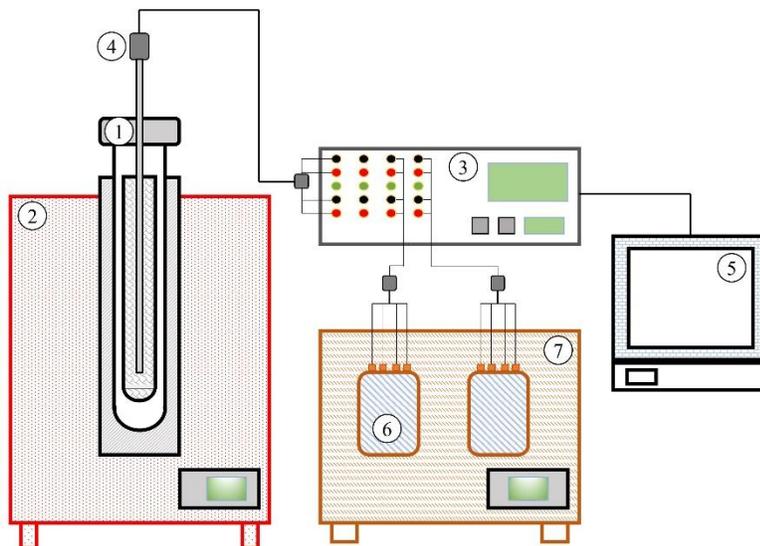


Figura 4-1: Esquema del sistema de control y medición de temperatura en la celda de punto fijo de indio. 1) Celda de punto fijo de indio, 2) Horno tipo 'heat pipe', 3) Puente de termometría de precisión, 4) Termómetro de resistencia de platino, 5) Software de adquisición de datos, 6) Resistencia de referencia, 7) Baño para mantenimiento de la resistencia de referencia.

Para el procesamiento de los datos, se define el cociente de resistencias

$$X(i) = \frac{R_{SPRT}}{R_s} \quad (4.1)$$

Donde i es la corriente de excitación, R_{SPRT} es la resistencia eléctrica y R_s el valor de la resistencia de referencia a 23 °C. Usualmente se utiliza una corriente de excitación de 1 mA en mediciones de puntos fijos [26].

Las especificaciones de los diferentes elementos del sistema de medición se detallan a continuación

4.1.1 Horno tipo 'heat pipe' de agua ISOTECH 17702W

Para regular la temperatura de la celda se utilizó un horno tipo 'heat pipe' (Figura 4-2) que utiliza agua de alta pureza como fluido. El horno funciona en un rango entre 125.0 °C hasta 250.0 °C, con una resolución de 0.1 °C, proporcionando una estabilidad de 0.2 °C en un periodo de hasta 15 h, en este rango de temperatura se encuentran los puntos de solidificación del indio y el estaño [47].

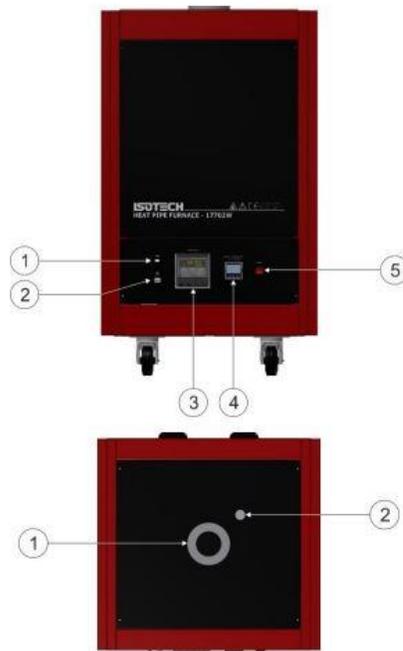


Figura 4-2: Vista frontal y superior del horno tipo 'heat pipe' de agua del proveedor ISOTECH de referencia 17702W. Vista frontal 1: Puerto USB, 2: Puerto ethernet, 3: Controlador principal, 4: Controlador temperatura máxima, 5: Switch de prendido. Vista superior 1: Calentador heat pipe, 2: Zona de precalentamiento [47].

4.1.2 Puente de termometría de precisión MicroK Gold ISOTECH

El registro de temperatura se realiza a partir del puente de termometría de precisión MicroK Gold de ISOTECH (Figura 4-3), el cual permite conectar hasta 13 termómetros de resistencia de platino y realizar mediciones de temperatura desde $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ con precisiones de hasta 0.02 ppm o 0.02 mK en un rango de $0\ \Omega$ hasta $100\text{ k}\Omega$ [48]. Además, permite variar la corriente de excitación para obtener correcciones debido al autocalentamiento del termómetro. El puente de termometría de precisión MicroK está basado en el circuito que se muestra en la Figura 2-7 el cual funciona con corriente DC.



Figura 4-3: Vista frontal puente de termometría de precisión MicroK Gold ISOTECH [48].

4.1.3 Termómetro de resistencia de platino $pt\ 25.5\ \Omega$, modelo 670 ISOTECH

El termómetro de resistencia de platino modelo 670 SH de ISOTECH permite realizar mediciones en un rango de temperatura de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $670\text{ }^{\circ}\text{C}$, posee una resistencia nominal de $25.5\ \Omega$ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, una sensibilidad de $0.1\ \Omega/^{\circ}\text{C}$ y una variabilidad a largo plazo de $0.001\text{ }^{\circ}\text{C/año}$ [49].



Figura 4-4: Termómetro de resistencia de platino modelo 670 de ISOTECH [49].

4.2 Procedimiento para realizar las curvas de solidificación

El proceso de solidificación y obtención de la variable W_{In} Eq.(2.5) se llevó a cabo teniendo en cuenta los siguientes lineamientos:

- I. Se introduce el termómetro de resistencia de platino en el termopozo de cuarzo.
- II. Se incorpora la celda junto con el termómetro dentro de un horno tipo 'heat pipe' y se somete a una temperatura de 158.0 °C, es decir 1.4 °C por encima de la temperatura de fusión nominal (156.598 5 °C), durante al menos 20 h.
- III. Cuando el material se encuentre completamente fundido, se modifica la temperatura del horno a 155 °C.
- IV. A medida que la temperatura del material dentro de la celda desciende (Figura 1-8-d) se produce el fenómeno de recalcancia (Figura 1-8-e), en ese momento se extrae el termómetro de resistencia de platino y se incorpora en el termopozo otro SPRT que se encuentre a temperatura ambiente durante 2 min para realizar el proceso conocido como la solidificación interna ("inner-freeze", en inglés), es decir,

la formación de una capa delgada de indio en estado sólido alrededor del termopozo de grafito.

- V. Luego de 2 min se reemplaza el SPRT a temperatura ambiente por el SPRT anterior y se lleva el horno a una temperatura aproximadamente $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima de la temperatura de solidificación esperada ($156.7\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esto garantizará que el sistema alcance el plateau de solidificación durante un tiempo prolongado.
- VI. Se registran los valores obtenidos en términos de la variable $X (i = 1\text{ mA})$ (Eq. (4.1)), hasta observar que la temperatura del SPRT decrece debido a la finalización del proceso de solidificación.
- VII. Se delimita los puntos que definen el comienzo y el final del plateau. Se toma el valor promedio de la variable $X (i = 1\text{ mA})$ en esta región, se multiplica este valor por el valor de la resistencia de referencia, se aplican las correcciones a la resistencia definidas por el modelo matemático de la Eq.(2.24) y se divide este valor por la resistencia del SPRT en el punto triple del agua para obtener el parámetro W_{In} Eq.(2.5).

En la Figura 4-5 se muestra una de las curvas de solidificación obtenida a partir del procedimiento previamente descrito, donde se observa que la estabilidad durante la transición de fase es alrededor de 1 mK . En la siguiente sección se describe el proceso para calcular los puntos que delimitan la zona de plateau para poder determinar la temperatura de la transición de fase en la celda.

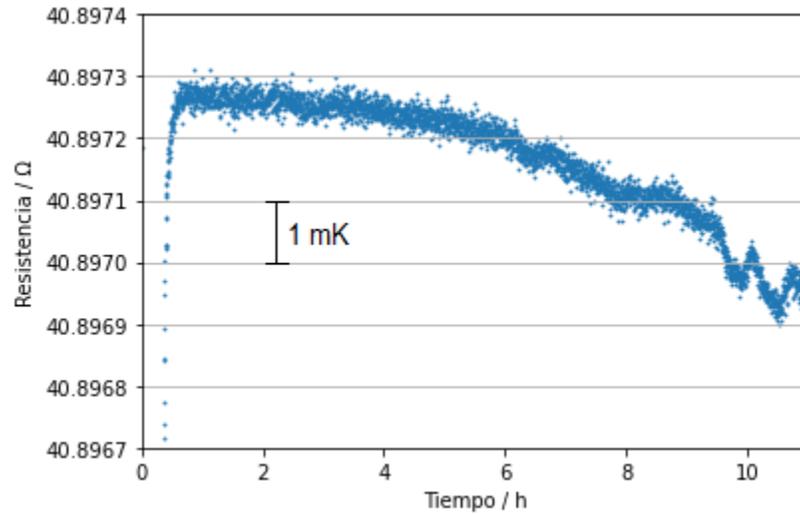


Figura 4-5: Curva de solidificación obtenida a partir de la celda de punto fijo de indio construida en el INM.

4.3 Determinación del comienzo y final del plateau

Para determinar el valor de la resistencia del SPRT durante el proceso de solidificación del indio, primero es necesario calcular los puntos que delimitan la zona de plateau. (Figura 1-8-g).

El punto inicial del proceso de solidificación corresponde al punto donde la resistencia del SPRT es máxima después de haber ocurrido el proceso de nucleación. Esto se debe a que el indio se encuentra totalmente fundido y se asume que la fracción líquida del material está a una temperatura mayor que la porción que se encuentre en estado sólido [50] [51].

Existen tres métodos principales para determinar el final de la transición de fase, por lo general se realiza una extrapolación de los puntos que se encuentran antes y después del cambio de concavidad en la curva de solidificación o fusión donde el intercepto de estas dos líneas marca el final de la transición de fase [51] representado por el punto T_f en la Figura 4-6 y el punto T_e en la Figura 4-7.

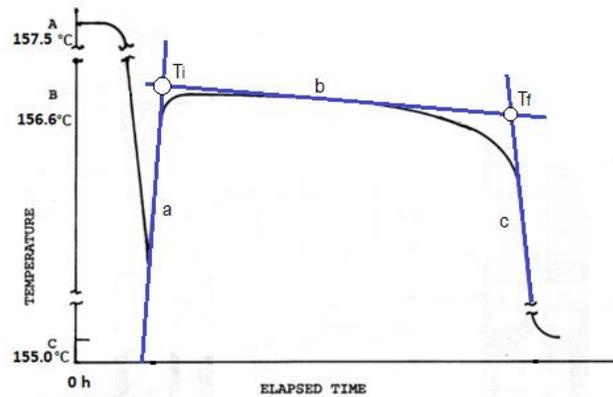


Figura 4-6: Esquema de una curva de solidificación y la estimación de los puntos de inicio y final de la transición de fase con interpolación lineal. T_i : Inicio de la solidificación, T_f : Final de la solidificación, a: Interpolación lineal de los puntos antes de la solidificación, b: interpolación lineal de los puntos durante la solidificación, c: Interpolación lineal de los puntos después de la solidificación.

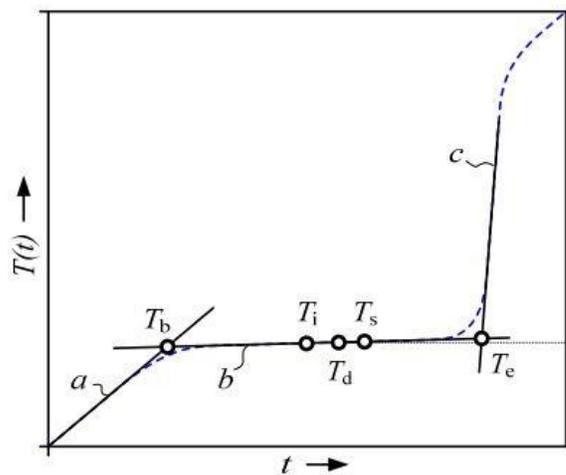


Figura 4-7: Esquema de una curva de fusión y la estimación de los puntos de inicio y final de la transición de fase. T_b : Inicio de la fusión, T_e : Final de la fusión, $T_{i,d,s}$: Puntos de corte de un polinomio de grado 3 para determinar el valor de la temperatura de fusión, a: Interpolación lineal de los puntos antes de la fusión, b: interpolación lineal de los puntos durante la fusión, c: Interpolación lineal de los puntos después de la fusión [52].

El segundo método consiste en registrar la potencia consumida por el horno durante el proceso de solidificación, la cual exhibe un cambio abrupto al momento de finalizar la transición de fase dentro de la celda, como se observa en la Figura 4-8 [53].

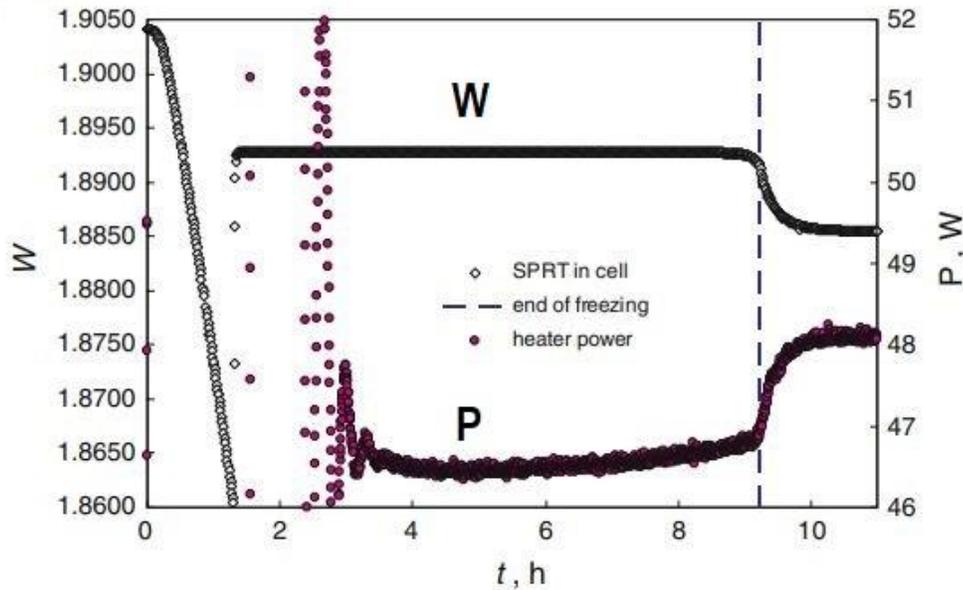


Figura 4-8: Cociente entre la resistencia del SPRT en una celda de estaño y el punto triple del agua (Eq.(2.5)) y la potencia consumida del horno en función del tiempo. La línea de trazos vertical al lado derecho de la gráfica marca el final del plateau y se observa que se produce un cambio abrupto en la potencia consumida por el horno [53].

El tercer método consiste en graficar la diferencia (residuales) entre una función analítica y los puntos experimentales obtenidos con la medición de la resistencia con el SPRT en función del tiempo. El final de la transición de fase se comporta como oscilaciones o ruido en la gráfica de los residuales [51], como se ilustra en las Figura 4-9 y Figura 4-10. La función analítica se construyó a partir de un método denominado "interpolación mediante splines", el cual permite encontrar una función diferenciable que suaviza el conjunto de datos obtenidos [54].

La principal ventaja de este tercer método frente al de interpolaciones lineales es que posee una mayor precisión, ya que para realizar las interpolaciones lineales se necesita escoger de forma manual los puntos que pertenecen al plateau, al comienzo y al final del proceso de solidificación (rectas a, b y c de las Figura 4-6 y Figura 4-7), lo cual puede inducir

errores espurios. Por otro lado, la ventaja de la interpolación mediante splines frente al segundo método es que no se requiere un instrumento para medir la potencia consumida por el horno durante la transición de fase.

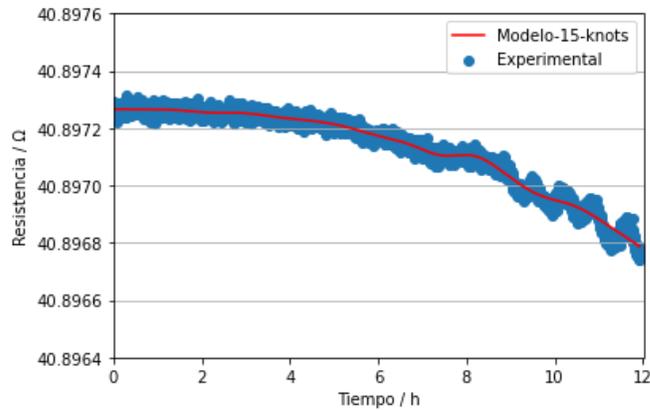


Figura 4-9: Interpolación mediante splines de la curva de solidificación representada en la Figura 4-5.

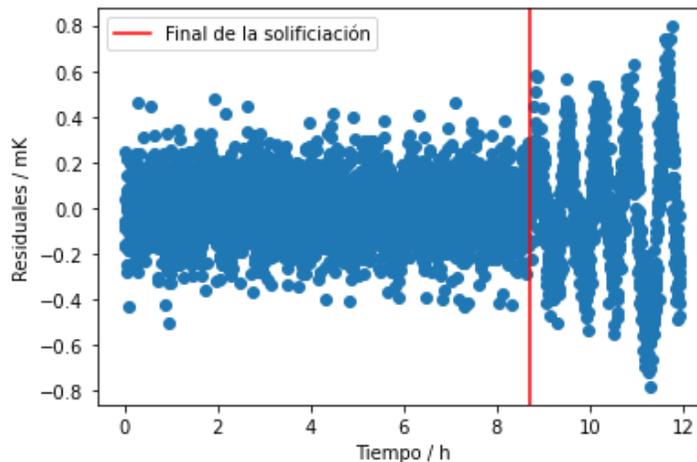


Figura 4-10: Diferencia entre los datos experimentales y la interpolación mediante splines. Se observa que las oscilaciones se producen a partir de 8.7 h marcando así el final del proceso de solidificación.

La curva de interpolación se construyó siguiendo el método de Drudy [55], el cual, se basa en la librería `sklearn.base` de python para obtener una función analítica a partir de una

expansión en funciones base (para este caso se tomaron polinomios de grado 3). El código depende de un parámetro (knots) que define la "suavidad" de la curva de interpolación. Este método permite determinar de manera precisa el final del proceso de solidificación y así establecer la región de la gráfica que contiene la información del valor de temperatura de la transición de fase.

4.4 Resultados

En las Figura 4-11 y Figura 4-12 se muestran dos curvas de solidificación obtenidas a partir de la celda de punto fijo de indio construida. Se realizaron 10 curvas de solidificación con una corriente de excitación de 1 mA y una curva con una corriente de $\sqrt{2}$ mA, para realizar la corrección debido al autocalentamiento. La temperatura de solidificación (**B**) y la duración del plateau (**G**) se muestran en la Tabla 4-1 y los valores de resistencia eléctrica, el cociente W_i y la variación de temperatura entre el comienzo y el final del plateau se muestran en la Tabla 4-2.

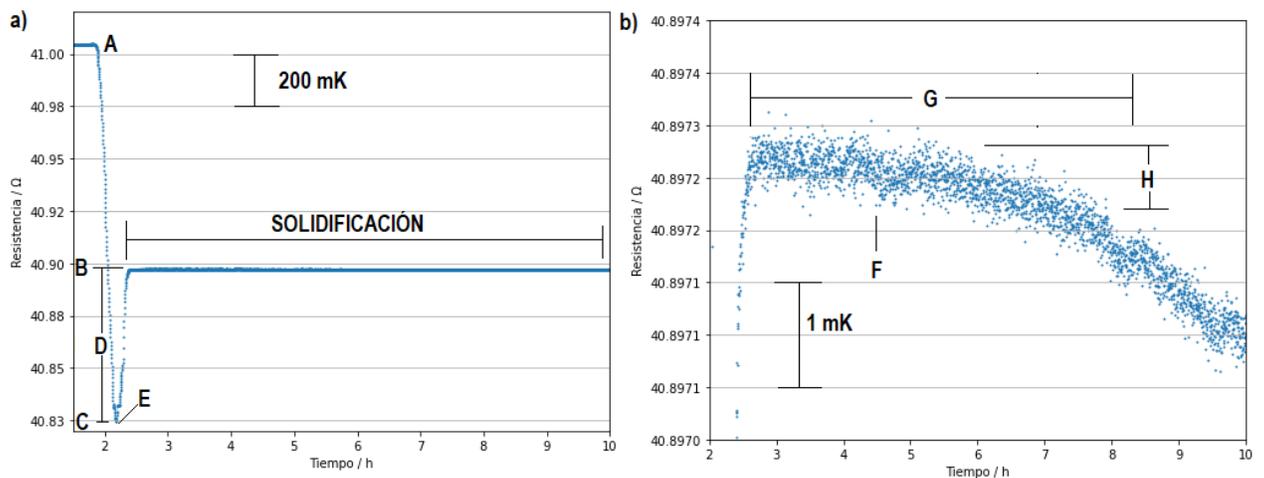


Figura 4-11: a) Curva de solidificación obtenida a partir de la celda de punto fijo de indio . A: Temperatura a la cual se encuentra el indio fundido, B: Temperatura del punto de solidificación, C: Consigna del horno empleada para generar el proceso de solidificación, D: Subenfriamiento del indio fundido, E: Recalescencia. b) Ampliación de la curva de solidificación F: Zona de plateau, G: Solidificación, H: Diferencia de temperatura entre le comienzo y final de la solidificación.

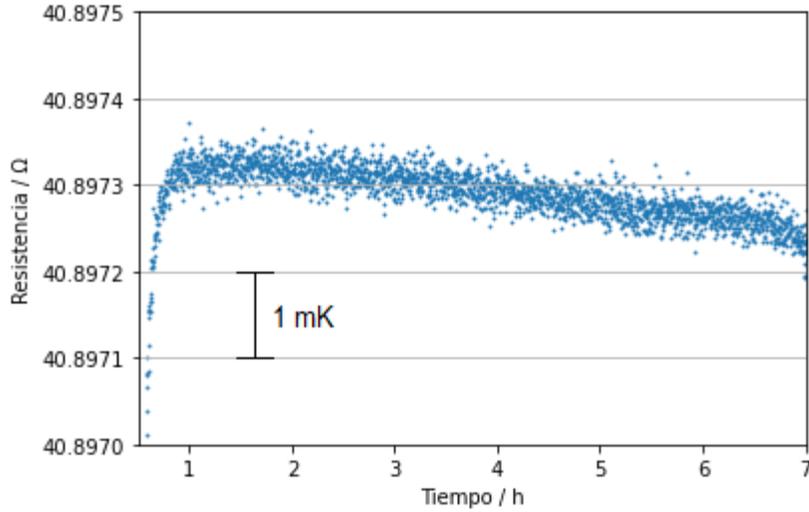


Figura 4-12: Curva de solidificación empleando una corriente de excitación de $\sqrt{2}$ mA.

Tabla 4-1: Valor de la temperatura de solidificación y su diferencia respecto al valor definido en la ITS90 (429.7485 K) y la correspondiente duración del plateau para las 10 curvas realizadas.

Medición	Fecha	T90 (K)	(T90-Tref,90) (mK)	Duración del plateau (h)
1	2022-04-05	429.745 151	-3.349	4.18
2	2022-04-12	429.745 414	-3.086	5.79
3	2022-05-13	429.746 204	-2.296	6.01
4	2022-05-18	429.745 940	-2.560	5.58
5	2022-06-22	429.746 993	-1.507	6.66
6	2022-06-23	429.747 256	-1.244	4.76
7	2022-07-07	429.747 256	-1.244	6.17
8	2022-07-22	429.746 993	-1.507	5.50
9	2022-08-03	429.746 730	-1.770	7.75
10	2022-08-04	429.746 993	-1.507	8.01
Promedio		429.746 493	-2.007	6.04

Se observó que la duración del plateau depende del tiempo de fundición del material de referencia, para el caso de la medición número 9 y 10 el material se fundió durante 20 horas para asegurar que todo el metal se encontrara en estado líquido. En la literatura se encuentra registro de celdas de punto fijo de indio con una duración de plateau de 5 [56], 10 [57] y 15 horas [58].

Tabla 4-2: Valor de resistencia, W_i y la diferencia en el valor de la resistencia entre el comienzo y el final del plateau de 10 curvas de solidificación de la celda de punto fijo de indio.

Medición	Fecha	W_i	$R_i (\Omega)$	$\Delta R_i (m\Omega)$
1	2022-04-05	1.609 604	40.897 048	0.019 848
2	2022-04-12	1.609 605	40.897 074	0.164 473
3	2022-05-13	1.609 608	40.897 150	0.025 465
4	2022-05-18	1.609 607	40.897 124	0.050 103
5	2022-06-22	1.609 611	40.897 226	0.061 390
6	2022-06-23	1.609 612	40.897 252	0.067 604
7	2022-07-07	1.609 612	40.897 252	0.099 373
8	2022-07-22	1.609 611	40.897 226	0.018 783
9	2022-08-03	1.609 610	40.897 201	0.099 503
10	2022-08-04	1.609 611	40.897 226	0.096 300

La incertidumbre de medición de cualquier variable, se calcula como la raíz cuadrada positiva de la varianza de un conjunto de datos de una variable aleatoria. Según la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida [59] existen dos tipos de variable aleatoria, a saber: Variables “Tipo A”, que se obtienen a partir de un conjunto de n observaciones independientes bajo las mismas condiciones de medida y su incertidumbre se evalúa a partir de la varianza estimada estadísticamente, y las variables “Tipo B”, las cuales corresponden a todas aquellas estimaciones que se realizan empleando información previa de la variable aleatoria ya sea a través de informes científicos, certificados de calibración o la distribución de probabilidad que obedecen. Cuando se asume o se conoce distribución de probabilidad de la variable aleatoria, la incertidumbre típica se puede hallar dividiendo la contribución total a la incertidumbre de dicha variable entre un factor numérico que corresponde a la varianza de la función de probabilidad, en

particular se tiene un factor de 2 para una distribución normal (N) y $\sqrt{3}$ para una distribución rectangular (R). A partir de la incertidumbre de medición $u^2(T_{90})$, se calcula la incertidumbre expandida $U(T_{90})$ al multiplicarla por el factor de cobertura κ (usualmente se toma $\kappa = 2$) para lograr una cobertura del 95 % en distribuciones tipo t de Student [18] [59]. A continuación, se muestran los resultados de las componentes del presupuesto de incertidumbre que requieren un análisis adicional, estas son: autocalentamiento, inmersión y repetibilidad de la transición de fase.

4.4.1 Autocalentamiento

Se realizó una curva de solidificación empleando una corriente de excitación de $\sqrt{2}$ mA (Figura 4-12) obteniendo los valores $W_i = 1,609\ 615$ y $R_i = 40,897\ 318\ \Omega$, que representa un aumento en la temperatura de 1.4 mK respecto al valor de la resistencia promedio a una corriente de 1 mA. A partir de las Eq.(2.32), Eq.(2.34) y los valores de resistencia a 1 mA de la Tabla 4-2 se calculó el valor de la resistencia en el estado de corriente nula y su correspondiente incertidumbre de medición.

4.4.2 Inmersión

Se determinó la dependencia de la temperatura medida por el SPRT al variar su altura de 0 cm a 5 cm respecto al fondo del termopozo durante la realización de una curva de solidificación, los valores de la temperatura relativa al fondo en función de la altura se muestran en la Figura 4-13. La ecuación de la línea de interpolación viene dada por $T = -4.19 H + 4.06$, donde la temperatura viene dada en mK y H en cm. La incertidumbre de medición asociada a la inmersión se calculó usando el procedimiento explicado en la sección 2.6.8.

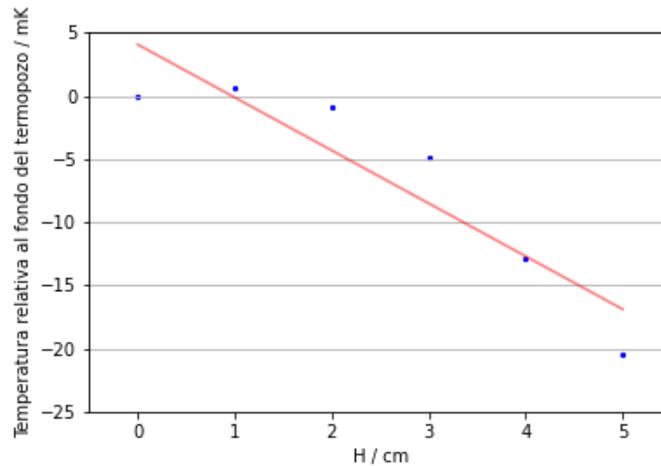


Figura 4-13: Curva de inmersión celda de punto fijo de indio. Se muestra la temperatura medida con respecto al fondo del termopozo en función de la distancia desde el fondo del termopozo (H) entre 0 cm y 5 cm.

4.4.3 Repetibilidad de la transición de fase

Para poder evaluar la incertidumbre de medición asociada a la repetibilidad de la transición de fase por medio de la Eq.(2.46), los datos no deben presentar autocorrelación [60]. Los datos que no muestran autocorrelación, presentan una distribución aleatoria en un lag-plot [61], la evaluación por medio del lag-plot solo se puede realizar si los datos siguen una distribución normal. Como el número de datos que se han obtenido del valor de la resistencia del punto de solidificación del indio es menor a 50 se debe evaluar la normalidad por medio del estadístico de Shapiro-Wilk [62], que viene dado por

$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i x_{(i)})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (1)$$

Donde $x_{(i)}$ es i-ésimo más pequeño dato de la muestra y $\bar{x} = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n}$ es el promedio, además, las variables a_i son las componentes del vector

$$(a_1, \dots, a_n) = \frac{m^T V^{-1}}{(m^T V^{-1} V^{-1} m)^{1/2}} \quad (2)$$

Donde las entradas del vector m, corresponden a los valores esperados de la estadística de orden de variables independientes e idénticamente distribuidas en una distribución

normal ($m_i = E[x_{(i)}]$) y V es la matriz de covarianzas del estadístico de orden ($V_{ij} = E[x_{(i)} - m_i][x_{(j)} - m_j]$).

Se concluye que los datos están distribuidos normalmente si el valor de W es cercano a 1 y el p-valor es mayor al nivel de significancia (usualmente se toma $\alpha = 0.05$), el p-valor hace referencia a la probabilidad de que al tomar un dato este se distribuya de forma normal.

Se realizó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para los valores de diferencia de resistencia al comienzo y final del plateau (ΔR_i) que se observan en la Tabla 4-2, obteniendo $p = 0.3139 > \alpha = 0.05$ y $W = 0.9134$, como el valor de W es cercano a 1 y el p-valor es mayor al nivel de significancia, podemos asumir que los datos se distribuyen normalmente. Como los datos se distribuyen normalmente se realizó el lag-plot que se muestra en la Figura 4-14. Como los valores se distribuyen de manera aleatoria se puede calcular la incertidumbre de medición debido a la repetibilidad de la transición de fase utilizando la Eq.(2.46).

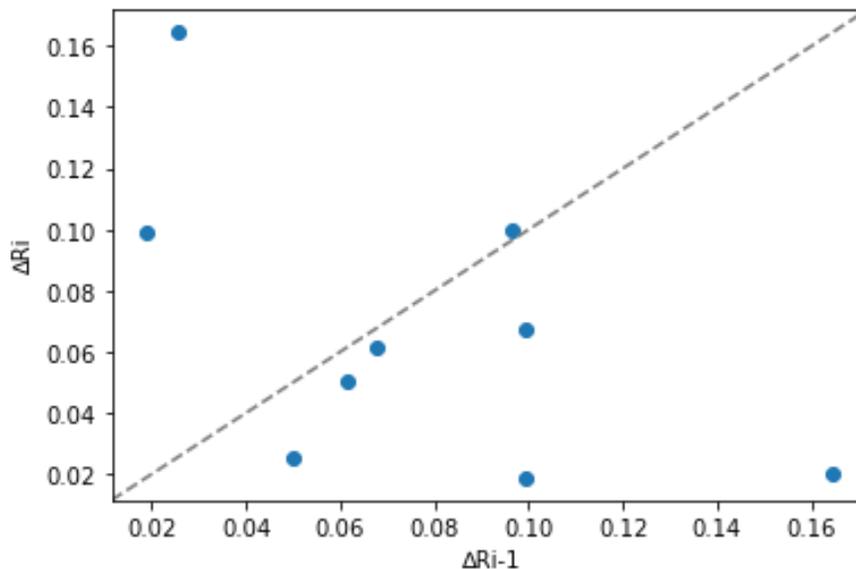


Figura 4-14: Lag-plot de los valores de la diferencia de la resistencia entre el comienzo y el final del plateau para las 10 curvas de solidificación realizadas con la celda de punto fijo de indio.

4.4.4 Presupuesto de incertidumbre

La Tabla 4-3 presenta un ejemplo de presupuesto de incertidumbre determinado a partir de una de las curvas de solidificación de la celda de punto fijo de indio fabricada.

Tabla 4-3: Presupuesto de incertidumbre de medición asociado a la temperatura indicada por un termómetro SPRT en el punto fijo del indio

Medición	Tipo	Distribución	u (mK)	Contribución %
Resistor de Referencia	B	N	0.32	9.61
Puente de Resistencia	B	N	0.03	0.90
Autocalentamiento	B	R	0.40	12.01
Impurezas	B	N	0.01	0.30
Inmersión	B	R	0.87	26.13
Repetibilidad SPRT	A	R	0.13	3.90
Corrección Presión Hidrostática	B	R	0.04	1.20
Zona de Plateau	A	R	0.42	12.61
Presión del Gas	B	R	0.19	5.71
Calibración	B	N	0.13	3.90
Composición isotópica	B	R	0.00	0.00
Repetibilidad de la Transición de Fase	B	R	0.05	1.50
Propagación del Punto Triple del Agua	B	R	0.74	22.22

U (mK) ($\kappa = 2$)	2.70
---------------------------	------

Para este caso se obtuvo una incertidumbre expandida de 2.70 mK, valor que se encuentra dentro de los valores registrados en la base de datos del BIPM para la realización del punto fijo de indio, los cuales están en el rango de 0.13 mK (NIST) hasta 5 mK (INM Romania) [63].

En la Tabla 4-3 se observa que la mayor contribución a la incertidumbre de medición combinada es debido a la inmersión, esto se debe principalmente a que la profundidad del elemento sensor dentro del crisol no es completamente óptima y por lo tanto la lectura de temperatura del SPRT es muy susceptible a variaciones en la altura respecto al fondo del termopozo de grafito. Por otro lado, la segunda contribución más importante a la incertidumbre corresponde a la propagación del punto triple del agua la cual no depende de la celda de punto fijo de indio que se construyó en este trabajo. Dado que la contribución a la incertidumbre expandida de medición total debido a la repetibilidad de la transición de fase es inferior al 5 %, se puede concluir que no se han depositado cantidades significantes de impurezas dentro de la celda y por lo tanto la diferencia entre el comienzo y el final del plateau no presenta depresiones importantes a lo largo de las 10 mediciones que se realizaron [18] [64]. No obstante, se requiere realizar de manera periódica curvas de solidificación para comprobar que no se han depositado de manera progresiva impurezas en el material de referencia que se encuentra dentro del crisol de grafito.

4.5 Prueba de Error Normalizado

La evaluación del error normalizado como estadístico de prueba permite determinar si el valor de temperatura de solidificación realizado en la celda de punto fijo del indio con su respectiva incertidumbre expandida es comparable con un valor de referencia. El error normalizado viene dado por la Eq.(4.2) [65].

$$E_n = \frac{|t_{90} - t_{90,ref}|}{\sqrt{U^2(t_{90}) + U^2(t_{90,ref})}} \quad (4.2)$$

Donde t_{90} , $t_{90,ref}$, $U^2(t_{90})$ y $U^2(t_{90,ref})$ es la temperatura de la celda fabricada, la temperatura de una celda de referencia, la incertidumbre expandida de la celda fabricada y la incertidumbre expandida de la celda de referencia, respectivamente. Cuando el valor del error normalizado se encuentra en el intervalo comprendido entre 0 y 1, se dice que los mensurandos son comparables entre sí y la prueba es satisfactoria.

Se realizó la prueba del error normalizado (descrita en la sección 2.6) para 3 mediciones distintas de la temperatura de solidificación entre la celda cerrada de indio fabricada en este trabajo y una celda abierta de un proveedor externo adquirida por el INM. Los resultados se compilan en la Tabla 4-4. Para obtener el valor de temperatura a partir de los valores de la variable W_i registrada en la Tabla 4-2 se utilizó la función inversa que viene dada por la Eq.(2.6).

Tabla 4-4: Resultados de evaluación del estadístico de desempeño entre una celda abierta comercial de referencia y la celda cerrada fabricada en este trabajo.

COMPARACIÓN ENTRE LAS DOS CELDAS DE PUNTO FIJO DE INDIO DEL INM				
N	Tipo de celda	T_{90} (K)	U (mK)	E_n
1	Cerrada	429.745	2.9	0.326
1	Abierta	429.746	2.0	
2	Cerrada	429.746	3.0	0.219
2	Abierta	429.747	2.0	
3	Cerrada	429.746	3.1	0.145
3	Abierta	429.748	2.0	

A partir de los datos que se muestran en la Tabla 4-4, se logró obtener la diferencia entre el valor de la temperatura de solidificación de ambas celdas respecto al valor de referencia en la ITS-90. La diferencia de la temperatura de las tres curvas de solidificación ($T_{90} - T_{90,In}$) para ambas celdas se muestra en la Figura 4-15.

Se observa que, para ambas celdas, la temperatura de solidificación respecto al valor de la ITS-90 siempre es menor. Así mismo, se encontró que la temperatura realizada en la celda cerrada siempre es menor comparada con la celda abierta, lo cual se puede atribuir a la presencia de impurezas en el material de referencia, que para el caso de metales usualmente disminuye su temperatura de solidificación como se explica en la sección 1.6.

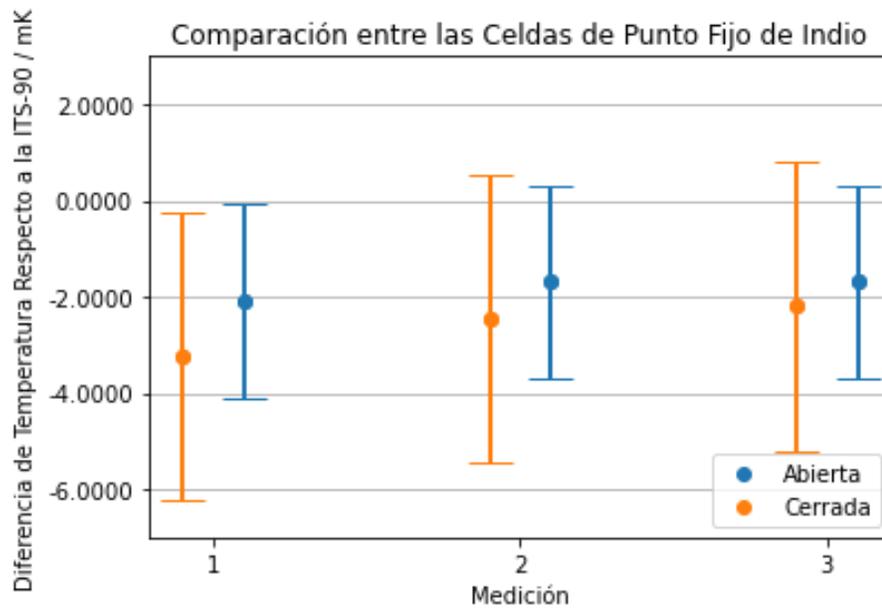


Figura 4-15: Diferencia de la temperatura de solidificación entre las celdas de punto fijo de indio respecto al valor de la ITS-90. La celda cerrada hace referencia a la celda de punto fijo de indio construida en este trabajo, la celda abierta fue adquirida por el INM de un proveedor externo

5 Modelo Computacional

En este capítulo se presenta un modelo computacional basado en dinámica de fluidos, de la celda de punto fijo de indio, el cual se valida a partir de los resultados experimentales de la sección anterior. Se realizaron simulaciones de curvas de solidificación variando la geometría del crisol y el termopozo, para verificar los parámetros que optimizan la duración del plateau y la diferencia de temperatura del cambio de fase respecto al valor asignado por la ITS-90.

5.1 Geometría del Crisol y Condiciones de Frontera

La geometría del sistema y sus condiciones de frontera se observan en la Figura 5-1, donde el área rayada y el área sombreada de gris corresponden al grafito y el indio, respectivamente. El crisol posee forma cilíndrica y para la simulación bidimensional se asume simetría axial, la pared exterior del crisol se encuentra a temperatura constante la cual está determinada por el horno 'heat pipe'. Se realizó un enmallado no uniforme de 50 celdas en el eje horizontal y 20 en el eje vertical, debido a que los gradientes de temperatura se producen principalmente a lo largo del eje radial del material de referencia mientras que en el eje vertical la temperatura se mantiene prácticamente constante debido a las condiciones de frontera.

Además, la condición de frontera de la pared externa del termopozo T_i viene dada por la Eq.(5.1).

$$T_i = \begin{cases} 293.15 \text{ K cuando } 0 \text{ s} \leq t \leq 120 \text{ s} \\ 429.6 \text{ K cuando } 120 \text{ s} \leq t \end{cases} \quad (5.1)$$

Esta relación corresponde a la inserción de la varilla durante dos minutos a temperatura ambiente para formar la solidificación interna. Las simulaciones se realizaron asumiendo

que ya había ocurrido el proceso de recalcancia ya que es un fenómeno de carácter microscópico y el modelo utilizado no contempla este tipo de interacciones [21] [66]. Se asume que la temperatura inicial del sistema es 428.90 K, que corresponde a la temperatura donde usualmente se observa el proceso de recalcancia en la celda de punto fijo de indio del INM.

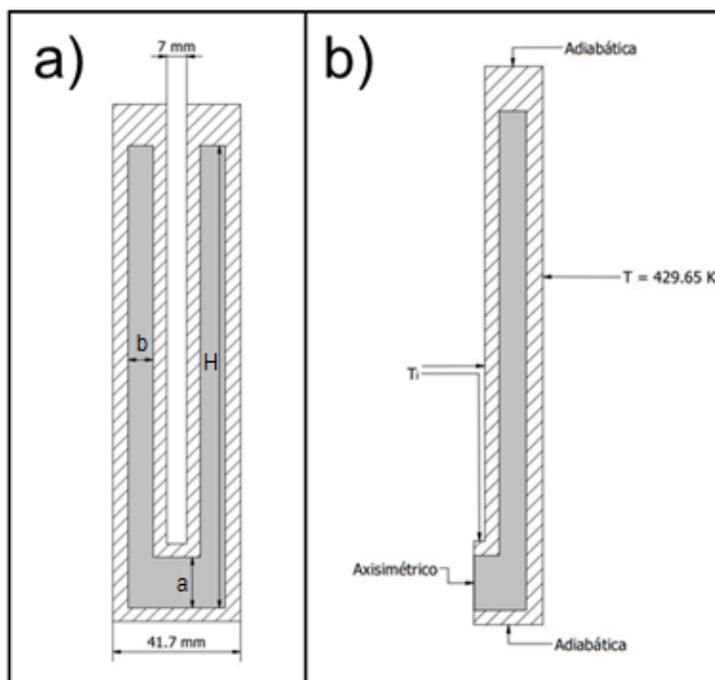


Figura 5-1: a) Geometría del sistema crisol-indio, b) Condiciones de frontera.

Las propiedades termodinámicas del indio y grafito utilizadas en la simulación se encuentran en la Tabla 5-1.

Tabla 5-1: Propiedades físicas del indio y del grafito utilizadas en la simulación.

Propiedad Física	Indio	Grafito
Densidad (kg/m^3)	7310 [9]	1800
Masa molecular (g/mol)	114.818 [9]	12.011

Propiedad Física	Indio	Grafito
Conductividad térmica (W/(K·m))	86.0 [9]	121.1
Capacidad calorífica (J/(kg·K))	233.0 [9]	706.9
Viscosidad dinámica (Pa·s)	0.0017 [9]	-
Calor latente (J/kg)	28470 [9]	-

Las propiedades termodinámicas del grafito se obtuvieron a partir de la ficha técnica del proveedor [43].

5.2 Software

Se utilizó el software libre de dinámica de fluidos computacional OpenFOAM® v8, en el cual se encuentra el algoritmo BuoyantPimpleFoam que permite calcular la velocidad, presión y temperatura de fluidos viscosos junto con la librería MeltingSolidificationSource para incluir el proceso de solidificación del indio. Estos dos recursos resuelven en simultáneo las ecuaciones descritas en el capítulo 1.7. Para determinar la temperatura del sistema se utilizó el comando fieldAverage que permite determinar la temperatura promedio del sistema en cada instante de tiempo.

Se realizaron 7 curvas de solidificación variando las dimensiones de los parámetros a , b y H (ver Figura 5-1). Luego se determinó la duración del plateau, y la diferencia del valor de la temperatura respecto al punto de solidificación del indio en la ITS-90.

5.3 Validación del algoritmo

Se simuló la curva de solidificación utilizando las dimensiones del crisol de la celda de punto fijo cerrada de indio del INM (celda 1 de la Tabla 5-2) para comparar los resultados como se muestra en la Figura 5-2.

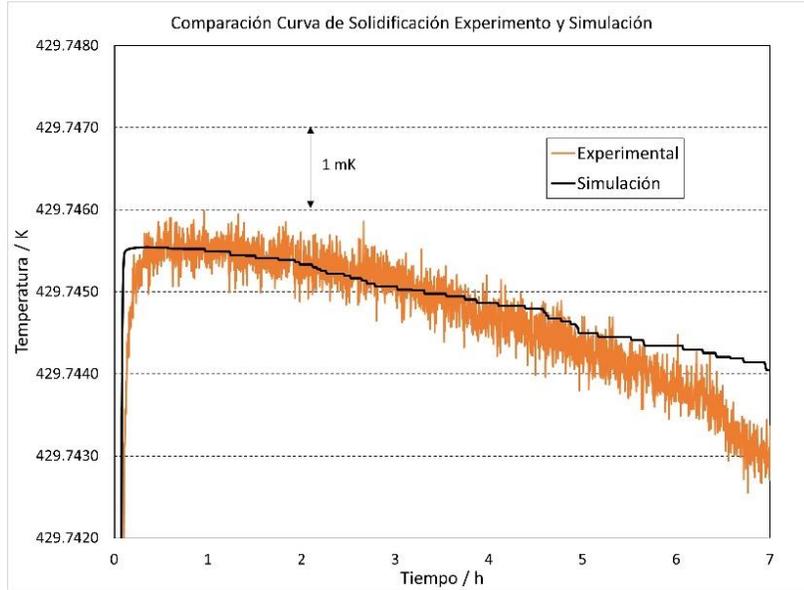


Figura 5-2: Comparación de resultados experimental y simulación de la curva de solidificación de la celda de punto fijo de indio cerrada del INM.

El error absoluto promedio entre la simulación (sim) y los resultados experimentales (exp) obtenido fue

$$E_{abs} = \sum_{i=1}^N \frac{|T_{sim,i} - T_{exp,i}|}{N} = 0.82 \text{ mK} \quad (5.2)$$

Se encontró que la simulación permite reproducir los resultados experimentales con una diferencia promedio de 0.82 mK lo cual se encuentra dentro del valor de la incertidumbre combinada experimental registrada en la Tabla 4-3, lo cual permite concluir que la simulación es adecuada para este tipo de celdas.

5.4 Curva de Solidificación en Distintas Geometrías

En la Figura 5-3, Figura 5-4 y Figura 5-5 se muestran las curvas de solidificación al variar los parámetros a , b y H según la Tabla 5-2. Para cada variación se fijaron 2 parámetros y se disminuyó o aumentó el tercer parámetro respecto al de la celda construida (celda 1 en

la Tabla 5-2). El final del plateau de las curvas se tomó cuando la temperatura varió 1 mK respecto al inicio de la curva de solidificación.

Tabla 5-2: Valores de los parámetros geométricos de las celdas de punto fijo utilizados en la simulación. La celda 1 es la celda construida en este trabajo.

Celda	a (mm)	b (mm)	H (mm)	Duración del Plateau (h)	$T-T_{90}$ (mK)
1	22.42	5.74	165.50	5.16	-3.36
2	10.00	5.74	165.50	0.00	-5.50
3	50.00	5.74	165.50	5.30	-2.18
4	22.42	2.00	165.50	1.80	-3.47
5	22.42	8.00	165.50	4.55	-1.90
6	22.42	5.74	200.00	5.20	-3.20
7	22.42	5.74	110.00	2.40	-1.07

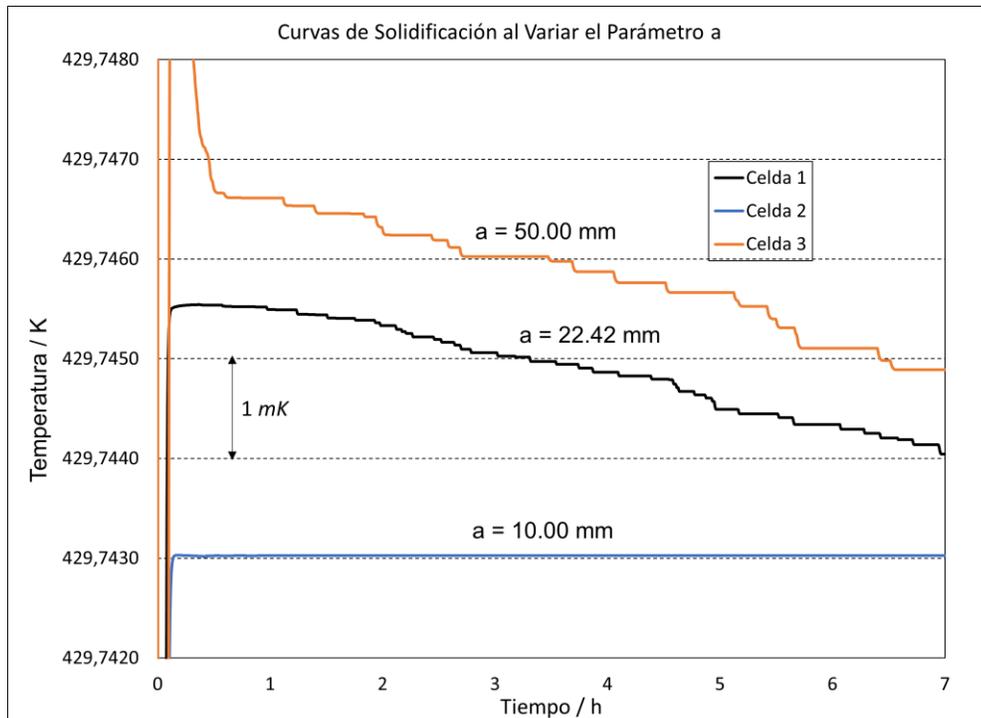


Figura 5-3: Simulación de la curva de solidificación al variar el parámetro a.

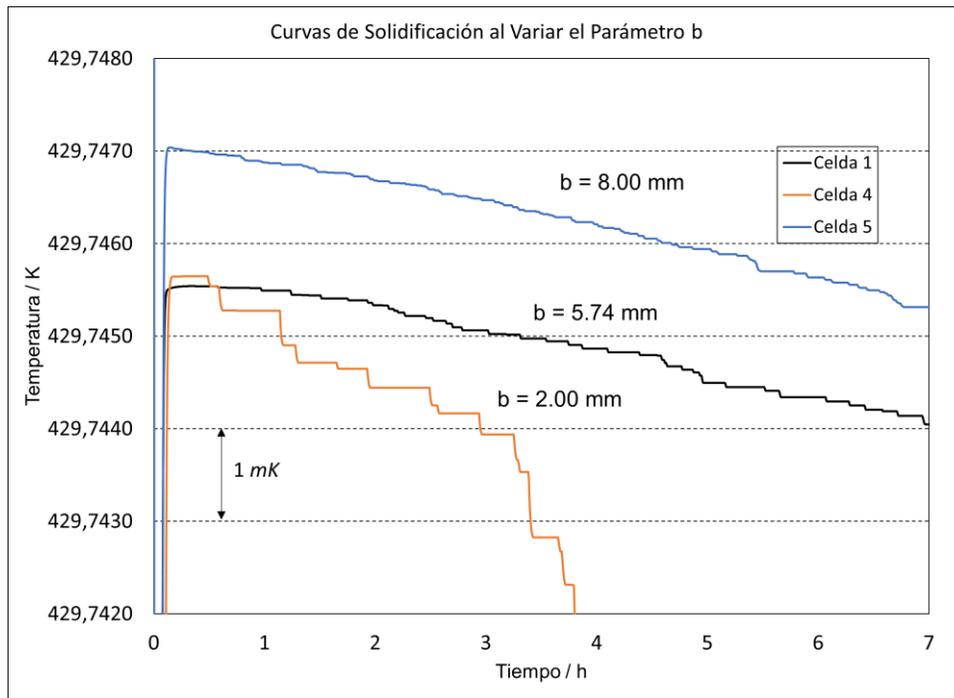


Figura 5-4: Simulación de la curva de solidificación al variar el parámetro b.

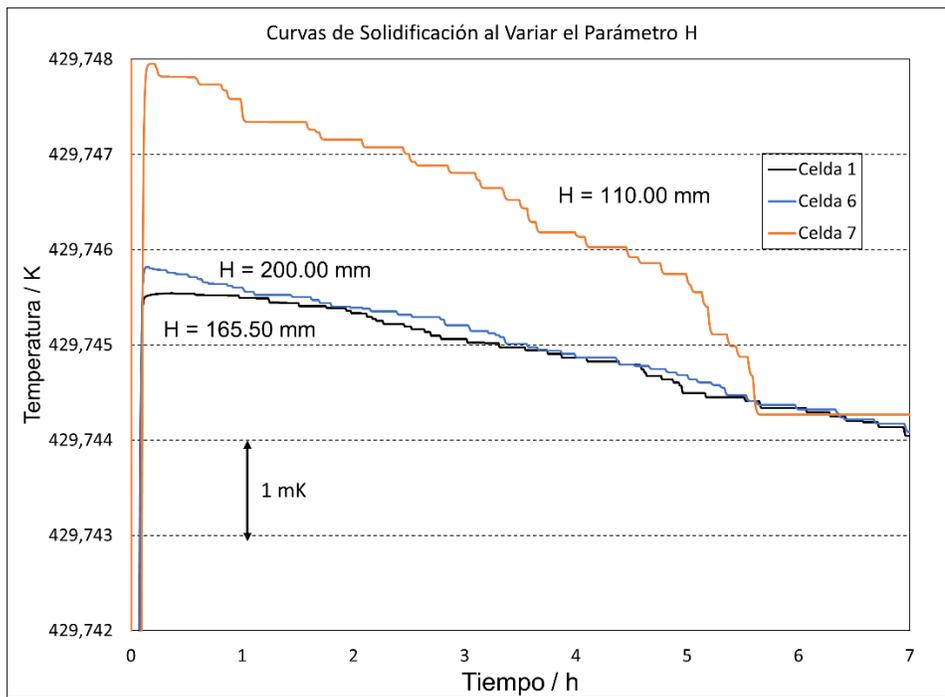


Figura 5-5: Simulación de la curva de solidificación al variar el parámetro H.

Se encontró que el tiempo de duración de plateau aumenta cuando la separación entre el fondo del termopozo y el crisol (a) es mayor y cuando la altura del material de referencia dentro del crisol (H) es más grande, ya que se tiene una mayor cantidad de material de referencia y por lo tanto la transición de fase toma más tiempo en llevarse a cabo. La diferencia entre el punto de solidificación de la celda de punto fijo y el valor de referencia de la ITS-90 disminuye cuando la distancia entre el borde externo del termopozo y el borde interno lateral del crisol (b) es mayor, esto se debe a que aumenta el espacio para la formación de la interfaz sólido-líquida y el elemento sensor tiene un valor más cercano de temperatura de la transición de fase [66]. Este resultado indica que al aumentar las dimensiones de los tres parámetros la duración del plateau debe aumentar. Sin embargo, al realizar una simulación con los parámetros $a = 50.00$ mm, $b = 8.00$ mm y $H = 200.00$ mm no se logra apreciar una diferencia notable respecto a la curva de solidificación de la celda de punto fijo construida, como se ilustra en la Figura 5-6. Podemos concluir que las dimensiones utilizadas para la construcción de la celda son las más óptimas teniendo en cuenta las restricciones geométricas de la canastilla de cuarzo y del diámetro de los SPRT utilizados. Se concluye también que la herramienta computacional desarrollada en este trabajo será de gran utilidad al momento de realizar el diseño de futuras celdas en el INM.

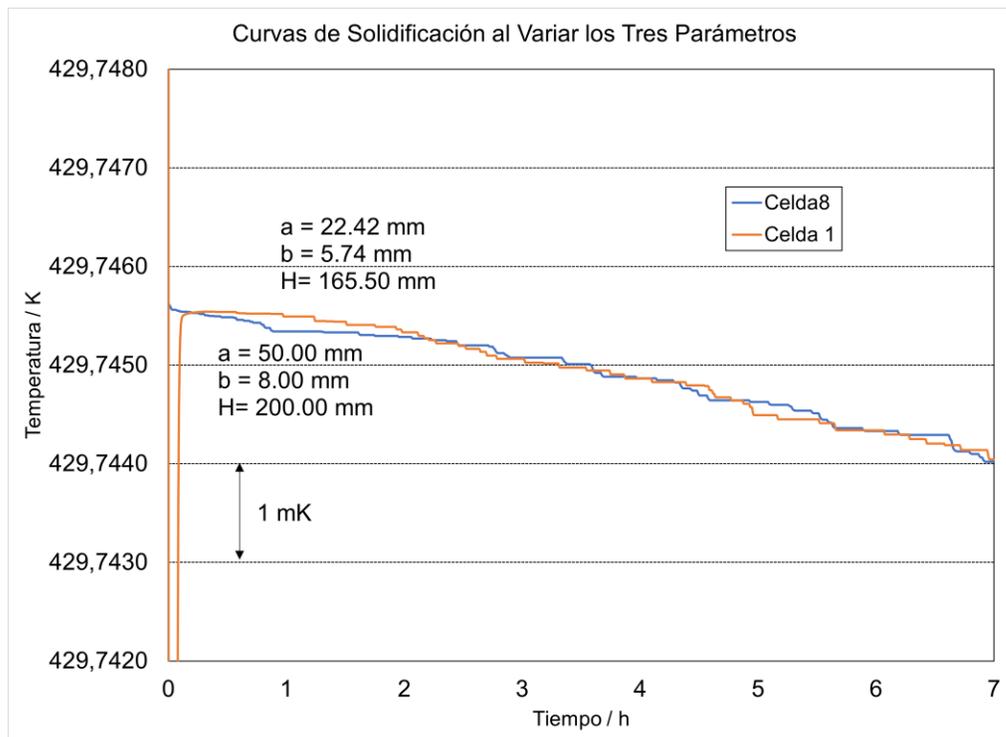


Figura 5-6: Simulación de la curva de solidificación al variar los tres parámetros.

6 Ejercicio de calibración en el sub-intervalo H₂O-In

La calibración en un sub-intervalo de temperatura consiste en medir la resistencia eléctrica de un SPRT en dos o más puntos fijos y determinar el valor de la incertidumbre expandida a lo largo de dicho sub-intervalo. Para el rango comprendido entre la temperatura del punto triple del agua y la temperatura del punto de solidificación de indio (H₂O-In) se requiere determinar la resistencia eléctrica de una SPRT en estas celdas de punto fijo. En este sub-intervalo, los SPRT tienen un comportamiento altamente lineal y por lo tanto la función de desviación Eq.(2.12) toma la siguiente forma [26].

$$\Delta W = W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a [W(T_{90}) - 1] \quad (6.1)$$

Donde las constantes asociadas a los términos de grado 2 o superior son nulas. La constante a se determina a partir de una interpolación lineal empleando los valores experimentales de $W(T_{In})$ y $W(T_{H2O})$ [26], por otro lado, según la ITS-90 $W_r(T_{H2O}) = 1.00000$ y $W_r(T_{In}) = 1.60980$.

La Tabla 2-1 presenta los valores de resistencia en el punto triple del agua del termómetro marca ISOTECH, modelo 670 SH, S/N: 165, luego de realizar un recocido a 450 °C durante 30 min y luego de la medición en la celda de In.

Tabla 6-1: Resistencia del termómetro en el punto triple del agua.

Secuencia de medición	Resistencia en TPW a 0 mA/Ω	Resistencia en TPW a 1 mA/Ω
Después de recocido	24.965 178 41	24.965 289 78
Después de punto de medición en indio	24.965 156 17	24.965 283 83

Para calibrar un SPRT por el método de puntos fijos de la ITS-90, se busca que la repetibilidad en el punto triple del agua no exceda 1 mK, esto con el propósito de obtener la mejor incertidumbre expandida de medición posible [26]. En el caso del termómetro calibrado, esta variación fue de 0.77 mK empleando un coeficiente de sensibilidad de $0.1 \Omega/^{\circ}\text{C}$, típico para termómetros de especificación Pt 25.5 Ω .

La incertidumbre de medición (con $\kappa = 2.0$) para la determinación de la resistencia eléctrica en el punto triple de agua es de 0.14 m Ω . La Tabla 6-2 resume los valores del cociente de resistencia W_i determinados en cada uno de los puntos fijos de medición, con su correspondiente incertidumbre expandida de medición (U / mK).

Tabla 6-2: Cociente de resistencia eléctrica $W(t_{90}) = R(t_{90}) / R(0.01^{\circ}\text{C})$

Punto fijo	Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	$W(0 \text{ mA})$	$W(1 \text{ mA})$	$U (\kappa=2.0) / \text{mK}$
H ₂ O	0.01	1.000 000 \pm 0.000 006	1.000 000 \pm 0.000 009	1.4
In	156.598	1.609 518 \pm 0.000 09	1.609 514 \pm 0.000 009	2.4

A partir de los valores registrados en la Tabla 6-2 y la Eq.(6.1), se obtuvo el siguiente valor de la constante a realizando una interpolación lineal.

Tabla 6-3: Coeficientes de la función de desviación EIT – 90.

Coeficiente	$i = 0 \text{ mA}$	$i = 1 \text{ mA}$
a	$- 4.6210 \times 10^{-04}$	-4.6947×10^{-04}

Conociendo el coeficiente a , se puede determinar el valor de $W(T_{90})$ para cualquier temperatura en el sub-intervalo H₂O-In a partir de la Eq.(6.1), recordando que el valor de $W_r(T_{90})$ para una temperatura dada se calcula a partir de la Eq.(2.13). La incertidumbre de medición para cualquier $W(T_{90})$ en el sub-intervalo H₂O-In viene dada por [26]

$$u^2(W_i) = \frac{f_{H_2O}^2(W)}{R_{H_2O}^2} u^2(R_{H_2O}) + \frac{f_{In}^2(W)}{R_{H_2O}^2} [u^2(R_i) + W_{In}^2 u^2(R_{H_2O})] \quad (6.2)$$

Donde $f_{H_2O}^2(W)$ y $f_{In}^2(W)$ se denominan funciones de interpolación y vienen dadas por

$$f_{H_2O}(W) = \frac{(W - W_{In})}{(1 - W_{In})} \quad (6.3)$$

$$f_{In}(W) = \frac{(W - 1)}{(W_{In} - 1)} \quad (6.4)$$

Se observa que las funciones de interpolación valen 1.0 en el punto fijo al que corresponden y 0 en otro punto fijo (recordando que $W_{H_2O} = 1.0$). Por lo tanto, la Eq.(6.2) toma la forma de la Eq.(2.25) al ser evaluada en algún punto fijo, es decir que el valor de la incertidumbre de medición propagada en el sub-intervalo toma el valor de la incertidumbre de medición de la celda correspondiente en estos dos valores de temperatura. El presupuesto de incertidumbre asociado a la celda de punto fijo de agua y de indio para el ejercicio de calibración se encuentra en la Tabla 6-4.

Tabla 6-4: Presupuesto de incertidumbre de la celda de agua y la celda de indio.

Fuente de Incertidumbre	u_{H_2O} , mK	u_{In} , mK
Resistor de Referencia	0.20	0.32
Puente de Resistencia	0.03	0.03
Autocalentamiento	0.37	0.40
Impurezas	0.03	0.01
Inmersión	0.11	0.87
Repetibilidad SPRT	0.45	0.13
Corrección por presión Hidrostática	0.01	0.04
Zona de Plateau	0.14	0.42
Presión del Gas	0.00	0.19
Calibración	0.06	0.13
Composición Isotópica	0.04	0.00
Repetibilidad de la Transición de Fase	0.29	0.44
Propagación del Punto Triple del Agua	0.00	0.74

A partir del presupuesto de incertidumbre de ambas celdas y conociendo el valor de $W(T_{90})$ para cualquier valor de temperatura en el sub-intervalo, se construyó la gráfica de la Eq.(6.2) como se ilustra en la Figura 6-1, donde se tomó un factor de cobertura $\kappa = 2$. En la gráfica $U(H_2O)$ y $U(In)$ corresponden al primer y segundo término de la Eq.(6.2), respectivamente.

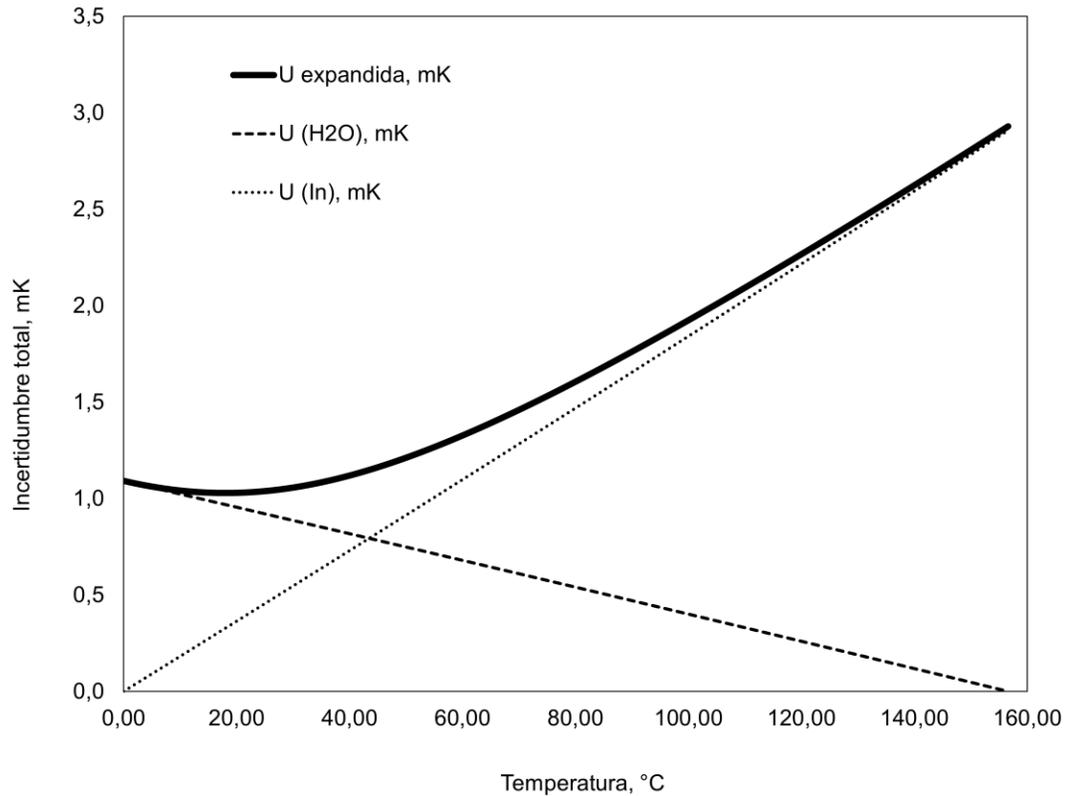


Figura 6-1: Propagación de incertidumbre para el sub-intervalo H₂O-In

Se desarrolló de manera satisfactoria el procedimiento de calibración de termómetros de resistencia de platino por puntos fijos en el sub-intervalo de H₂O – In de la ITS – 90 y se consolidó el presupuesto de incertidumbre de medición correspondiente, obteniendo una incertidumbre expandida máxima de 3.0 mK para el sub-intervalo de H₂O – In.

7 Conclusiones y recomendaciones

7.1 Conclusiones

Se diseñó y construyó exitosamente una celda de punto fijo de indio cerrada en el Instituto Nacional de Metrología, la cual fue caracterizada y puesta en funcionamiento con resultados satisfactorios. Se obtuvo una temperatura de solidificación promedio de 429.746493 K con una incertidumbre expandida de 2.7 mK, con un factor de cobertura $\kappa = 2$ y la duración máxima del plateau de 8 h. Estos resultados son aceptables ya que son comparables con los de celdas de punto fijo de indio de otras instituciones metroológicas según la base de datos del BIPM, donde se encuentra que la incertidumbre expandida para la realización del punto fijo de indio está en el rango de 0.13 mK (NIST) hasta 5 mK (INM Romania) [63].

A partir de la prueba de error normalizado se obtuvo que la temperatura de solidificación de la celda construida 429.746493 K es comparable con la obtenida en la celda abierta que posee actualmente el INM la cual fue adquirida de un proveedor externo, 429.747455 K . Se espera que más adelante se pueda realizar esta misma prueba comparativa con celdas de punto fijo de otros Institutos Nacionales de Metrología que posean celdas de punto fijo de indio calibradas.

La mayor contribución al presupuesto de incertidumbre en la celda construida fue debido a la inmersión (H), es decir la profundidad a la cual se introduce el termómetro SPRT dentro del In. Esta información se deberá tener presente al momento de diseñar futuras celdas en el INM para asegurar una profundidad óptima del elemento sensor. Se determinó la incertidumbre de medición debido a la repetibilidad de la transición de fase de la celda de punto fijo de indio. Al obtener un valor de la contribución a la incertidumbre expandida de medición menor al 5 % se puede concluir que el diseño y proceso de ensamblaje se realizó de forma satisfactoria.

Se implementó un algoritmo que permite calcular el punto final del proceso de solidificación, el cual posee mayor precisión en comparación con el método de la intercepción de interpolaciones lineales, adicional a que reduce el tiempo de cálculo de estos dos puntos en la curva de solidificación.

La celda construida cumple los requisitos de desempeño requeridos, por lo cual es apropiada para las actividades de laboratorio intencionadas por la Subdirección de Metrología Física del INM. Esto permitirá cumplir la misionalidad del Instituto a través de la diseminación de la trazabilidad metrológica al Sistema Internacional de Unidades.

Se realizó un modelo computacional utilizando el software libre OpenFOAM v8 para modelar el proceso de solidificación dentro del crisol en celdas de punto fijo de indio, el cual permitirá optimizar el diseño de futuras celdas de punto fijo en el INM. La validación del modelo fue exitosa al obtener un valor absoluto de 0.86 mK respecto al valor experimental. Se encontró que el tiempo de duración de plateau aumenta cuando la separación entre el fondo del termopozo y el crisol (a) es mayor y cuando la altura del material de referencia dentro del crisol es más grande (H). La diferencia entre el punto de solidificación de la celda de punto fijo y el valor de referencia de la ITS-90 disminuye cuando la distancia entre el borde externo del termopozo y el borde interno lateral del crisol es mayor (b).

Se desarrolló de manera satisfactoria el procedimiento de calibración de termómetros de resistencia de platino por puntos fijos en el sub-intervalo de H₂O – In de la ITS – 90 y se consolidó el presupuesto de incertidumbre de medición correspondiente, obteniendo una incertidumbre expandida máxima de 3.0 mK para el sub-intervalo de H₂O – In.

Los sistemas y procedimientos de medición implementados sirven como insumo para ampliar la actual oferta de servicios del INM, y de esta manera satisfacer necesidades metrológicas de los laboratorios acreditados de calibración, para los cuales ya no será un requerimiento concertar la calibración de sus patrones de referencia con agentes externos al país.

7.2 Recomendaciones

La simulación empleada para modelar la celda de punto fijo de indio no contempla la presencia de impurezas, se podría emplear un modelo computacional donde se incluya el proceso de difusión de impurezas sólidas dentro del indio en estado líquido y compararlo con los resultados obtenidos con la simulación que se presenta en la sección Modelo Computacional.

Se puede realizar un diseño de una tapa que permita conectar la celda de punto fijo de indio al sistema de vacío, con el fin de poder controlar la presión del sistema y disminuir la contribución a la incertidumbre debido a la presión en el interior de la celda.

No hay registro en la literatura de una comparación entre los tres métodos para determinar el final del plateau presentado en la sección 4.3, se podría realizar una investigación para determinar la precisión de los tres métodos, en particular entre el método de los splines y el de medir la potencia consumida por el horno ya que estos no presentan errores espurios como el método de las intersecciones por interpolación lineal.

El proceso experimental que se llevó a cabo sirve como instructivo para la realización de futuras celdas de punto fijo en el INM, en particular celdas que poseen un diseño similar como la celda de estaño y zinc.

A. Anexo: Publicaciones y ponencias en eventos científicos

- 1) Manuscrito sometido el 2022-09-23 para publicación en la revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas y naturales ACCEFYN

Estimación de la incertidumbre de medición debido a la repetibilidad de la transición de fase de una celda de punto fijo de indio en el Instituto Nacional de Metrología

Estimation of measurement uncertainty due to phase transition repeatability of an indium fixed point cell in the Instituto Nacional de Metrología

✉ J. D. Hernández^{1,*}, ✉ Andrés J Bohórquez², and ✉ H. Castro¹

¹ Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

² Instituto Nacional de Metrología de Colombia, Bogotá D.C., Colombia

Resumen

Se diseñó y construyó una celda de punto fijo de indio en el Instituto Nacional de Metrología (INM), como parte de la implementación de un patrón termométrico de la Escala Internacional de Temperatura (EIT-90). Para corroborar que el proceso de llenado y ensamblaje de la celda, se realizó de forma satisfactoria. Se estimó la incertidumbre de medición debido a la repetibilidad de la transición de fase. Se encontró que esta fuente de incertidumbre representa un 1.5 % de la incertidumbre expandida de medición lo que permite concluir que no se depositaron cantidades importantes de impurezas durante el proceso de fabricación de la celda. Además se implementó un algoritmo computacional para determinar de forma automatizada el momento en el que termina el proceso de solidificación.

Palabras clave: Celda de punto fijo de indio; Repetibilidad de la transición de fase; Curva de solidificación; Patrón termométrico; Termometría.

- 2) Artículo sometido para publicación el 2022-09-10, a la revista de la Escuela de Ingeniería de Antioquia EIA.

**IMPLEMENTACIÓN DE UN NUEVO SISTEMA DE CALIBRACIÓN DE
TERMÓMETROS DE CONTACTO POR PUNTOS FIJOS EN EL INSTITUTO
NACIONAL DE METROLOGÍA**

**IMPLEMENTATION OF A NEW MEASUREMENT SYSTEM FOR CONTACT
THERMOMETER CALIBRATION BY FIXED POINTS AT THE INSTITUTO
NACIONAL DE METROLOGÍA**

Andres J Bohórquez, J. D. Hernández y H. Castro

En este trabajo se presenta el proceso de implementación de un nuevo sistema de calibración de termómetros de contacto basado en la aplicación del método propuesto en la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT - 90) en el sub-intervalo comprendido entre el punto triple del agua (H_2O , $0.01\text{ }^{\circ}C$) y el punto de solidificación de indio (In , $\sim 156.59\text{ }^{\circ}C$), y el sub-intervalo comprendido entre el punto triple del agua y el punto de solidificación del estaño (Sn , $\sim 231.928\text{ }^{\circ}C$). A partir del diseño, fabricación y evaluación de una celda cerrada de indio en el Instituto Nacional de Metrología de Colombia (INM), se logró obtener un patrón termométrico para incluir dentro de la oferta de servicios del Laboratorio de Temperatura y Humedad de la Subdirección de Metrología Física la calibración de termómetros tipo SPRT (Standard Platinum Resistance Thermometer) y Pt100 por el método de la EIT - 90, conocido comúnmente como método de Puntos Fijos. Este tipo de servicios no habían sido previamente ofertados por el INM a la red de laboratorios acreditados de Colombia. Un ejercicio de calibración completado mediante el uso del nuevo patrón de temperatura permitió concluir que la incertidumbre expandida lograda por el Laboratorio es de 3.0 mK para el sub-rango H_2O-In y de 5.4 mK para el sub-rango H_2O-Sn .

- 3) Séptimo Congreso Español de Metrología (2022-09-29, evento virtual), ponencia oral: “USO DE DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL PARA EL ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PLATEAU EN CELDAS DE PUNTO FIJO DE INDIO”.



CERTIFICADO DE PONENTE

D./D^a. JUAN DAVID HERNÁNDEZ RAMÍREZ
con DNI 10208212540

ha presentado la ponencia indicada al 7º Congreso Español de Metrología celebrado en el Centro de Congresos “Lienzo Norte” de Ávila, durante los días 27, 28 y 29 de septiembre de 2022.

Ponencia:

USO DE DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL PARA EL ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PLATEAU EN CELDAS DE PUNTO FIJO DE INDIO

Autores:

Juan David Hernández¹, Andrés Jhovanny Bohorquez², Héctor Fabio Castro¹, Ciro Alberto Sánchez²

¹ Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física
² Instituto Nacional de Metrología de Colombia



Ávila, 29 de septiembre de 2022
El Presidente del Comité Organizador

Fdo.: José Ángel Robles Carbonell

CERTIFICADO DE PONENCIA

Los autores indicados han presentado la siguiente ponencia al 7º Congreso Español de Metrología celebrado en el Centro de Congresos “Lienzo Norte” de Ávila, durante los días 27, 28 y 29 de septiembre de 2022.

Ponencia:

USO DE DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL PARA EL ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PLATEAU EN CELDAS DE PUNTO FIJO DE INDIO

Autores:

Juan David Hernández¹, Andrés Jhovanny Bohorquez², Héctor Fabio Castro¹, Ciro Alberto Sánchez²

¹ Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física
² Instituto Nacional de Metrología de Colombia



Ávila, 29 de septiembre de 2022
El Presidente del Comité Organizador

Fdo.: José Ángel Robles Carbonell

- 4) Simposio de Metrología 2022 del CENAM (2022-10-28, simposio virtual), ponencia virtual: “DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA CELDA CERRADA DE PUNTO FIJO DE INDIÓ COMO PATRÓN TERMOMÉTRICO PARA CALIBRACIÓN DE TERMÓMETROS DE CONTACTO”.



B. Anexo: Coeficientes de las funciones de referencia de la ITS-90

Tabla B - 1: Constantes de la Eq.(2.1) y el intervalo de temperatura donde son válidas [25].

Constante	3 He 0.65 K a 3.2 K	4 He 1.25 K a 2.1768 K	4 He 2.1768 K a 5.0 K
A0	1.053 447	1.392 408	3.146 631
A1	0.980 106	0.527 153	1.357 655
A2	0.676 380	0.166 756	0.413 923
A3	0.372 692	0.050 988	0.091 159
A4	0.151 656	0.026 514	0.016 349
A5	-0.002 263	0.001 975	0.001 826
A6	0.006 596	-0.017 976	-0.004 325
A7	0.088 966	0.005 409	-0.004 973
A8	-0.004 770	0.013 259	0
A9	-0.054 943	0	0
B	7.3	5.6	10.3
C	4.3	2.9	1.9

Tabla B - 2: Constantes de las Eq.(2.10), Eq.(2.11), Eq.(2.13) y Eq.(2.14) [25].

Constante	Valor	Constante	Valor
A0	-2.135 347 29	B0	0.183 324 722
A1	3.183 247 20	B1	0.240 975 303
A2	-1.801 435 97	B2	0.209 108 771
A3	0.717 272 04	B3	0.190 439 972
A4	0.503 440 27	B4	0.142 648 498
A5	-0.618 993 95	B5	0.077 993 465

A6	-0.053 323 22	B6	0.012 475 611
A7	0.280 213 62	B7	-0.032 267 127
A8	0.107 028 65	B8	-0.075 291 522
A9	-0.293 028 65	B9	-0.056 470 670
A10	0.044 598 72	B10	0.076 201 285
A11	0.118 686 32	B11	0.123 893 204
A12	-0.052 481 34	B12	-0.029 201 193
---	---	B13	-0.091 173 542
---	---	B14	0.001 317 696
---	---	B15	0.026 025 526
C0	2.781 572 54	D0	439.932 854
C1	1.646 509 16	D1	472.418 020
C2	-0.137 143 90	D2	37.684 494
C3	-0.006 497 67	D3	7.472 018
C4	-0.002 344 44	D4	2.920 828
C5	0.005 118 68	D5	0.005 184
C6	0.001 879 82	D6	-0.963 864
C7	-0.002 044 72	D7	-0.188 732
C8	-0.000 461 22	D8	0.191 203
C9	0.000 457 24	D9	0.049 025

8 Bibliografía

- [1] Instituto Nacional de Metrología, «Misión, Visión y Creación, objetivo y funciones del INM,» 2021. [En línea]. Available: <https://inm.gov.co/web/mision-y-vision/>. [Último acceso: 06 06 2022].
- [2] E. Mendez Lango, «El Punto Triple del Triclorofluorometano como Referencia Termométrica,» Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, 1991.
- [3] «Las Tres Leyes de la Termodinámica,» [En línea]. Available: <https://nusgrem.es/tres-leyes-termodinamica/>. [Último acceso: 07 06 2022].
- [4] M. Vaughan, «Temperature Fixed Points I. Possible Devices in the Range 0 to 125 °C.,» NPL Report QU 70, 1985.
- [5] P. Papon, J. Leblond y P. E. Meijer, The Physics of Phase Transitions, Segunda ed., Paris: Springer, 2002.
- [6] M. W. Zemansky y R. D. Dittman, Heat and Thermodynamics, Séptima ed., McGraw-Hill, 1997.
- [7] C. C. d. G. e. M. (JCGM), Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados, Tercera ed., Centro Español de Metrología, 2012.

- [8] «El Punto Triple de la Materia,» [En línea]. Available: <https://www.areaciencias.com/fisica/punto-triple/>. [Último acceso: 07 06 2022].
- [9] J. Ancsin, «About the Reproducibility of the 'Melting' and 'Freezing' Points of Binary Eutectics,» *Metrologia*, nº 27, pp. 89-93, 1990.
- [10] J. V. McAllan, «Metal Binary Eutectics as Fixed Temperature Points,» *TMCSI*, nº 4, pp. 265-274, 1972.
- [11] B. W. Mangum, «Determination of the Indium Freezing-point and Triple-point Temperatures,» *Metrologia*, nº 26, pp. 211-217, 1989.
- [12] F. Sparasci, G. Strouse, J. Tamba, M. Kalemci, J. V. Pearce, P. P. Steur, W. Joung y M. Kalemci, *Guide to the Realization of the ITS-90: Metal Fixed Points for Contact Thermometry*, Bureau International des Poids et Mesures, 2018.
- [13] G. W. Höhne, W. Dollhopf, K. Blankenhorn y P. U. Mayr, «On the pressure dependence of the heat and fusion and melting temperature of indium,» *Thermochimica Acta*, vol. 273, pp. 17-24, 1995.
- [14] M. J. Assael y I. J. Armyra, «Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium, and Zinc,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 41, 2012.
- [15] R. E. Ngan y A. H. Smallman, *Modern Physical Metallurgy*, 8 ed., 2014.
- [16] G. F. Strouse, «Indium Freezing-Point Standard—SRM1745 and Indium DCS Melting-Point Standard —SRM2232,» Special Publication (NIST SP), Gaithersburg, 2001.
- [17] B. Fellmuth, K. D. Hill, J. V. Pearce, A. Peruzzi, P. P. M. Steur y J. Zhang, *Guide to the Realization of the ITS-90: Influence of Impurities*, BIPM, 2015.
- [18] S. Carvajal Perdomo, « Desarrollo de un patrón termométrico basado en la solidificación del estaño,» Bogotá, 2020.
- [19] M. Torabi Rad, «solidificationMeltingSource: A Built-in fvOption in OpenFOAM® for Simulating Isothermal Solidification,» de *OpenFOAM® Selected Papers of the 11th Workshop*, Springer, 2019.
- [20] J. A. Dantzig y M. Rappaz, *Solidification*, Lausana: EPFL Press, 2009, pp. 455-464.
- [21] V. R. Voller y C. Prakash, «A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems,» vol. 30, nº 8, pp. 1709-1719, 1987.

- [22] H. Yoon, P. Saunders, G. Machin y A. D. Todd, *Guide to the Realization of the ITS-90 Radiation Thermometry*, 2018.
- [23] Steele, D. Kenneth, Hill y G. Alan, «The International Temperature Scale: Past, Present, and Future,» *NCSLI Measure*, vol. 9, nº 1, pp. 60-67, 2014.
- [24] I. O. f. Standarization, «ISO 1705:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories,» 2017.
- [25] H. Preston-Thomas, «The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90),» *Metrologia*, vol. 27, nº 1, pp. 3-10, 1990.
- [26] A. I. Pokhodun, B. Fellmuth, J. V. Pearce, R. L. Rusby, P. P. Steur, O. Tamura, W. L. Tew y D. R. White, *Guide to the Realization of the ITS-90 Platinum Resistance Thermometry*, Sevrés: CCT - BIPM, 2021.
- [27] «Factors affecting electrical conduction,» © DoITPoMS, University of Cambridge, [En línea]. Available: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/thermal_electrical/composition.php. [Último acceso: 07 06 2022].
- [28] J. V. Nicholas y D. R. White, *Traceable Temperatures An Introduction to Temperature Measurement and Calibration*, Segunda ed., JOHN WILEY & SONS, LTD, 2001.
- [29] P. Bramley y H. Crescent, «Using a Substitution Measurement Topology to Eliminate the Effect of Common Mode Errors in Resistance Measurements used in Temperature Metrology,» de *NCSL International Workshop and Symposium*, 2007.
- [30] P. Bramley y J. Pickering, «Better Accuracy in Temperature Calibration and Measurement through a New Type of Analog-to-Digital Converter,» *Cal Lab*, 2006.
- [31] X. K. Yan, Y. N. Duan y Z. F. Lv, «Construction of Sodium Heat-Pipe Furnaces and the Isothermal Characteristics of the Furnaces,» *International Journal of Thermophysics*, vol. 32, p. pages494–504, 2011.
- [32] A. Faghri, *Heat Pipe Science and Technology*, Segunda ed., Global Digital Press, 2016.
- [33] M. Stock, S. Solve, D. d. Campo, V. Chimenti, E. Méndez-Lango, H. Liedberg, P. P. M. Steur, P. Marcarino, R. Dematteis, E. Filipe y I. Lobo, «Final Report on CCT-K7: Key comparison of water triple point cells,» *Metrologia*, vol. 43, nº 1A, 2006.

- [34] G. F. Strouse y 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.
- [35] BIPM CCT, *Technical Annex for the International Scale of 1990 (ITS-90)*, 2017.
- [36] M. Ballico, V. Chimenti, S. Duris, E. Filipe, A. Ivanova, A. Kartal Dogan, E. Mendez-Lango, C. Meyer, F. Pavese, A. Peruzzi, E. Renaot, S. Rudtsch, K. Yamazawa y D. R. White, «Uncertainties in the realization of the SPRT sub-ranges of the ITS-90,» *Int J Thermophys*, vol. 28, p. 1868–1881, 2007.
- [37] M. Nakanishi y 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.
- [38] D. R. White, M. Ballico, D. del Campo, S. Duris, E. Filipe, A. Ivanova, A. Kartal Dogan, E. Mendez-Lango, C. W. Meyer, F. Pavese, A. Peruzzi, E. Renaot, S. Rudtsch y K. Yamazawa, «Uncertainties in the Realization of the SPRT Sub-ranges of the ITS-90,» *International Journal of Thermophysics*, vol. 28, p. 1868–1881, 2007.
- [39] D. R. White, B. Fellmu, C. Gaiser, A. G. Ivanova, J. V. Pearce, A. Peruzzi, R. Rusby y G. F. Strouse, «Guide to the Realization of the ITS-90: Metal fixed Points for Contact Thermometry - Appendix 1: Uncertainties in the realization of ITS-90 metal freezing points using sealed cells,» BIPM, 2021.
- [40] B. Fellmuth, J. Fischer y E. Tegeler, «Uncertainty budgets for characteristics of SPRTs calibrated according to the ITS-90,» CCT/01-02, Berlin, 2001.
- [41] G. F. Strouse, «Standard Platinum Resistance Thermometer Calibrations from the Ar TP to the Ag FP,» *NIST Spec. Publ.*, vol. 250, nº 81, 2008.
- [42] A. Peruzzi, E. Mendez-Lango, J. Zhang y M. Kalemci, «Guide to the Realization of the ITS-90: Triple Point of Water,» BIPM, 2018.
- [43] Materials, INC, «MECHANICAL PROCESSOR AND SUPPLIER OF GRAPHITE AND CARBON,» [En línea]. Available: <http://cgm-inc.net/>. [Último acceso: 10 01 2023].
- [44] I. M. Abdulagatov, S. N. Emirov, T. A. Tsmoaeva, K. A. Gairbekov, S. Y. Askerov y N. A. Magomedova, «Thermal conductivity of fused quartz and quartz ceramic at high,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, nº 5, p. 779–787, 2000.
- [45] D. Licea Panduro y E. Méndez Lango, «Sistema para Realización de los Puntos de Solidificación del Indio y Zinc,» de *Simposio de Metrología 2009*, Santiago de Querétaro, 2008.

- [46] M. J. Assael, K. D. Antoniadis y W. Jiangtao, «New Measurements of the Thermal Conductivity of PMMA, BK7, and Pyrex 7740 up to 450K,» *International Journal of Thermophysics*, vol. 29, pp. 1257-1266, 2008.
- [47] ISOTECH, «Heatpipe Furnace for Models 17702W 17702P 17702S User Maintenance Manual/Handbook,» 13 07 2020. [En línea]. Available: http://www.isotechna.com/v/vspfiles/product_manuals/Isotech/ITL-M-17702.pdf. [Último acceso: 20 09 2022].
- [48] ISOTECH, «The microK family of precision thermometry bridges,» 2019. [En línea]. Available: https://isotech.co.uk/wp-content/uploads/2020/09/microK_Brochure_2019.pdf. [Último acceso: 09 10 2022].
- [49] ISOTECH, «Precision Platinum Resistance Thermometer Model 670 SH & SL. User Maintenance Manual/Handbook,» 2017. [En línea]. Available: http://www.isotechna.com/v/vspfiles/product_manuals/isotech/670%20SH%20&%20SL.pdf. [Último acceso: 12 09 2022].
- [50] J. V. Widiatmo, K. Yamazawa, K. Sato, J. Tamba y M. Arai, «Study on the realization of indium point,» *Journal of Control, Measurement and System Integration*, vol. 3, nº 3, pp. 178-186, 2010.
- [51] J. V. Pearce, R. I. Veltcheva y M. J. Large, «Impurity and Thermal Modelling of SPRT fixed-points,» *AIP Conference Proceedings*, pp. 283-288, 2013.
- [52] G. Krapft y M. Schalles, «Comparision of Different Methods of Fixed-point Temperature Evaluation,» de *IMEKO World Congres XIX*, Lisboa, 2009.
- [53] K. Yamazawa, J. V. Widiatmo y M. Arai, «Thermal Analysis of the Heater-Induced Realization of the Tin Fixed Point,» *Int J Thermophys*, vol. 28, pp. 1941-1956, 2007.
- [54] C. A. de Boor, *A Practical Guide to Splines*, Nueva York: Springer, 1978.
- [55] M. Drudy, «Basis-expansion,» 2017. [En línea]. Available: <https://github.com/madrury/basis-expansions>. [Último acceso: 20 06 2022].
- [56] J. V. Widiatmo, K. Yamazawa, K. Satou, J. Tamba y M. Arai, «Study on the Realization of Indium Point,» *Journal of Control, Measurement, and System Integration*, vol. 3, nº 3, pp. 178-186, 2010.

- [57] D. Licea Panduro y E. Méndez Lango, «Sistema para Realización de los Puntos de Solidificación del Indio y Zinc para Calibración de Termómetros de Resistencia de Platino de Tipo Industrial,» de *Simposio de Metrología*, Santiago de Querétaro, 2008.
- [58] R. Ding, M. J. Zhao, D. Cabana y D. Chen, «Comparison Between Melting and Freezing Points of Indium and Zinc,» *NCSLI MEASURE*, nº 27, 2007.
- [59] JCGM, Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida, JCGM, 2008.
- [60] C. Croarkin y P. Tobias, «NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods Chapter 7,» NIST, [En línea]. Available: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. [Último acceso: 07 06 2022].
- [61] C. Croarkin y P. Tobias, «nist/sematech e-handbook of statistical methods, chapter 1.3.3.15,» NIST, [En línea]. Available: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/lagplot.htm>. [Último acceso: 07 06 2022].
- [62] S. S. Shapiro y M. B. Wilk, «An analysis of variance test for normality (complete samples),» *Biometrika*, vol. 52, nº 3, pp. 541-611, 1965.
- [63] «BIPM Key comparison database,» [En línea]. Available: <https://www.bipm.org/kcdb/cmcc/advanced-search?area=6>. [Último acceso: 20 06 2022].
- [64] S. Armstrong, «The Development of a Primary Laboratory for the Calibration of Standard Platinum Resistance Thermometers,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 684, nº 351, 2003.
- [65] International Organization for Standardization, «ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison,» 2015.
- [66] M. J. Large, «Phase-field modelling of ITS-90 fixed-point cells,» Guildford, 2016.
- [67] «Phase Diagrams of the Elements,» [En línea]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/4010212>. [Último acceso: 07 06 2022].
- [68] H. Preston-Thomas, «The international temperature scale of 1990 (ITS-90),» *METROLOGIA*, vol. 27, nº 1, pp. 3-10, 1990.