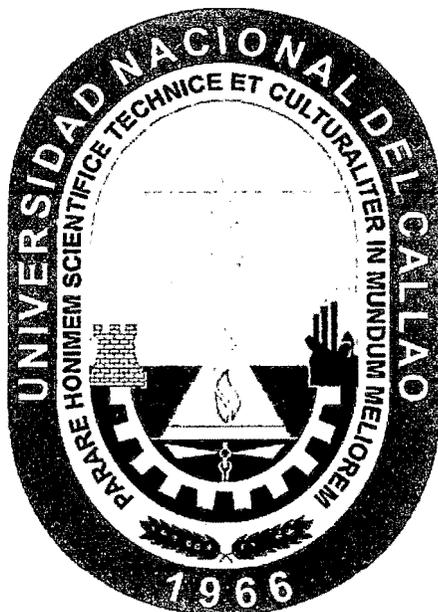


UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**Comparación de los Métodos de Doble Capa y Capa Única
para la Determinación del Punto de Solidificación del Estaño
(Sn)**

**Tesis para optar el Título Profesional de
LICENCIADO EN FÍSICA**

Bach. BILLY BERINO QUISPE CUSIPUMA

CALLAO – PERÚ

Agosto – 2013

HOJA DE PRESENTACIÓN

Comparación de los Métodos de Doble Capa y Capa única para la Determinación del Punto de Solidificación del Estaño (Sn)

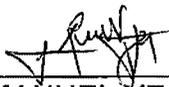
Bach. BILLY BERINO QUISPE CUSIPUMA

Tesis presentada a consideración del Cuerpo Docente de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, como parte de los requisitos para obtener el Título Profesional de Licenciado en Física.

Aprobada por:



Mg. ROEL MARIO VIDAL GUZMAN
Presidente



Lic. ROLANDO MANUEL VEGA DE LA PEÑA
Secretario



Lic. ELADIO GILBERTO CASAPIA VALDIVIESO
Vocal



Lic. ABSALÓN CASTILLO VALDIVIESO
Suplente

Callao – Perú

Agosto – 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

BILLY BERINO QUISPE CUSIPUMA

**Comparación de los Métodos de Doble Capa y Capa única para la
Determinación del Punto de Solidificación del Estaño (Sn)**

Callao (2013)

XV, 81 p, 29,7.cm (UNAC, Licenciado en Física, 2013)

Tesis, Universidad Nacional del Callao, Facultad de Ciencias Naturales y
Matemática 1. Física

F. UNAC/FCNMII. Título (serie).

A mis queridos padres Gabriela y Javier, y hermanos por su constante apoyo tanto en lo personal como en lo profesional.

AGRADECIMIENTOS

A la Jefatura y Sub-jefatura del Servicio Nacional de Metrología por facilitar las herramientas y brindar el apoyo necesario para la realización del presente trabajo.

A mis compañeros de trabajo del Laboratorio de Termometría del SNM: Andy Barrientos, Ramón Quispe y Edwin Guillén, por su grata compañía al compartir sus conocimientos y experiencias.

A mi asesor Dr. Walter Flores y orientador Dr. Jorge Espichán por sus exigencias y paciencia en la revisión de mi trabajo.

A los hermanos Sifuentes: Enrique, Edgar y José, y a Arturo Farje por su amistad en mi etapa del pre-grado, aún presentes con su amistad.

RESUMEN

COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE DOBLE CAPA Y CAPA ÚNICA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DEL ESTAÑO (Sn)

BILLY BERINO QUISPE CUSIPUMA

Agosto – 2013

Asesor: Dr. Walter Flores Vega

Título Obtenido: Licenciado en Física

El laboratorio de termometría del Servicio Nacional de Metrología ha desarrollado celdas de punto fijo del estaño de grado de pureza 4N+ que son menores a los de tipo comercial (6N o 5N) y dadas las características de las celdas, se requiere comparar que método es el más adecuado para la determinación del punto de solidificación del estaño.

En tal sentido existe la necesidad de poder determinar cuál de los métodos, el de doble capa o el de capa única nos permitirá determinar el punto de solidificación del estaño con mayor exactitud, considerando que este tipo de celdas se emplean para calibraciones de termómetros de resistencia de platino de tipo industrial.

Palabras Clave:

Punto de solidificación

Método de doble capa

Método de capa única

Calibración de TRP tipo industrial

ABSTRACT

COMPARISON OF METHODS OF DOUBLE LAYER AND ONE LAYER FOR THE DETERMINATION OF FREEZING POINT OF TIN (Sn)

BILLY BERINO QUISPE CUSIPUMA

August – 2013

Adviser: Dr. Walter Flores Vega

Degree obtained: Degree in Physics

The laboratory of thermometry of the National Metrology Service has developed fixed point cells of Tin purity 4N+ that are lower than those of commercial types (6N or 5N), and given the characteristics of the cells, it is necessary to compare the most appropriate method for determining the freezing point of tin.

In this regard there is a need to determine which of methods, double layer or one layer allows us to determine the freezing point of tin more accurately, considering that this type of cells are used for industrial platinum resistance thermometer calibrations.

Key words:

Freezing point

Double layer method

One layer method

IPRT calibration

ÍNDICE

	Pág.
Hoja de presentación	ii
Ficha catalográfica	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Resumen	vi
Abstract	vii
Índice	viii
Lista de figuras	xiii
Lista de tablas	xv

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 ANTECEDENTES	4
1.3 OBJETIVO PRINCIPAL	5
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA DE 1990	7
2.1.1 UNIDADES DE TEMPERATURA	7
2.1.2 PRINCIPIOS DE LA EIT-90	9
2.1.3 DEFINICIÓN DE LA EIT-90	11
2.2 LOS PUNTOS DE SOLIDIFICACIÓN DE METALES DE ALTA PUREZA	15
2.3 CONFIABILIDAD EN LOS PUNTOS DE SOLIDIFICACIÓN DE METALES DE ALTA PUREZA	20

2.4 PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DEL ESTAÑO (Sostmann)	26
2.5 PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DEL ESTAÑO (Tavener)	27
2.6 TERMÓMETROS DE RESISTENCIA DE PLATINO (TRP)	29
2.7 FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS	31
2.7.1 ALCANCE DE TEMPERATURA DE 13,8033 K A 273,16 K	33
2.7.2 ALCANCE DE TEMPERATURA DE 0 °C A 961,78 °C	34
2.7.3 ALCANCE DE TEMPERATURA DE -38,8344 °C A 29,7646 °C	36

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 INSTRUMENTOS Y EQUIPOS DE MEDICIÓN	37
3.2 MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DEL PUNTO TRIPLE DEL AGUA	38
3.2.1 PREPARACIÓN DEL PUNTO TRIPLE DEL AGUA	

EN UNA CELDA SELLADA	39
3.2.2 MÉTODO DE REFRIGERACIÓN PARA FORMAR LA CAPA DE HIELO	40
3.2.3 GENERACIÓN DE LA INTERFAZ DE AGUA-HIELO	44
3.2.4 MANTENIMIENTO Y VIDA DEL PUNTO TRIPLE DEL AGUA	45
3.2.5 CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO Y OPERACIÓN	46
3.3 MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN DEL HIELO	50
3.3.1 PREPARACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN DEL HIELO (H ₂ O)	50
3.3.2 CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO	52
3.3.3 INCERTIDUMBRE DEL PUNTO DE FUSIÓN DEL HIELO	53
3.4 MÉTODO DE CAPA ÚNICA PARA LA REALIZACIÓN DEL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DE ESTAÑO – Sn	53
3.5 MÉTODO DE DOBLE CAPA PARA LA REALIZACIÓN DEL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DE ESTAÑO – Sn	55
3.6 MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA DEL TRP	56
3.6.1 MODELO DE MEDICIÓN	57

3.6.2 INCERTIDUMBRE DEL MODELO DE MEDICIÓN	59
--	----

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE LAS MEDICIONES EN EL PUNTO TRIPLE DEL AGUA	62
4.2 ANÁLISIS DE LAS MEDICIONES EN EL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DEL ESTAÑO	69

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES	75
5.2 RECOMENDACIONES	76
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXO	
DEFINICIONES	80

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 Diferencias entre la EIT-90 y EIT-68 como función de la temperatura Celsius t_{90}
- Figura 2.2 Diseño de una celda para puntos fijos de solidificación.
- Figura 2.3 Curva típica de Solidificación
- Figura 2.4 Diagrama de fase típico de una aleación binaria diluida
- Figura 2.5 Curvas típicas de fusión y solidificación de metales de 3 niveles de purezas
- Figura 2.6 Punto de solidificación del Estaño de 21 celdas
- Figura 3.1 Punto triple del agua y su sistema de mantenimiento (figura 2.1) de la Información Complementaria para la EIT-90
- Figura 4.1 Medición de la resistencia del TRP SOL43 en el punto triple del agua (2013-06-21)
- Figura 4.2 Medición de la resistencia del TRP SOL43 en el punto triple del agua (2013-06-24)

- Figura 4.3 Medición de la resistencia del TRP SOL43 en el punto triple del agua (2013-06-26)
- Figura 4.4 Realización del punto de solidificación del Sn empleado el método de capa única.
- Figura 4.5 Realización del punto de solidificación del Sn empleado el método de doble capa.
- Figura 4.6 Comparación de los “plateaus” realizados con ambos métodos para la realización del punto de solidificación del Sn.

LISTA DE TABLAS

- TABLA 2.1 Puntos fijos de definición de EIT-90
- TABLA 2.2 Efecto de la presión sobre la temperatura de algunos puntos fijos de definición
- TABLA 2.3 Parámetros del diagrama de fase
- TABLA 4.1 Resultados empleando el modelo medición empleado descrito en 3.6.1
- TABLA 4.2 Presupuesto de incertidumbre de la medición en el punto triple del agua empleando la recomendación del CCT-WG3
- TABLA 4.3 Valor de la resistencia del TRP como promedio de las 3 mediciones en el punto triple de agua extrapolada a corriente 0 mA y su incertidumbre de calibración.
- TABLA 4.4 Cálculo de incertidumbre de la medición de $R_{Sn} 1C$
- TABLA 4.5 Cálculo de incertidumbre de la razón de las resistencias $W_{Sn} 1C$
- TABLA 4.6 Cálculo de incertidumbre de la medición de $R_{Sn} 2C$
- TABLA 4.7 Cálculo de incertidumbre de la razón de las resistencias $W_{Sn} 2C$

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

La temperatura es una cantidad física y a la vez intuitiva, por su relación con las sensaciones fisiológicas de frío y caliente, y elusiva, por la dificultad de acceder a su medida directa. De hecho, la temperatura está relacionada con la energía media de las moléculas de un cuerpo, por lo que es inaccesible a la observación directa y debe medirse indirectamente por la relación entre la temperatura y otras propiedades físicas de la materia.

Aunque es posible una definición de la temperatura independiente de la sustancia que constituye el termómetro (escala termodinámica de temperatura) en la práctica se utiliza la escala internacional de temperatura, establecida por el Comité Internacional de Pesos y Medidas en 1927 (EIT-27) fue adoptada por la 7ma Conferencia General de Pesas y Medidas para superar las dificultades prácticas de la determinación directa de las temperaturas termodinámicas con la ayuda del termómetro de gas y para reemplazar, de forma universalmente aceptable, las diferentes escalas nacionales de temperatura que existían. La EIT-27 se estableció con el fin de permitir medidas de temperaturas precisas y reproducibles, tan próximas

a la temperatura termodinámica como era posible determinar en aquella época.

Desde 1927 hasta la actualidad se ha tenido diversas modificaciones, ampliaciones y correcciones; cuya última versión es la de 1990 (EIT-90, Escala Internacional de Temperatura, 1990)[1].

La escala internacional de temperatura está definida por un conjunto de puntos fijos, dados por la temperatura de equilibrio de fases de una sustancia pura en condiciones prefijadas, junto con reglas muy precisas de interpolación. Entre el punto triple del hidrógeno en equilibrio (13,8033 K) y el punto de solidificación de la plata (961,78 °C), la temperatura se define, mediante un termómetro de resistencia de platino calibrado en series específicas de puntos fijos de definición.

Cada punto fijo de definición de la escala está definido por su valor en el punto triple (temperatura de equilibrio entre las fases sólido, líquido y vapor); punto de fusión, punto de solidificación (temperatura de equilibrio entre las fases líquido y sólido, a la presión atmosférica normal de 101 325 Pa).

Las mediciones de los cambios de fase se realizan con termómetros de resistencia de platino (TRP), llamados también termómetros de resistencia de platino patrón (TRPP) para diferenciarse de las clases de TRP que

existen, hasta ahora la mayoría de celdas de punto fijo y equipo relacionado con estos han sido diseñadas para la calibración de patrones primarios de temperatura, tales como TRPP. Las celdas de punto fijo proporcionan una alta exactitud y no se requieren termómetros de referencia. Estas celdas y su equipamiento, sin embargo, tienen muy baja productividad, solo unos pocos termómetros se pueden calibrar en un día de trabajo.

También son difíciles de manipular y por lo general requieren de una longitud de inmersión profunda. Todas estas razones hacen que no sean adecuados para un nivel secundario y calibración industrial.

En tal sentido se ha desarrollado una celda de estaño de menor tamaño y de menor pureza para reducir costos y tiempo de calibración, en una primera fase se determinará el método más adecuado para generar el punto de solidificación del Estaño y luego realizar las comparaciones respecto a la calibración en celdas patrón, con la finalidad de poder validar los resultados se ha empleado un TRP de tipo industrial de tallo largo que pueda ingresar en las celdas patrón y en la celda de estaño que es parte de nuestro estudio.

Los resultados de la comparación de métodos empleados para generar el punto de solidificación del estaño muestra que el método de doble capa es más estable y presenta menor dispersión, por tanto el más

adecuado comparado con el método de capa única, se debe tener en cuenta que, el método de capa única presenta una mayor durabilidad de la fase de solidificación.

Se espera que esta investigación pueda aplicarse para otros puntos fijos como el Indio, el Zinc y el Aluminio; este grupo por tratarse de puntos de solidificación y estar comprendidos en los valores de calibración más requeridos por la industria.

1.2 ANTECEDENTES

Xumo Li y Mike Hirst en 1997 desarrollaron una nueva generación de puntos fijos[2] para la calibración de termómetros de resistencia de platino a nivel secundario e industrial, en el cual se detallan las dimensiones de la celda, el material empleado de pureza de grado 5N, esto para reducir el costo de la fabricación y tiempo de calibración, obteniendo un valor de incertidumbre lo suficiente pequeño para la calibración de termómetros de resistencia de platino industriales.

K. Yamazawa, J. V. Widiatmo y M. Arai en el 2007 realizan un análisis térmico de la realización del punto fijo del estaño por inducción de calor[3], en el cual describen la realización de la solidificación del Sn insertando varillas de vidrio en el pozo termométrico para iniciar la nucleación del Sn

alrededor del pozo y luego generar una nucleación en la paredes de la celda programando la temperatura del horno ($T_{Sn} - 12$ K) para producir un sobre-enfriamiento y observar la recalcancia, luego realiza incrementos de temperatura de 0,5 K a razón de 0,2 K.min⁻¹; para la comparación emplean celdas con diferentes grados de pureza (6N y 5N) desarrolladas por diferentes fabricantes.

J. V. Widiatmo, M. Sakai, K. Satou, K. Yamazawa, J. Tamba y M. Arai en el 2010 realizan un estudio de la realización del punto fijo del Zinc y comparaciones de celdas del punto fijo del Zinc[4], estas comparaciones las realizan empleando celdas con muestras de Zinc de grado nominal 6N y 5N, en el cual se describen los procesos de la solidificación del punto fijo denominados de un solo manto interno y de doble manto externo, la validación de los métodos son analizados en base a la impureza del material mediante una técnica de espectrometría de masas de descarga luminiscente con la cual pueden determinar el tipo de curva que se espera para el plateau del punto de solidificación del Zn.

1.3 OBJETIVO PRINCIPAL

El presente trabajo tiene por finalidad el determinar el método más adecuado para la realización del punto de solidificación del Sn, empleando

una celda desarrollada por el Laboratorio de Termometría del Servicio Nacional de Metrología (LT-SNM).

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desarrollar los puntos de solidificación del Sn empleando la celda identificada como LT 01 070 con los métodos de doble capa y capa única.

Determinar la resistencia del TRP en el punto triple del agua ($R_{0,01}$).

Determinar la función de relación $W(Sn)$ del TRP para cada método empleado.

Comparar los resultados de medición del TRP medidos con ambos métodos.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA DE 1990

La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90) fue adoptada por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) en 1989 de conformidad con la solicitud incorporada en la Resolución 7 de la 18va Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) y entró en vigor el 1ro de Enero de 1990. Esta Escala reemplaza a la Escala Práctica Internacional de Temperatura de 1968 (edición corregida de 1975) y a la Escala Provisional de Temperatura de 1976 entre 0,5 K y 30 K.

2.1.1 UNIDADES DE TEMPERATURA

La unidad de la cantidad física fundamental conocida como temperatura termodinámica, símbolo T , es el kelvin, símbolo K, definido como la fracción $1/273,16$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.

Debido a la forma en que se definieron las anteriores escalas de temperatura, permanece como una práctica común expresar una temperatura en términos de su diferencia respecto de 273,15 K, la temperatura del punto de fusión del hielo. Una temperatura termodinámica T , expresada de esta manera, se conoce como temperatura Celsius, símbolo t , definida por:

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273,15 \quad (2.1)$$

La unidad de la temperatura Celsius es el grado Celsius, símbolo $^{\circ}\text{C}$, que es, por definición, igual en cantidad física al kelvin. Una diferencia de temperatura puede expresarse en kelvins o en grados Celsius.

La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90) define tanto la Temperatura Kelvin Internacional, símbolo T_{90} , como la Temperatura Celsius Internacional, símbolo t_{90} . La relación entre T_{90} y t_{90} es la misma que existe entre T y t , es decir:

$$t_{90}/^{\circ}\text{C} = T_{90}/\text{K} - 273,15 \quad (2.2)$$

La unidad de la cantidad física T_{90} es el kelvin, símbolo K y la de la cantidad física t_{90} , es el grado Celsius, símbolo $^{\circ}\text{C}$; igual que como para la temperatura termodinámica T y la temperatura Celsius t .

2.1.2 PRINCIPIOS DE LA ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA DE 1990

La EIT-90 se extiende desde 0,65 K hasta la más alta temperatura prácticamente medible en términos de la Ley de Radiación de Planck usando radiación monocromática. La EIT-90 comprende una serie de rangos y sub-rangos de temperatura en cada una de los cuales se define las temperaturas T_{90} .

Varios de estos rangos o sub-rangos se superponen y, donde ocurren tales superposiciones, existen diferentes definiciones de T_{90} ; estas diversas definiciones tienen igual validez. Para las mediciones de la más alta exactitud, pueden haber detectables diferencias numéricas hechas en la misma temperatura pero usando definiciones diferentes. Similarmente, aun usando una única definición, a una temperatura entre puntos fijos de definición, dos instrumentos de interpolación aceptables (termómetros de resistencia, por ejemplo), pueden dar valores numéricos de T_{90} detectablemente diferentes. Virtualmente en todos los casos, estas diferencias son de despreciable importancia práctica y están en el mínimo nivel consistente con una escala de menor complejidad; para una más amplia información sobre este tema puede verse la “La Información Complementaria para la EIT-90” (BIPM-1990).

La EIT-90 ha sido construida de tal manera que, en todo su rango y para cualquier temperatura, el valor numérico de T_{90} es una muy cercana aproximación al valor numérico de T de acuerdo con las mejores estimaciones en el momento en que la escala fue adoptada. En comparación con las medidas directas de las temperaturas termodinámicas, las mediciones de T_{90} son más fáciles de hacer, son más precisas y son altamente reproducibles.

Hay diferencias numéricas significativas entre los valores de T_{90} y los correspondientes valores de T_{68} medidos en la Escala Práctica Internacional de Temperatura de 1968 (EPIT-68), ver la figura 1 y la tabla 6. Similarmente existieron diferencias entre la EPIT-68 y la Escala Práctica Internacional de Temperatura de 1948 (EPIT-48), así como entre la EPIT-48 y la Escala Internacional de Temperatura de 1927 (EIT-27).

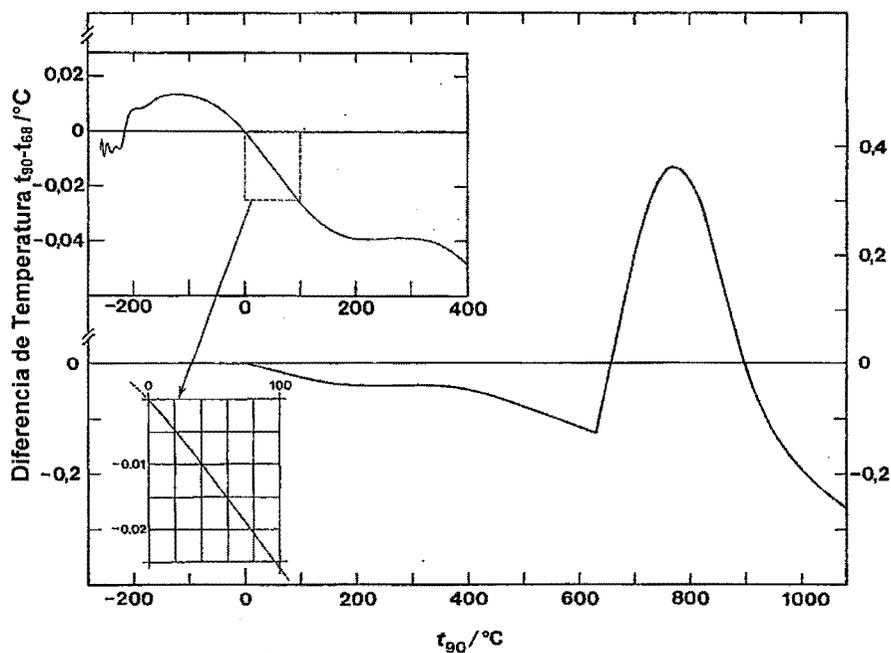


Figura 2.1. Diferencias entre la EIT-90 y EIT-68 como función de la temperatura Celsius t_{90} [1]

2.1.3 DEFINICION DE LA ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA DE 1990

Entre 0,65 K y 5,0 K la temperatura T_{90} se define por medio de las relaciones entre la presión de vapor de saturación y la temperatura del ^3He y del ^4He .

Entre 3,0 K y el punto triple del neón (24,556 1 K), la temperatura T_{90} se define mediante el termómetro de gas de helio calibrado en tres temperaturas experimentalmente realizables que tienen valores numéricos

asignados (puntos fijos de definición) y utilizando fórmulas de interpolación especificadas.

Entre el punto triple del hidrógeno en equilibrio (13,8033 K) y el punto de solidificación de la plata (961,78 °C) la temperatura T_{90} se define mediante termómetros de resistencia de platino calibrados en conjuntos especificados de puntos fijos de definición y utilizando procedimientos de interpolación especificados.

Los puntos fijos de definición de la EIT-90, se dan en la tabla 2.1.

TABLA 2.1

Puntos fijos de definición de EIT-90[1]

Número	Temperatura		Substancia ^(a)	Estado ^(b)	$W_r(T_{90})$
	T_{90}/K	$t_{90}/^{\circ}C$			
1	de 3 a 5	de -270,15 a -268,15	He	V	
2	13,8033	-259,3467	e-H ₂	T	0,001 190 07
3	~ 17	~ -256,15	e-H ₂ (o He)	V (o G)	
4	~ 20,3	~ -252,85	e-H ₂ (o He)	V (o G)	
5	24,5561	-248,5939	Ne	T	0,008 449 74
6	54,3584	-218,7916	O ₂	T	0,091 718 04
7	83,8058	-189,3442	Ar	T	0,215 859 75
8	234,3156	-38,8344	Hg	T	0,844 142 11
9	273,16	0,01	H ₂ O	T	1,000 000 00
10	302,9146	29,7646	Ga	F	1,118 138 89
11	429,7485	156,5985	In	S	1,609 801 85
12	505,078	231,928	Sn	S	1,892 797 68
13	692,677	419,527	Zn	S	2,568 917 30
14	933,473	660,323	Al	S	3,376 008 60
15	1234,93	961,78	Ag	S	4,286 420 53
16	1337,33	1064,18	Au	S	
17	1357,77	1084,62	Cu	S	

(a) Todas las sustancias, excepto el ³He son de la composición isotópica natural, e-H₂ es hidrógeno a la concentración de equilibrio de las formas moleculares orto y para.

(b) Para definiciones completas y recomendaciones sobre la realización de estos diversos estados, ver la "Información Complementaria para la EIT-90".

Los símbolos tienen los siguientes significados:

V: punto de presión de vapor;

T: punto triple (temperatura a la cual las fases sólido, líquido y vapor están en equilibrio);

G: punto del termómetro de gas;

F, S: punto de fusión, punto de solidificación (temperatura de equilibrio, a la presión de 101 325 Pa; entre las fases líquida y sólida).

Por encima del punto de solidificación de la plata (961,78 °C), la temperatura T_{90} se define en términos de un punto fijo de definición y la ley de radiación de Planck.

En la realización práctica de los puntos fijos, los efectos de la presión, debidos a la profundidad de inmersión del termómetro o a otras causas, sobre la temperatura de la mayoría de estos puntos se dan para en la tabla 2.2.

TABLA 2.2

Efecto de la presión sobre la temperatura de algunos puntos fijos de definición*[1]

Substancia	Valor asignado de la temperatura de equilibrio T_{90}/K	Variación de Temperatura con la presión, p , $(dT/dp)/10^{-8} K.Pa^{-1}$ **	Variación de Temperatura con la profundidad, l , $(dT/dl)/10^{-3} K.m^{-1}$ ***
e-H ₂ (T)	13,8033	34	0,25
Ne (T)	24,5561	16	1,9
O ₂ (T)	54,3584	12	1,5
Ar (T)	83,8058	25	3,3
Hg (T)	234,3156	5,4	7,1

H ₂ O (T)	273,16	-7,5	-0,73
Ga	302,9146	-2	-1,2
In	429,7485	4,9	3,3
Sn	505,078	3,3	2,2
Zn	692,677	4,3	2,7
Al	933,473	7	1,6
Ag	1234,93	6	5,4
Au	1337,33	6,1	10
Cu	1357,77	3,3	2,6

* La presión de referencia para los puntos de fusión o solidificación es la presión atmosférica estándar ($p_0 = 101\ 325\ \text{Pa}$). En el caso de los puntos triples (T) el efecto de la presión es consecuencia únicamente de la presión hidrostática de la columna de líquido.

** Equivalente en milikelvins por atmósfera estándar.

*** Equivalente a milikelvins por metro de líquido.

2.2 LOS PUNTOS DE SOLIDIFICACIÓN DE METALES DE ALTA PUREZA (SOSTMANN)[5]

Es una práctica usual confinar los metales en celdas que las contengan durante el proceso de fusión y solidificación, provistas de un pozo axial en la que se puedan insertar los termómetros, incluido algún medio (ya

sea de purgado por gas o totalmente cerrado) para asegurar que el metal no se contamine con su uso y que estén hechos de materiales así mismos no sean fuente de contaminación. La mayoría de las impurezas (aunque no todas) reducen el punto de solidificación del metal. Como una generalidad, las impurezas al nivel de 1 ppm disminuirá el punto de solidificación entre 0,3 mK a 1 mK.

La figura 2.2 muestra el diseño más común de una celda, usadas para el indio, estaño, zinc, aluminio y la plata, y para metales poco usados como el bismuto, plomo y cadmio. La celda mostrada en la figura 2.2 contiene el metal en un crisol de grafito purificado. El pozo para el termómetro está recubierto por una capa de grafito. Este sistema está cubierto por una vaina de cuarzo fundido, que es continuo y se extiende desde la base del pozo termométrico. Este sellado total permite al fabricante purgar la celda al vacío con gas inerte, y, finalmente para sellar la celda con un contenido de gas de argón puro a una presión de una atmósfera estándar en el punto de solidificación del metal. Así, el interior de la celda se convierte en sí mismo, a menos que este roto, no está en peligro de contaminación de fuentes externas, y no requiere corrección por efectos de presión ambiental.

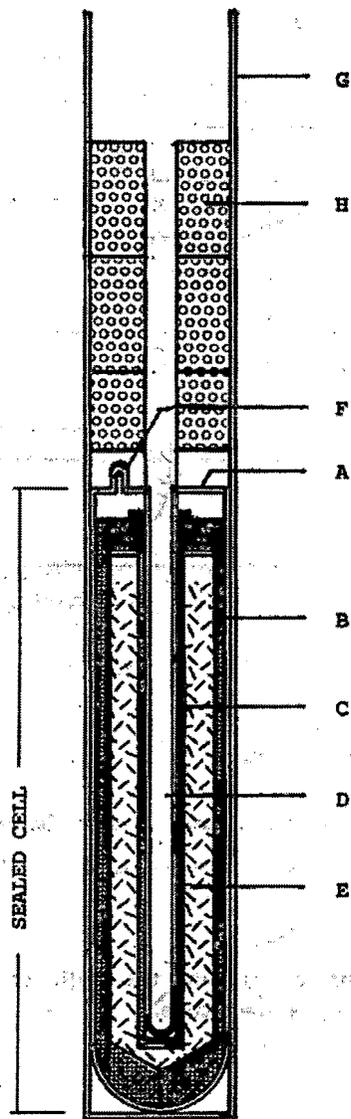


Figura 2.2 A, envoltura de cuarzo; B, crisol de grafito; C, funda de grafito sobre El pozo termométrico; D, pozo termométrico; E, metal puro; F, entrada de gas sellado; G, soporte para retirar la celda; H, discos cerámicos de aislamiento [5].

Recomiendo celdas selladas para todos los usuarios. He usado celdas por más de 20 años sin experimentar derivas en la temperatura realizada. Sin embargo existe una objeción teórica que la presión interna, no se puede medir durante su uso y la temperatura realizada podría variar con la presión, sí por alguna razón la presión incorporada de la celda sellada debe cambiar. Una celda que es idéntica excepto que esta no es sellada. En su lugar se ha provisto una purga de gas durante el calentamiento y enfriamiento de la celda. Algunos (pero no todos) laboratorios nacionales consideran que es su responsabilidad legal el usar celdas abiertas, y no estoy de acuerdo; sino que se debe buscar la garantía definitiva. Pero el requerir medir la presión es una posible fuente de incertidumbre. Además, el gas de supresión debe ser absolutamente libre de oxígeno, ya que algunos metales pueden solidificarse (por ejemplo la plata) al estar sometidos a la presencia del oxígeno. (Usualmente se hace pasar el gas a través de un captador, como lana de cobre a temperatura de 500 °C).

Una discusión general de cómo se realiza un punto de solidificación de un metal, el equipamiento y la técnica necesaria para hacerlo, se da en un documento anterior "The Isotech Journal of Thermometry"[6]. Mientras que algunos metales requieren variaciones de detalle de la técnica, el procedimiento general es el siguiente:

Una celda se mantiene segura estando en estado sólido, ya que será almacenada a temperatura ambiente. La celda fría es insertada en el horno y el controlador del horno es programado unos grados (5 °C) por encima de la temperatura de fusión. Se coloca un termómetro monitor en el pozo de la celda. En el inicio de la fusión, el aumento de la temperatura cesará (a esto se le llama detención de la fusión) debido a que el calor suministrado se absorbe en el cambio de fase en lugar de cambio de temperatura. Cuando el metal está completamente fundido, el termómetro monitor indicará un aumento de la temperatura del ajuste del controlador. El controlador se programa ligeramente por debajo de la temperatura de solidificación. A medida que la temperatura desciende, el termómetro monitor indicará una disminución en la temperatura de la celda. El metal permanecerá líquido brevemente, por debajo de la temperatura de solidificación (sobreenfriamiento, y luego, como se produce la primera nucleación de los cristales, se elevará a la meseta de solidificación en forma de liberación de calor latente o también llamado recalescencia. La lenta liberación de calor latente mantendrá el metal en el punto de solidificación por un período de tiempo, después de lo cual el metal se solidificará completamente y la temperatura se reducirá hasta la programada en el controlador. La figura 2.3 muestra este ciclo.

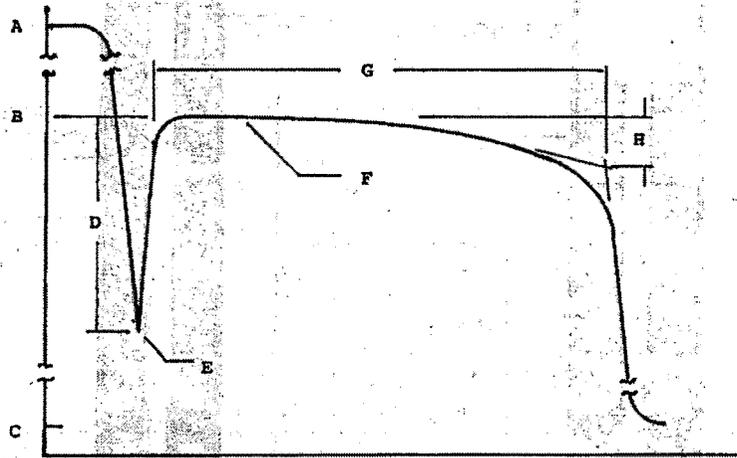


Figura 2.3 Curva típica de Solidificación [5]

A: Temperatura estable de la celda, en fase líquida; B: Temperatura de solidificación de la celda; C: temperatura del horno alrededor de la celda; D: máximo sobre-enfriamiento; E: Inicio de la recalescencia (nucleación); F: Plateau de la solidificación; G: tiempo total de solidificación; H: alcance de la solidificación.

2.3 CONFIABILIDAD EN LOS PUNTOS DE SOLIDIFICACIÓN DE METALES DE ALTA PUREZA (TAVENER)[5]

Isothermal Technology se encuentra en una posición inusual de ser a la vez un laboratorio acreditado nacionalmente y de ser un productor y comercializador de celdas de punto fijo de metales y termómetros de la

EIT-90. Por tanto, debemos satisfacer a nosotros mismos, nuestros clientes y al Laboratorio Nacional de Física de Inglaterra o NPL por sus siglas en inglés, que nos supervisa, que las celdas que utilizamos para nuestras propias calibraciones y las celdas que vendemos, son hechas de forma aceptable que definen la EIT-90.

Existen varios enfoques indirectos para la verificación de una celda. Como parte de nuestra suscripción a nuestra Autoridad Nacional de Acreditación y Evaluación (NAMAS por sus siglas en inglés) para evaluar nuestra capacidad, estable procedimientos de evaluación y designa nuestra incertidumbre de medición, nuestro certificado de acreditación incluye el siguiente texto:

Con la finalidad de evaluar el rendimiento de sus celdas de punto fijo, el siguiente procedimiento debe llevarse a cabo:

- (1) Fusión total, seguida de una solidificación rápida para separar las impurezas
- (2) Fusión lenta, para ser completamente seguida desde el sobre-enfriamiento inicial hasta su elevación final
- (3) Curvas de solidificación, para todas las celdas excepto para la celda del galio, seguidas por la determinación de la meseta empleando TRPP calibradas por el NPL.

Los metales usados en las celdas de punto de solidificación son de las más puras que se pueden obtener; 99,9999% (o en la jerga del comercio, “6 nueves”) o mejor. “Mejor” se debe entender cualitativamente, ya que en 6N nos acercamos a límite del análisis espectro-gráficos. Sin embargo, estos metales deben ser considerados que poseen minúsculas fracciones de impurezas, que por lo general (pero no siempre) deprimen el punto de solidificación. Lo ideal sería que los metales puros tengan una única temperatura de fusión y de solidificación, mientras las aleaciones presentan rangos de fusión o solidificación. La evaluación del rango de fusión, (2) en nuestros requisitos de calificación, proporciona una estimación de la pureza del metal. La figura 2.4 muestra el diagrama de fase típico de una aleación binaria diluida. La tabla 2.3 muestra los efectos sobre el rango de fusión y solidificación de una selección de posibles impurezas, tomadas una a una en pequeñas cantidades, y ponen de manifiesto la sensibilidad de la pendiente de la meseta de la fusión en comparación con la meseta de la solidificación en la detección de impurezas y la calificación de las celdas.

2205

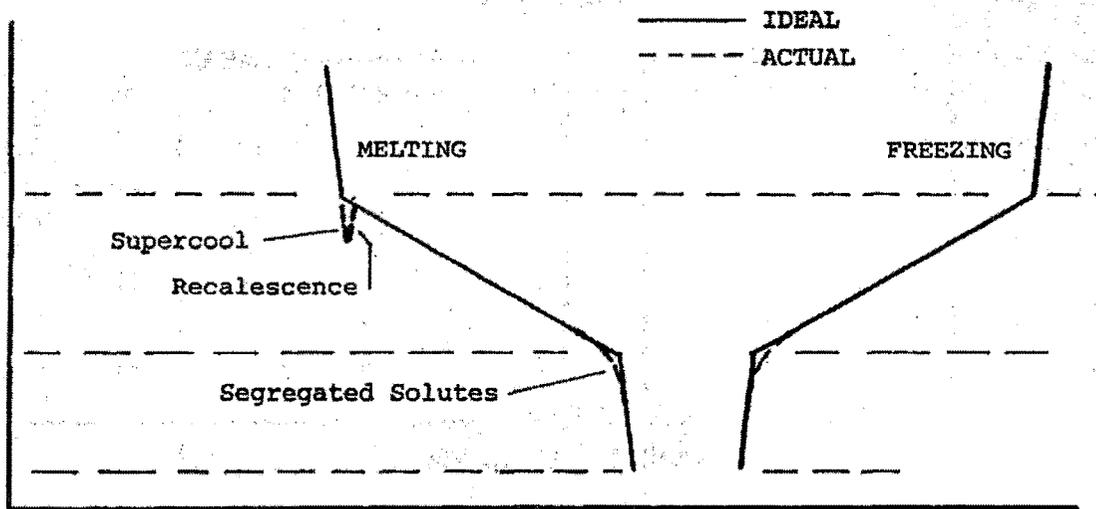


Figura 2.4 Diagrama de fase típico de una aleación binaria diluida.

Tabla 2.3

Parámetros del diagrama de fase [5]

m_L : pendiente líquida; m_S : pendiente sólida; m_L : coeficiente de distribución de equilibrio; R: alcance de la fusión de la aleación en equilibrio; D_L : límite de detección del PRT (en ppm).

SOLVENT	SOLUTE	$m_L \quad m_S$		k_o	R	D_L
		10^{-4}C/ppm				
Zn	Cd	-1.9	-77	0.02	75	<0.1
	Cu	2.5	1.7	1.5	1	1
	Fe	-4.1	-33	0.12	27	0.1
	Pb	-1.9	large		large	<0.1
	Sn	-2.4	large		large	<0.1
	Ti	-1.9	large	0.1	large	<0.1
Sn	Bi	-1.8	-4.4	0.38	3	1
	Ca	-20	large		large	<0.1
	Cu	-7.1	large		large	<0.1
	Fe	-33	large		large	<0.1
	In	-2.3	-3.5	0.88	1	1
	Ni	-5	large		large	<0.1
	Pb	-1.3	-20	0.08	19	0.1
	Sb	1.8	1.3	1.2	<1	1
In	Ag	-5	large		large	0.1
	Bi	-2.5	-4.1	0.61	2	<0.1
	Cd	-1	-2	0.5	1	2
	Cu	-10	large		large	0.1
	Pb	<-1	<-1	1.0	<1	2
	Zn	-70	-120	0.8	50	<0.1

Quando utilizamos celdas de punto de solidificación para calibrar termómetros, primero mantenemos el metal fundido a 5 °C por encima de la temperatura de fusión toda la noche para mezclar bien el metal mediante agitaciones convectivas y distribuir las impurezas previamente segregadas. A continuación, se solidifica el metal lentamente programando el controlador de temperatura ligeramente por debajo de la temperatura de solidificación del metal y mediante la introducción de una varilla fría o un termómetro frío en el pozo de la celda. (El estaño debido a su sobre-enfriamiento requiere de una

técnica diferente). Se obtiene una meseta de congelamiento muy plana, con una delgada capa de material sólido formado en el exterior e interior de las paredes, y la interfaz líquido-sólido se mantiene alejada del termómetro. Esta es forma de la zona-refinada, llevando pequeñas cantidades de impurezas delante de la interfaz. Este método forma la meseta más constante y reproducible para la calibración.

Sin embargo, para evaluar la pureza del metal, revisamos las curvas de fusión. La figura 2.5 muestra que tres celdas que tienen diferentes niveles de impurezas todas muestran una solidificación plana. La revisión de las curvas de fusión nos indica inmediatamente que celda contiene el metal más puro.

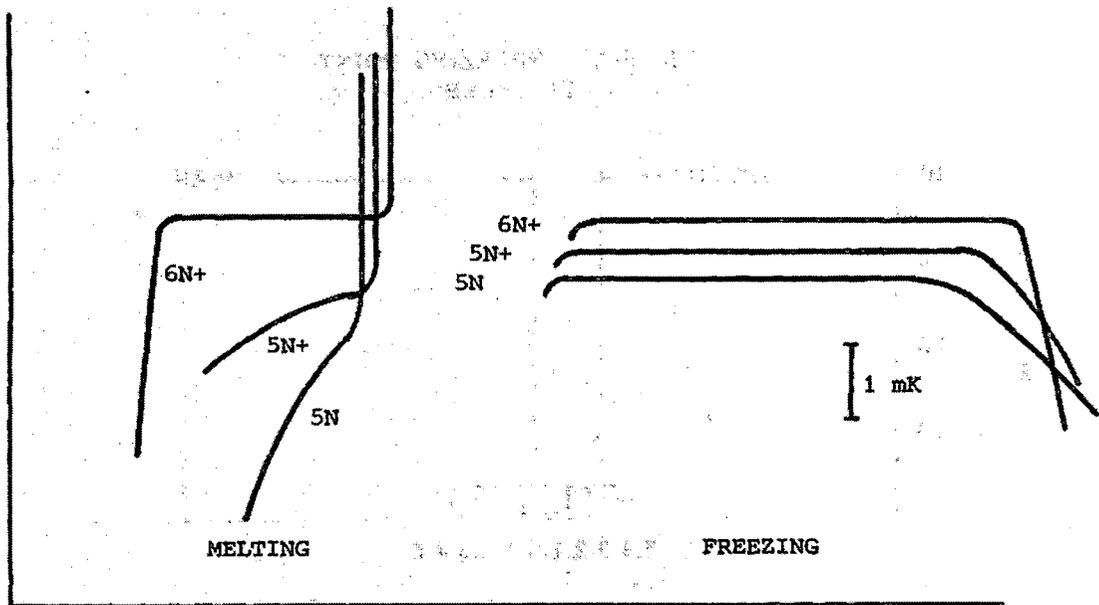


Figura 2.5 Curvas típicas de fusión y solidificación de metales de 3 niveles de purzas [5]

2.4 PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DEL ESTAÑO (SOSTMANN)[5]

Mi experiencia incluye la producción de 21 celdas de estaño. Estadísticas de estas se muestran en la siguiente figura 2.6. Aunque creo que estos son muy buenos resultados, creo que la falta de una fuerte tendencia central es el resultado de los efectos de oxidación del termómetro y la incertidumbre de medición.

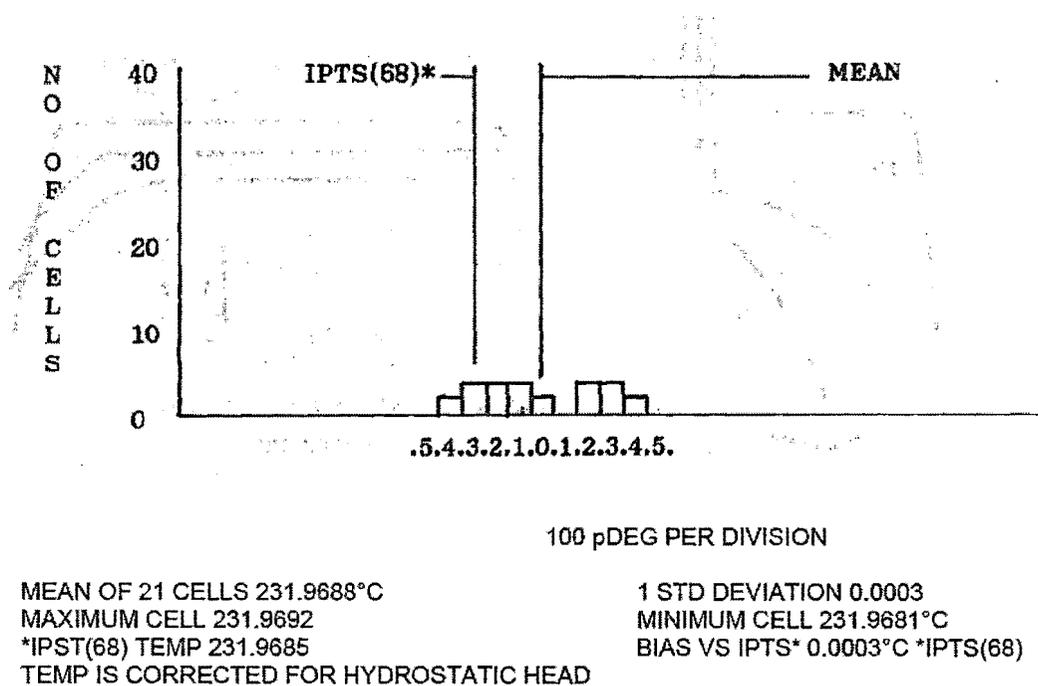


Figura 2.6 Punto de solidificación del Estaño de 21 celdas [5]

2.5 PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DEL ESTAÑO * 231,928 °C (TAVENER) [5]

La celda se funde toda la noche a 5 °C por encima de la temperatura de fusión, se retira la celda del horno por 30 minutos para una solidificación rápida del metal. Cuando el metal se está solidificando, se regresa la celda al horno, y se configura el controlador de temperatura a 5 °C por encima de la temperatura de fusión, y se monitorea la temperatura.

Para conseguir la meseta de solidificación se requiere una técnica diferente al de otros metales, porque el estaño se sobre-enfría 10 °C a 15 °C. Si el horno se encuentra lo suficientemente bajo para producir el sobre-enfriamiento del horno, no se recuperaría a tiempo para obtener una meseta razonablemente larga. Después la celda de metal fundido se eleva libremente del horno hasta que se observa la nucleación (cristalización del metal) y luego se regresa rápidamente al horno, el cual es controlado 0,5 °C por debajo de la temperatura de solidificación. Se insertan dos barras de cuarzo de forma sucesiva, para causar la nucleación alrededor del pozo termométrico de la celda y se inserta el TRP para medir la meseta de la solidificación del estaño.

Encontramos gran correspondencia entre mesetas de fusión y solidificación. Las 6 celdas producidas a la fecha exhiben solapamientos de las mesetas de fusión y solidificación de 0,1 mK a 0,2 mK, con una reproducibilidad de 0,1 mK. Existe una cierta dificultad que se refiere a la medición del termómetro, de menor orden, porque el platino tiende a mostrar un corrimiento en la oxidación a esta temperatura. Este efecto se puede despreciar usando la relación W de la resistencia a la temperatura de la resistencia midiendo seguidamente en el punto triple del agua.

2.6 TERMÓMETROS DE RESISTENCIA DE PLATINO (TRP) [7]

Para ser un patrón adecuado de termómetro de resistencia de platino el resistor debe estar compuesto de platino de suficiente pureza de tal forma que el TRPP debe satisfacer al menos una de las siguientes dos relaciones:

$$W(29,7646 \text{ °C}) \geq 1,18807$$

$$W(-38,8344 \text{ °C}) \leq 0,844235$$

Un TRP que sea usado hasta el punto fijo de la plata debe satisfacer adicionalmente la relación:

$$W(961,78 \text{ °C}) \geq 4,2844$$

Existen tres tipos de termómetros de resistencia de platino patrón de uso común: (a) termómetros encapsulados, (b) termómetros de tallo largo para bajas o medianas temperaturas (frecuentemente son llamados como termómetros patrón de tallo largo o simplemente termómetros de tallo largo, términos que, usados por propia cuenta, para diferenciar a los termómetros de tallo largo para altas temperaturas), y (c) termómetros de tallo largo para altas temperaturas (usualmente son llamados solo como termómetros de altas temperaturas).

Los termómetros de tipo encapsulados son principalmente destinados para el uso a bajas temperaturas (desde 13,8 K); y son frecuentemente

usados hasta 156 °C, y en algunos casos hasta 232 °C. Los termómetros patrón de tallo largo son destinados al alcance desde 84 K (ocasionalmente a 54 K) hasta 660 °C. Los termómetros de altas temperaturas son diseñados para ser utilizados hasta el punto de la plata.

Los termómetros de tallo largo y los encapsulados tienen resistencias alrededor de 25,5 Ω en el punto de fusión del hielo, dando una sensibilidad de 0,1 Ω /K. los termómetros de altas temperaturas en el punto de fusión del hielo tienen un valor de resistencia típico entre 0,2 Ω y 0,25 Ω .

El los hilos de platino de todos los termómetros se obtienen por "estiramiento firme", como es algo difícil de manipular en estas condiciones, se le realiza un recocido una vez terminada la resistencia de platino. Los elementos sensibles de todos los TRPP tienen cuatro hilos. El bobinado de la resistencia usualmente es bifilar, pero ocasionalmente se utilizan otras configuraciones de baja inductancia. Una baja inductancia es siempre una ventaja, particularmente importante si el termómetro se usa en circuitos de corriente alterna (AC).

Las cubiertas de vidrio proporcionan un sello hermético a los hilos conductores de platino. Externamente los hilos conductores del platino son unidos con una soldadura suave con hilos conductores de cobre que son mecánicamente asegurados al cabezal. Para mediciones satisfactorias en

corriente continua (DC), los hilos conductores de cobre externos pueden estar hechos de material disponible comercialmente.

2.7 FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS [7]

La matemática asociada con la calibración de termómetros de resistencia de platino TRP y medición de temperatura empleando la EIT-90 es relativamente simple y no necesita de cálculos iterativos.

La ecuación mostrada en el texto de la EIT-90 describe la razón de resistencias W para T_{90} o t_{90} donde:

$$W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273,16 K) \quad (2.3a)$$

$$W(t_{90}) = R(t_{90})/R(0,01 ^\circ C) \quad (2.3b)$$

El denominador en la ecuación (2.3) es la resistencia de referencia, esto es, la resistencia del termómetro a la temperatura de referencia, es la resistencia en el punto triple del agua y no en el punto de fusión del hielo.

La relación entre la razón de resistencia (W) y la temperatura (T_{90}) para un termómetro bajo calibración es determinada en relación de su desviación de la correspondiente relación de dos termómetros de referencia, uno que cubre el alcance de temperatura de 13,8033 K hasta 273,16 K y el otro en el alcance 0 °C a 961,78 °C. La relaciones del termómetro de

referencia son definidas por dos funciones de referencia de $W_r(T_{90})$ contra T_{90} . La desviación del termómetro calibrado es definida por la función de desviación que cubre los alcances antes mencionados y el número de sub-rangos. Los sub-rangos se han puesto a disposición del requerimiento de los usuarios o tal vez de tener solo termómetros que puedan tener alcances restringidos de temperatura.

La existencia de sub-rangos implica la existencia de una variedad de valores de T_{90} para un valor dado de W para un termómetro dado. Casi para todos los casos, esta variación en T_{90} no excede por mucho la imprecisión intrínseca de un termómetro asociado a la incertidumbre de medición. Se cree que estas diferencias en los sub-rangos no excedan las diferencias entre valores medidos de T_{90} que pueden resultar del uso de dos termómetros empleados para medir una dada temperatura T ya sea en un solo sub-rango de la EIT-90 o en cualquiera de las escalas internacionales anteriores.

$W_r(T_{90})$ es continua en su primera y segunda derivada en todo el alcance desde 13,8 K a 1235 K. La función de desviación de un alcance particular o sub-rango es continuo de las primeras dos derivadas excepto en el caso del alcance de 0 °C a 961,78 °C, en cual la segunda derivada pierde continuidad en 660,323 °C. Sin embargo, prácticamente hablando de la discontinuidad de la segunda derivada a 660,323 °C es tan pequeña

comparada con la incertidumbre de la segunda derivada de $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$ resultante de la incertidumbre de calibración. Algo similar, la primera y la segunda derivada a 0,01 °C son dadas en las ecuaciones (2.4) y (2.5) son iguales a las mostradas en (2.8) dentro de las incertidumbres derivadas de la no-singularidad de la EIT-90. La no-discontinuidad de las dos primeras derivadas es causada por la ecuación (2.11)

Definiciones alternativas provenientes de las ecuaciones (2.6) y (2.7) y de las ecuaciones (2.9) y (2.10) permiten que la temperatura pueda ser obtenida de una resistencia medida o la resistencia obtenida de una temperatura dada en forma directa, esto es, sin iteración.

2.7.1 ALCANCE DE TEMPERATURA DE 13,8033 K A 273,16 K

De 13,8033 K a 273,16 K se emplea la siguiente función de desviación:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + \sum_{i=1}^m c_i [\ln W(T_{90})]^{i+n} \quad (2.4)$$

o

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1] \ln W(T_{90}) \quad (2.5)$$

La ecuación (2.4) es empleada en los siguientes sub-rangos:

13,8033 K a 273,16 K : $m = 5$, $n = 2$;

24,5561 K a 273,16 K : $m = 3$, $n = 0$;

54,3584 K a 273,16 K : $m = 1$, $n = 1$.

La ecuación (3.5) es empleada de 83,8058 K a 273,16 K.

En el alcance de temperatura de 13,8033 K a 273,16 K la función de referencia $W_r(T_{90})$ es definida por las siguientes ecuaciones:

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left[\frac{\ln(T_{90}/273,16 K) + 1,5}{1,5} \right]^i \quad (2.6)$$

o

$$T_{90}/273,16 K = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left[\frac{W_r(T_{90})^{1/6-0,65}}{0,35} \right]^i \quad (2.7)$$

Los coeficientes A_0 , A_i y B_0 , B_i se indican en la tabla 4 del texto de la EIT-90. Las ecuaciones (2.6) y (2.7) representan la misma relación entre $\pm 0,1$ mK.

2.7.2 ALCANCE DE TEMPERATURA DE 0 °C A 961,78 °C

De 0 °C a 961,78 °C se emplea la siguiente función de desviación:

$$\begin{aligned}
W(T_{90}) - W_r(T_{90}) &= a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 \\
&+ d[W(T_{90}) - W(660,323 \text{ } ^\circ\text{C})]^2 \\
(2.8)
\end{aligned}$$

donde $d = 0$ para $W(T_{90}) < W(660,323 \text{ } ^\circ\text{C})$. El número de términos en el lado derecho de la ecuación (2.8) depende del sub-rango particular como sigue a continuación, con a , b , c calculados con $d = 0$:

0 °C a 961,78 °C : todos los términos son de (tabla 3.1) [7]

0 °C a 660,323 °C : $d = 0$

0 °C a 419,527 °C : $d = c = 0$

0 °C a 231,928 °C : $d = c = 0$

0 °C a 156,5985 °C : $d = c = b = 0$

0 °C a 29,7646 °C : $d = c = b = 0$

En el alcance de temperatura de 0 °C a 961,78 °C la función de referencia $W_r(T_{90})$ es definida por las siguientes ecuaciones:

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left[\frac{T_{90}/K - 754,15}{481} \right]^i \quad (2.9)$$

o

$$T_{90}/K - 273,15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left[\frac{W_r(T_{90}) - 2,64}{1,64} \right]^i \quad (2.10)$$

Los coeficientes C_0 , C_i y D_0 , D_i se indican en la tabla 4 del texto de la EIT-90. Las ecuaciones (2.9) y (2.10) representan la misma relación entre $\pm 0,08$ mK de 0 °C a 660,3 °C y dentro de $\pm 0,13$ mK de 660,3 °C a 961,8 °C.

Las ecuaciones (2.6) y (2.7) coinciden con las ecuaciones (2.9) y (2.10) desde -10 °C a 10 °C a dentro de $\pm 0,1$ mK. Estas prácticamente indistinguibles de 0 °C a 0,01 °C.

2.7.3 ALCANCE DE TEMPERATURA DE -38,8344 °C A 29,7646 °C

De -38,8344 °C a 29,7646 °C se emplea la siguiente función de desviación:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 \quad (2.11)$$

$W_r(T_{90})$ es dada directamente también por la ecuación (2.6) o la ecuación (2.9) dependiendo del valor de T_{90} . Para este alcance las diferencias entre las ecuaciones (2.6) y (2.7) debajo 0 °C, y entre (2.9) y (2.10) por encima de 0 °C son menores que 0,06 mK.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 INSTRUMENTOS Y EQUIPOS DE MEDICIÓN

Los instrumentos y equipos que forman el sistema de medición se detallan a continuación:

Sistema de Alimentación Ininterrumpida, también conocida como UPS (del inglés Uninterruptible Power Supply), dispositivo que gracias a sus baterías u otro tipo de sistema de almacenamiento de energía, puede proporcionar energía eléctrica por un tiempo limitado durante una falla en el sistema de alimentación a todos los equipos que se encuentran conectados.

Adaptador para TRP Guildline® modelo: 99301

Nano-volt-micro-ohmímetro Agilent® modelo: 34420 de 7½ dígitos

Software IntuilinkExcel del mismo fabricante del Nano-volt-micro-ohmímetro

Multímetro Fluke® modelo: 8808 de 5½ dígitos

Resistor patrón Guildline® de 100 Ω

Conmutador de TRP

Celda del Punto Triple del Agua Isotech® modelo B11-65-270

Sistema de Mantenimiento del punto triple de agua

Celda de punto fijo del Estaño Isotech® modelo: ITL-M-17669

Horno de 3 zonas Isotech® modelo: 465

Celda de punto fijo del Estaño LT 01 070 pureza (4N+)

Horno para puntos fijos LT 03 030

TRP de 100 Ω SOL43

TRP monitor de 25 Ω LT 02 016

3.2 MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DEL PUNTO TRIPLE DEL AGUA

Una celda de punto triple del agua contiene hielo, agua y vapor de agua, todos de alta pureza y sustancialmente de la composición isotópica del agua del océano.

Las celdas de vidrio selladas para mediciones con termómetros de resistencia de platino de tallo largo por lo general contienen 400 y 500 cm³ de y se colocan en una baño termostático de hielo picado (figura 1) (punto de fusión del hielo o punto cero). Usando este aparato sencillo (sistema para el

mantenimiento del punto triple agua) es posible conseguir una reproducibilidad mejor que 0,1 mK (Furukawa y Bigge (1982)) [8].

3.2.1 PREPARACIÓN DEL PUNTO TRIPLE DEL AGUA EN UNA CELDA SELLADA

Una celda del punto triple del agua de vidrio recién preparada puede tener una temperatura ligeramente más baja (inicialmente del orden de 0,5 mK), véase la figura 2, por lo que la celda se debe preparar al menos un día antes de su uso. Se cree que la razón de esta temperatura inicial ligeramente más baja y su posterior aumento gradual durante uno o dos días hasta alcanzar un valor estable se debe a las tensiones estructurales que se producen cuando el hielo se congela primero; presumiblemente las capas se alivian con el tiempo como los recocidos de hielo. La cantidad en la que la temperatura inicial es demasiado baja y la tasa de aumento a una temperatura constante es, en cierta medida dependiente de la técnica de preparación de la celda (Berry 1959) [9].

Aunque el efecto de la temperatura del punto triple es insignificante, un rastro de aire permanece siempre en el punto triple de la mayor parte sellada de células de agua. Cuando una celda a temperatura ambiente se invierte suavemente desde un extremo al otro y un "clic" agudo se produce a

través de la acción de martillo del agua, la cantidad de gas en la celda tendrá una influencia insignificante sobre la temperatura del punto triple.

3.2.2 MÉTODO DE REFRIGERACIÓN PARA FORMAR LA CAPA DE HIELO

Una celda de punto triple de vidrio (figura 1) antes de su uso, primero se limpia y seca bien a fondo el pozo termométrico, a continuación, se pre-enfría la celda (a alrededor de 0 ° C) por inmersión en un baño de hielo durante al menos una hora.

Colocar hielo raspado -tipo nieve- en un frasco Dewar, hasta 10 cm de altura (insertar un sifón y compactar el hielo raspado con un tubo de PVC). En la parte central del frasco Dewar poner el tubo de PVC (con una cubierta de PVC con el fin de evitar que el hielo raspado entre en este tubo) para la celda de agua y añadir más hielo raspado hasta la altura del tubo de PVC, siempre compactando el hielo raspado. Introducir una esponja de poliuretano en la parte inferior del tubo de PVC y colocar sobre la esponja la celda de agua. Colocar una esponja circundante alrededor de la parte superior de la celda para evitar que la celda entre en contacto con las paredes del tubo de PVC. Cubrir el tubo de PVC con una tapa de PVC y dejar la celda en reposo durante al menos 1 hora con el fin de enfriar a aproximadamente 0 ° C.

Triturar bloque de CO₂ (aproximadamente 1 kg) envuelto en un lienzo de lino con ayuda de un martillo hasta conseguir trozos finos -tipo nieve- y colocarlos en una bandeja. El CO₂ tiende a formar pequeños bloques, por lo que es necesario molerlos periódicamente.

Después de que la celda ha sido pre-enfriada en el baño de hielo, esto es necesario para preparar el manto de hielo alrededor del pozo termométrico. El manto de hielo se formará con el dióxido de carbono sólido triturado hasta el nivel de la superficie del agua en la celda, se emplea alcohol (o algún equivalente) para ser añadido junto con el CO₂ para promover la transferencia de calor.

Esto se hace de la siguiente manera:

Se coloca la celda en su soporte de forma vertical, llenar el pozo termométrico con etanol hasta aproximadamente 1 cm de altura. Con ayuda de una cuchara de plástico y un embudo de plástico llenar el pozo con el CO₂ triturado hasta 1 cm de altura aproximadamente. Mantener esta nivel de CO₂ hasta formar una capa de hielo, como la forma de la cabeza de un palillo de fosforo de tamaño regular en el fondo del pozo termométrico. Si se deja crecer mucho esta capa, reducirla girando la celda para evitar que el hielo formado al interior alcance las paredes externas, esto para evitar que se rompa la celda.

Una vez que la cabeza de fósforo se consiguió, añadir CO₂ triturado hasta el nivel de la superficie del agua en la celda y mantener la celda en un movimiento de rotación constante alrededor del eje pozo termométrico. Mantenga la celda ligeramente inclinada en ángulo en relación a la posición vertical (aproximadamente 30°). Esto hará que, con la rotación alrededor del eje del pozo, se forme una capa de hielo en un nivel superior a la del agua líquida de la celda. Esto evitará que se introduzcan posibles impurezas en la interfaz de fusión en el interior en la celda de agua, cuando la celda se retorne a la posición vertical.

Es importante mantener el CO₂ sólido compactado hasta el nivel de la superficie del agua en la celda, hasta que el hielo alrededor del pozo sea de al menos 4 mm de espesor, lo que puede llevarse a cabo golpeando suavemente el exterior de la celda y de vez en cuando adicionando más CO₂. Se permite que el nivel de CO₂ sólido en el pozo esté unos pocos centímetros debajo del nivel del líquido antes de que se vuelva a llenar el pozo, si el manto de hielo se llega a romper: es posible que la temperatura del punto triple no sea la correcta y no se puede realizar si una grieta en la capa de hielo se extiende desde la superficie del pozo hasta el agua en estado líquido circundante.

En el proceso de introducción de CO₂ sólido en el pozo, algunos de estos trozos pueden ser depositados en la parte superior externa de la celda,

haciendo que el agua dentro de la celda se congelé en la parte superior. Esta capa superior de hielo debe fundirse inmediatamente, como cualquier congelación subsiguiente de agua debajo de esta capa puede resultar en una presión suficiente para romper la celda. La fusión puede llevarse a cabo por el calentamiento de su parte superior con las manos, mientras que suavemente se va agitando de un lado a otro con el fin de "limpiar" la región con el agua de la celda.

La congelación inicial del agua dentro de la celda del punto triple se producirá varios grados por debajo del punto triple, como resultado del sobre-enfriamiento. Cuando el agua comienza a congelarse, los cristales con aguja fina (dendritas) de hielo que sobresalen de la pared del pozo en el líquido. Estas dendritas cubren rápidamente el pozo pero pronto se sustituyen por una funda de hielo muy clara de espesor de 4 a 8 mm de alrededor de 10 a 20 minutos. Añadir los trozos finos de CO_2 hasta que se forme una capa uniforme de más de 4 a 8 mm de espesor de hielo.

Un manto que es más grueso en la parte inferior del pozo se puede formar al momento de regresar la celda en el baño de hielo antes de que el CO_2 se haya sublimado por completo o mediante la adición de una pequeña cantidad de CO_2 al pozo. Un manto que es más grueso en la parte inferior del pozo es ventajoso cuando se van calibrar varios termómetros: esto es debido

a que el TRP hace contacto con la base del pozo y por consiguiente se produce una alta tasa de fusión relativa de la parte inferior del manto.

3.2.3 GENERACIÓN DE LA INTERFAZ DE AGUA-HIELO

Cuando el manto de hielo se ha formado de manera uniforme, se debe retirar cualquier remanente de etanol o sublimar el CO₂ en el interior del pozo. Regresar la celda al interior del tubo de PVC que se encuentra en el frasco Dewar del sistema de mantenimiento del punto triple del agua.

Durante el proceso de congelamiento de la celda el vidrio magnifica el tamaño del manto de hielo alrededor del pozo, dando la apariencia que el hielo está muy cerca de las paredes de la celda, para apreciar el tamaño real del manto, se coloca en un vaso precipitado agua a temperatura cercana a 0 °C y se sumerge la celda, de esta forma se podrá observar el espesor real del manto alrededor del pozo termométrico (no se debe invertir nunca la celda).

Después de la formación del manto de hielo, una segunda interfaz de agua-hielo, la cual define la temperatura de interfaz, es formada por la fusión del hielo adyacente a la superficie del pozo termométrico. Esta "fusión interior" se puede realizar insertando una varilla de vidrio a temperatura ambiente en el interior del pozo durante 2 minutos aproximadamente, se

debe evitar que la varilla entre en contacto con el pozo. Una prueba de la existencia de la interfaz de hielo-agua sobre toda la superficie interior del manto es dar a la celda un pequeño impulso de rotación; el manto de hielo debe girar libremente alrededor del eje del pozo termométrico. La “fusión interna” se debe realizar cada vez que se vaya a utilizar la celda, y la prueba de la existencia del manto libre debe llevarse a cabo regularmente durante el transcurso del día o antes de cada medición.

3.2.4 MANTENIMIENTO Y VIDA DEL PUNTO TRIPLE DEL AGUA

La celda en el interior del sistema de mantenimiento, se tiende a formar una capa de hielo sobre la superficie del agua de la celda como resultado de la transferencia de calor a través del vapor del vidrio frío, que es a menudo a 0 °C. Cuando una celda no se altera durante varios días, el hielo se congela completamente a través de la superficie superior y debe ser fundido de nuevo (por ejemplo, por calentamiento con las manos) antes que la celda se rompa. Se debe tener cuidado de no calentar el agua, tanto poco como sea posible a fin de no se funda demasiado del manto.

El manto de hielo puede pegarse al pozo, y se produce repetidas veces, muy poco después de que se funde. Esto probablemente es también debido al enfriamiento a través del vapor, dando como resultado la

congelación de la parte superior de la capa de líquido interior. La presión puede entonces acumularse en esta capa y se pueden observar temperaturas más bajas del orden de 0,1 mK. El manto debe, por supuesto, ser liberado nuevamente insertando de forma temporal una barra de vidrio en el pozo.

Los efectos anteriores se reducen mediante el aislamiento de la celda del baño de hielo. Esto se puede hacer mediante el uso del recipiente de plástico, el tubo de PVC mencionado anteriormente, con separadores de espuma plástica para garantizar que hay un espacio (1 cm aproximadamente) de aire entre la celda y la pared del recipiente de (véase la figura 1). Una celda almacenada de esta manera se puede utilizar para muchos meses con muy poca atención más allá de mantener el baño de hielo.

3.2.5 CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO Y OPERACIÓN

La figura 1 muestra una celda de punto triple del agua inmersa en un baño de hielo. Se coloca una cubierta sobre el baño para reducir la fusión del hielo y evitar que la radiación visible y de infrarrojos penetre en el hielo y llegar a la celda. Un paño de fieltro negro pesado es adecuado para este propósito; el aislamiento térmico más eficaz puede ser proporcionado por

una combinación de papel de aluminio y varios centímetros de espuma plástica.

Cinco centímetros de espuma de polietileno se utiliza como una tapa (más una tapa de madera); cuando no se está utilizando el baño, un drenaje de la parte inferior elimina continuamente toda el hielo fundido. Después el baño se ha rellenado con hielo raspado, una capa de unos pocos milímetros de espesor se derrite gradualmente lejos de las paredes y el espacio de aire producido a continuación, reduce aún más el punto de fusión. Este tipo de contenedor necesita volverse a rellenar con hielo cada dos o tres días. Cualquier contaminación de la superficie en el baño de hielo es retirado por el drenaje de agua como acción de la fusión del hielo que se encuentra en la parte superior. Un baño de hielo de tales características puede permanecer dentro de 1 mK o menos de 0 °C sin precauciones especiales sobre la limpieza, siempre y cuando el hielo esté hecho con agua razonablemente pura (se debe medir la conductividad del agua antes de formar el hielo para el baño de hielo).

Para proporcionar una adecuada transferencia de calor hacia el termómetro, se debe llenar el pozo termométrico con suficiente cantidad de líquido (agua o etanol enfriado a una temperatura cercana a 0 °C), de tal forma que cuando el termómetro esté inmerso en el pozo termométrico alcance el nivel de la superficie del agua libre en la celda.

El termómetro debe ser pre-enfriado previamente al menos durante 5 minutos en un baño de punto de fusión del hielo (baño de hielo) antes de ser insertado en el pozo termométrico de la celda de punto triple del agua, es conveniente colocar un tubo de vidrio en el baño de hielo para mantener libre de impurezas y trozos de hielo que puedan adherirse al termómetro y que pueda contaminar el pozo de la celda del punto triple del agua. La corriente del termómetro debe ser encendida tan pronto como sea posible después de la inmersión del termómetro en la celda para permitir que los efectos de auto-calentamiento se estabilicen. La mayoría de termómetros son estables a una precisión de 0,1 mK después de 5 minutos inmersión, los sensores que tienen mayor tamaño o de menores características térmicas pueden tardar 10 minutos o más para alcanzar el equilibrio.

El efecto de auto-calentamiento (es decir, el efecto de calentamiento Joule por la corriente de medición) debe ser investigado para cada termómetro, datos típicos de este efecto no se encuentran disponibles como resultado de los diferentes cables de los sensores, diferentes diseños de la bobina y diferentes diseños de la funda y acoplamiento térmico.

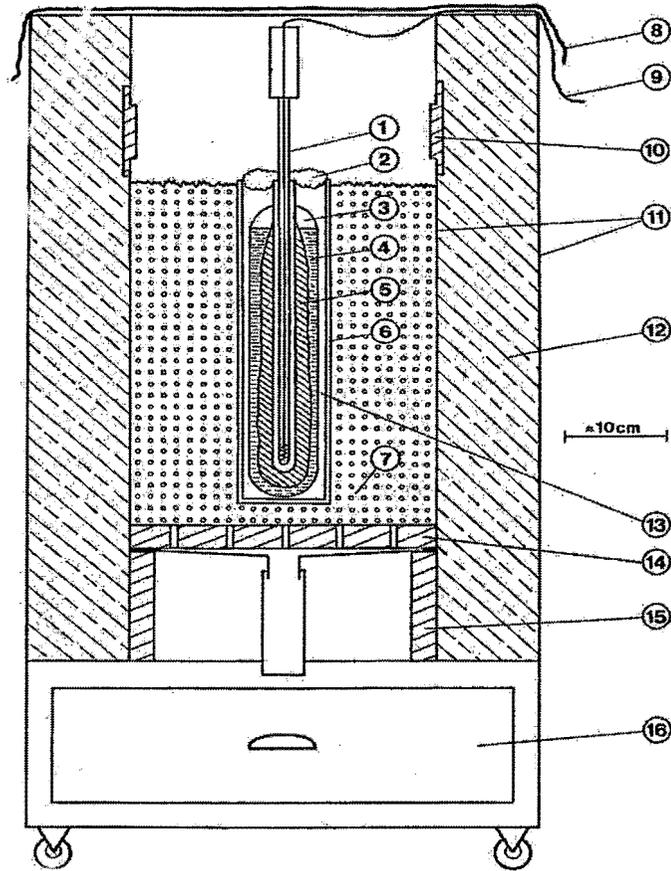


FIGURA 3.1 Punto triple del agua y su sistema de mantenimiento esta es la figura 2.1 de la Información Complementaria para la EIT-90 [7]

- | | |
|--|--------------------------|
| (1) Termómetro de resistencia de platino | (6) Contenedor plástico |
| (2) Tapón de lana de vidrio | (7) Hielo raspado |
| (3) Vapor de agua | (8) Cobertor Oscuro |
| (4) Agua | (9) Cable del termómetro |
| (5) Hielo | |

- | | |
|--|--|
| (10) Ruptura de aislamiento de acero inoxidable de la pared del contenedor | (13) Espacio de aire (del tubo de PVC) |
| (11) Contenedor de acero inoxidable | (14) Sistema de drenaje |
| (12) Aislante de espuma de polietileno | (15) Soportes |
| | (16) Contenedor de agua |

3.3 MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN DEL HIELO

El equilibrio entre el hielo y el agua no requiere que exista una gran cantidad de agua presente, la acción del lavado de la fusión del hielo de la superficie es suficiente para cuando se requieren mediciones alrededor de 1 mK. Sin embargo, en tales casos un baño de punto de fusión del hielo debe contener suficiente agua para proporcionar un adecuado acoplamiento térmico entre la interfaz de agua de hielo y el termómetro.

3.3.1 PREPARACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN DEL HIELO (H₂O)

El hielo se forma mejor en una máquina de hielo que no congela todo el agua durante el proceso de congelación, esto ayuda en la purificación mediante la concentración de impurezas en el líquido no congelado.

Para proporcionar mediciones de alta precisión la maquina se debe suministrar agua destilada a la máquina de hielo. El hielo siempre debe ser trasladado con una cuchara limpia nunca debe ser tocado con las manos.

El método para la preparación de un punto de fusión del hielo de la más alta calidad es el siguiente:

Todos los utensilios, el agitador y el termómetro se lavan cuidadosamente con una solución de detergente suave, después se enjuagan dos o tres veces con agua ordinaria a temperatura ambiente. Un lavado final se debe realizar con agua destilada.

Raspar o picar los bloques de hielo en una máquina hasta conseguir que el hielo tenga la forma nieve o escarcha, con ayuda de una cuchara no metálica retirar el hielo de a pocos e ir agregando agua destilada hasta que el hielo con el agua adquiera un color opaco, inmediatamente después agregar al interior de un frasco Dewar -previamente lavado también con agua destilada-, con ayuda de una baqueta de vidrio mover en forma circular el hielo con agua en el interior del Dewar de tal forma que el hielo se va compactando contra las paredes del Dewar. Repetir el proceso hasta alcanzar la cantidad de hielo y agua suficiente para la medición del termómetro.

La mezcla de agua-hielo debe contener al menos $2/3$ de agua líquida para asegurar el contacto térmico con el sensor a medir. Con ayuda de la baqueta agitar de forma circular hasta que la mezcla sea homogénea, una manera de comprobar la homogeneidad del punto de fusión del hielo es retirar lentamente la baqueta y se debe observar pedacitos de agua-hielo adheridos a la baqueta.

3.3.2 CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO

El termómetro, previamente pre-enfriado, es empujado suavemente en el centro de la mezcla de hielo. La profundidad de inmersión debe ser de aproximadamente 300 mm si es posible. Si hay alguna duda si la inmersión es suficiente, el termómetro debe ser leído por segunda vez en alrededor de 50 mm menos de inmersión para asegurar que la lectura es realmente independiente de la profundidad de inmersión. Sin embargo, el elemento de detección del termómetro no debe ir más allá de la parte inferior del hielo ya que existe una estratificación de temperatura muy pronunciada en el agua por debajo del nivel de hielo.

La temperatura final del termómetro no debe ser tomada hasta que el equilibrio de la temperatura se ha alcanzado, esto se observa cuando la temperatura indicada por el termómetro sea constante por varios minutos. En

un trabajo muy preciso, cuando la inmersión es limitada, se puede colocar un papel aluminio o fieltro de capa negra para evitar que la radiación transmitida por el ambiente afecte la parte del sensor de temperatura.

3.3.3 INCERTIDUMBRE DEL PUNTO DE FUSIÓN DEL HIELO

La contribución a la incertidumbre estándar deriva de la presente realización del punto de fusión del hielo debe ser tomado como un valor constante de 1 mK, independientemente de otras contribuciones a la incertidumbre.

3.4 MÉTODO DE CAPA ÚNICA PARA LA REALIZACIÓN DEL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DE ESTAÑO – Sn

Se inserta la celda del Sn en el horno de 3 zonas y se programa el controlador del horno a 5 °C por encima de la temperatura de fusión del Sn (231,928 °C) y se deja por lo menos 12 h para que el Sn se funda completamente, esto también ayuda a la separación de las impurezas que son transportadas a la parte mediante el proceso de convección que se produce en el interior de la celda.

Para determinar el valor de la temperatura al interior de la celda se precalienta un TRP en el pozo de pre-calentamiento del horno de 3 zonas que servirá como monitor de la temperatura.

Se inserta el TRP pre-calentado en el interior de la celda y se programa el controlador del horno a 5 °C por debajo del punto de solidificación para iniciar la misma, una vez observado la recalescencia, se programa el controlador del horno para a la temperatura de solidificación, para generar la transición de fase se inserta una varilla de vidrio a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) por 3 minutos para generar la fase sólida, una vez calentada ésta se retira y se coloca un nueva fría (al ambiente) incrementando la temperatura hasta 0,1 °C por debajo del punto fijo. Una vez alcanzada la temperatura deseada se retira la varilla y se retorna el PRT monitor a la celda y se registra durante 15 a 30 minutos el comienzo del "Plateau", se precalienta el PRT a calibrar a un valor cercano a la temperatura del punto fijo en el pozo de precalentamiento del horno. Luego se retira el PRT monitor y se introduce el TRP precalentado para la medición de su resistencia en el punto de solidificación del Sn.

3.5 MÉTODO DE DOBLE CAPA PARA LA REALIZACIÓN DEL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DE ESTAÑO – Sn

Se inserta la celda del Sn (LT 01 070) en el horno (LT 03 030) de y se programa el controlador del horno a 5 °C por encima de la temperatura de fusión del Sn (231,928 °C), luego se deja por lo menos 5 h para que el Sn se funda completamente, esto también ayuda a la separación de la impurezas que son transportadas a la parte mediante el proceso de convección que se produce en el interior de la celda.

Para determinar el valor de la temperatura al interior de la celda se precalienta un TRP en el pozo de pre-calentamiento del horno de 3 zonas que servirá como monitor de la temperatura.

Se inserta el TRP pre-calentado en el interior de la celda LT 03 070 y se programa el controlador del horno para la temperatura del punto de solidificación del Sn, luego se retira la celda de Sn LT 03 070 del horno a temperatura ambiente, por el tiempo de 10 min a 20 min aproximadamente, siempre con ayuda del TRP se debe medir la temperatura hasta observar la recalescencia, se debe tener especial cuidado al monitorear la temperatura debido a que el Sn suele presentar un sobre-enfriamiento, de esta forma se genera la capa externa al interior de las paredes de la celda y para generar la segunda capa alrededor del pozo termométrico se inserta una varilla de

vidrio a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) por 1 minutos para generar la fase sólida, una vez calentada ésta se retira y se coloca un nueva fría (al ambiente) incrementando la temperatura hasta 0,1 °C por debajo del punto fijo. Una vez alcanzada la temperatura deseada se retira la varilla y se retorna el TRP monitor a la celda y se registra durante 5 a 10 minutos el comienzo del "Plateau" del punto de solidificación, se precalienta el TRP a calibrar a un valor mayor cercano a la temperatura del punto fijo en el pozo de precalentamiento del horno de tres zonas. Luego se retira el TRP monitor y se introduce el TRP precalentado para la medición de su resistencia en el punto de solidificación del Sn.

3.6 MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA DEL TRP

Se mide la resistencia eléctrica del TRP. Según el tipo de termómetro se usan sucesivamente dos corrientes para extrapolar a corriente cero. Por ejemplo se usan 1 mA y 1,41 mA (ó 1,18 mA) si se trata de un TRP de 100 Ω . Para otros termómetros de resistencia se eligen corrientes eléctricas de manera de mantener el auto calentamiento en el menor valor posible, y hacer despreciable el ruido de medición. Los valores de resistencias medidas son almacenados digitalmente para su análisis posterior.

Se retira el TRP del punto fijo y se apaga el horno para punto fijo LT 03 030, la celda Sn permanece al interior del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Las mediciones se realizan empleando el programa IntuilinkExcel del fabricante Agilent; para el cual debe colocarse una toma de tiempo de cada 10 segundos; se verifica que el nano-volt-micro-ohmímetro tenga seleccionado el filtro analógico + digital activado. Las mediciones se realizan desde la elaboración del punto fijo hasta el término de la calibración en el punto fijo.

Las mediciones se realizan mediante el ciclo siguiente:

TRP monitor - TRP a calibrar - TRP monitor

Esto con el fin de controlar el punto fijo con el termómetro monitor (TRP monitor).

3.6.1 MODELO DE MEDICIÓN

La temperatura t a la que se encuentra la porción sensible del TRP en el Punto Fijo (PF) correspondiente, está dada por:

$$t = t_{90}(PF) + \sum \Delta t_i \quad (3.1)$$

donde:

t_{90} : Temperatura asignada por la EIT-90 para el punto fijo del Sn.

$$\begin{aligned} \sum \Delta t_i = & \Delta t_{\text{Calibración}} + \Delta t_{\text{imp}} + \Delta t_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta t_{\text{PH}} + \Delta t_{\text{rep}} + \Delta t_a \\ & + \Delta t_{\text{plat}} + \Delta t_{\text{Puente}} + \Delta t_{\text{Rp}} + \Delta t_{\text{flu}} + \Delta t_{\text{Pint}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

es la suma de las correcciones que es necesario aplicar a la temperatura EIT-90 para obtener la temperatura en las vecindades de la porción sensible del TRP.

$\Delta t_{\text{calibración}}$ es el valor de la corrección por comparación directa de acuerdo al certificado de calibración.

Δt_{imp} es el valor de la corrección de la temperatura debida a la presencia de impurezas en la celda.

$\Delta t_{\text{H}_2\text{O}}$ es el valor de la corrección de la temperatura debida a la propagación del error en el punto triple del agua.

Δt_{PH} es el valor de la corrección de la temperatura debida a la presión hidrostática en la celda.

Δt_{rep} es la repetibilidad de transiciones de fase del punto de solidificación.

Δt_a es el valor de la corrección de temperatura debida al auto-calentamiento del TRP.

Δt_{plat} es el valor de la corrección de la temperatura debida a la elección de la zona del "Plateau" elegida para la calibración (pendiente del "Plateau").

$\Delta t_{Puenete}$ es el valor de la corrección de la temperatura debida a la exactitud de la indicación provista por el sistema de medición eléctrica (Repetibilidad y Linealidad) [7].

Δt_{Rp} es el valor de la corrección de la temperatura debida a la estabilidad del resistor patrón Rp.

Δt_{flu} es el valor de la corrección de la temperatura debida al flujo de calor a lo largo de la vaina del TRP.

Δt_{Pint} . Como la celda es cerrada asumimos la peor variación en su fabricación el cual es 5 kPa de acuerdo al ítem 2 [10].

3.6.2 INCERTIDUMBRE DEL MODELO DE MEDICIÓN

La incertidumbre en la temperatura a la que se encuentra el TRP está dada por:

$$u^2(t) = u^2(\Delta t_{Calibracin}) + u^2(\Delta t_{imp}) + u^2(\Delta t_{PH}) + u^2(\Delta t_{rep}) + u^2(\Delta t_a) + u^2(\Delta t_{plat}) \\ + u^2(\Delta t_{H_2O}) + u^2(\Delta t_{Rp}) + u^2(\Delta t_{flu}) + u^2(\Delta t_{Pint}) + u^2(\Delta t_{Puenete})$$

donde:

$u(\Delta t_{\text{calibración}})$ es la incertidumbre de la comparación directa de la celda; de acuerdo a su certificado.

$u(\Delta t_{\text{imp}})$ es la incertidumbre asociada a la corrección por presencia de impurezas en el PF, valor que se obtiene del certificado de la celda del punto fijo que se utiliza en la calibración del SPRT/PRT.

$u(\Delta t_{H2O})$ es la propagación de la incertidumbre de medición en el punto triple del agua; es la contribución de la incertidumbre en el punto triple del agua a cada punto fijo; mediante funciones interpoladoras para cada punto fijo (apéndice C descrito en [7]).

$u(\Delta t_{PH})$ es la incertidumbre asociada a la corrección por presión hidrostática; se calcula de acuerdo a lo especificado en el ítem 2.1 [10].

$u(\Delta t_{\text{rep}})$ es la incertidumbre asociada a la repetibilidad de la realización de las transiciones de fase, realizadas para cada punto fijo. (Mínimo 3 veces) (igual a la desviación estándar de dichas realizaciones)

$u(\Delta t_a)$ es la incertidumbre asociada a la corrección por autocalentamiento, se determina de acuerdo a lo establecido en el ítem 8.4 [10].

$u(\Delta t_{\text{plat}})$ es la incertidumbre asociada a la corrección por la elección de la zona del "Plateau" elegida para la calibración (pendiente del "Plateau"), determinada de la curva de la transición de fase.

$u(\Delta t_{P_{\text{puente}}})$ es la incertidumbre asociada a la exactitud del puente de medición de resistencias; obtenida de acuerdo a lo indicado en el ítem 6.4.1. y 6.4.2. de la (Repetibilidad y Linealidad) [7].

$u(\Delta t_{R_p})$ es la incertidumbre asociada a la estabilidad del resistor patrón, se obtiene de la combinación de la deriva a corto plazo del resistor patrón (en plena calibración); con la deriva a largo plazo y de las variaciones debido a la temperatura del medio en donde se encuentra el resistor patrón.

$u(\Delta t_{\text{flu}})$ es la incertidumbre asociada al flujo de calor a lo largo de la vaina del TRP[1].

$u(\Delta t_{P_{\text{int}}})$ es la incertidumbre debido a la variación de la presión interna del gas en la celda, asumiendo la peor variación en la fabricación [10].

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE LOS RESULTADO

4.1 ANÁLISIS DE LAS MEDICIONES EN EL PUNTO TRIPLE DEL AGUA

En la figura 4.1 se muestra la primera medición del TRP en el punto triple del agua con un intervalo de 10 segundos con una resolución de 20 μ K; para determinar el valor de la resistencia en el punto triple del agua la medición se realizó con una corriente de 1 mA y se midió la caída de tensión a través del resistor patrón y del TRP obteniéndose un valor de resistencia corregido, en cada medición se realiza la medición por el efecto de auto-calentamiento con una corriente de 1,4142 mA.

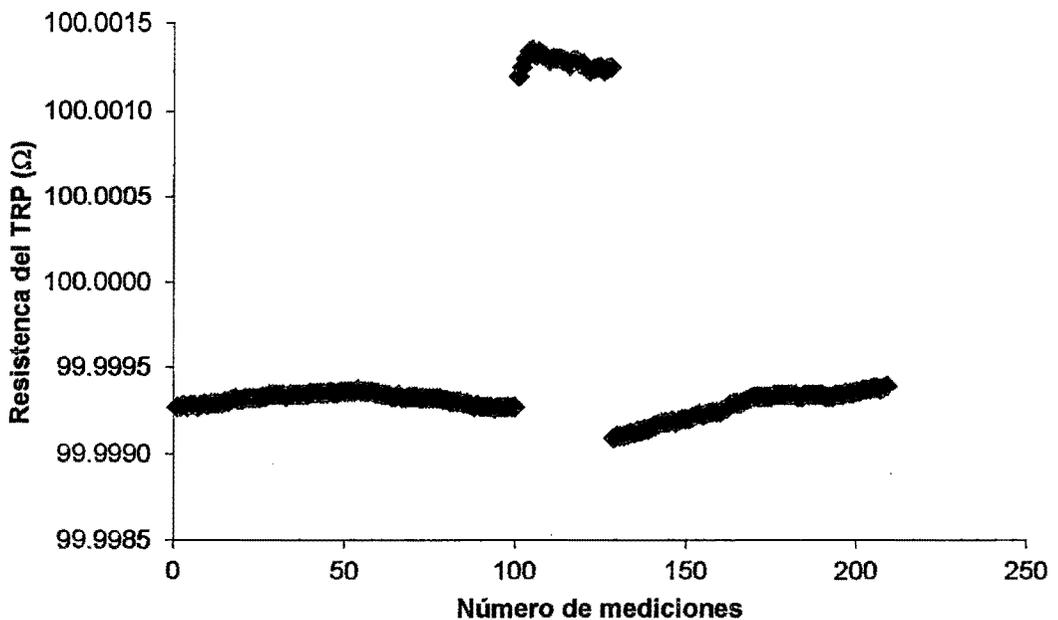


Figura 4.1 Medición de la resistencia del TRP SOL43 en el punto triple del agua (2013-06-21)

En la figura 4.2 se observa un incremento del valor de la resistencia del TRP debido a las posibles tensiones mecánicas en el interior de la bobina del sensor, presenta mayor inestabilidad cuando se mide con una corriente de 1,4142 mA; otra posible causa de esta inestabilidad puede ser debido a presencia de humedad en la vaina metálica del sensor u oxidación de la bobina del sensor.

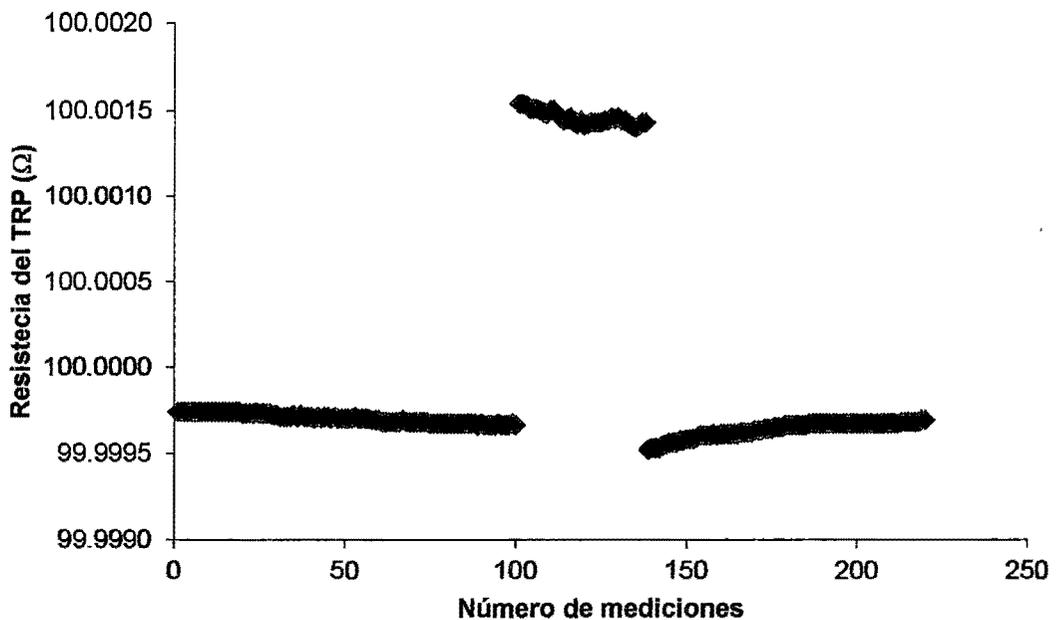


Figura 4.2 Medición de la resistencia del TRP SOL43 en el punto triple del agua (2013-06-24)

Para descartar cualquier tipo de imperfección del TRP se realiza una tercera medición y observar si las mediciones del sensor en el punto triple del agua se encuentran estables. El efecto de auto-calentamiento se realiza en cada medición, no solo como aporte al cálculo de incertidumbre, sino también, para poder extrapolar el valor de la resistencia para una corriente $i = 0$ mA.

En esta última medición en el punto triple del agua, se midió por mayor tiempo el efecto de auto-calentamiento con la finalidad de apreciar su estabilidad temporal.

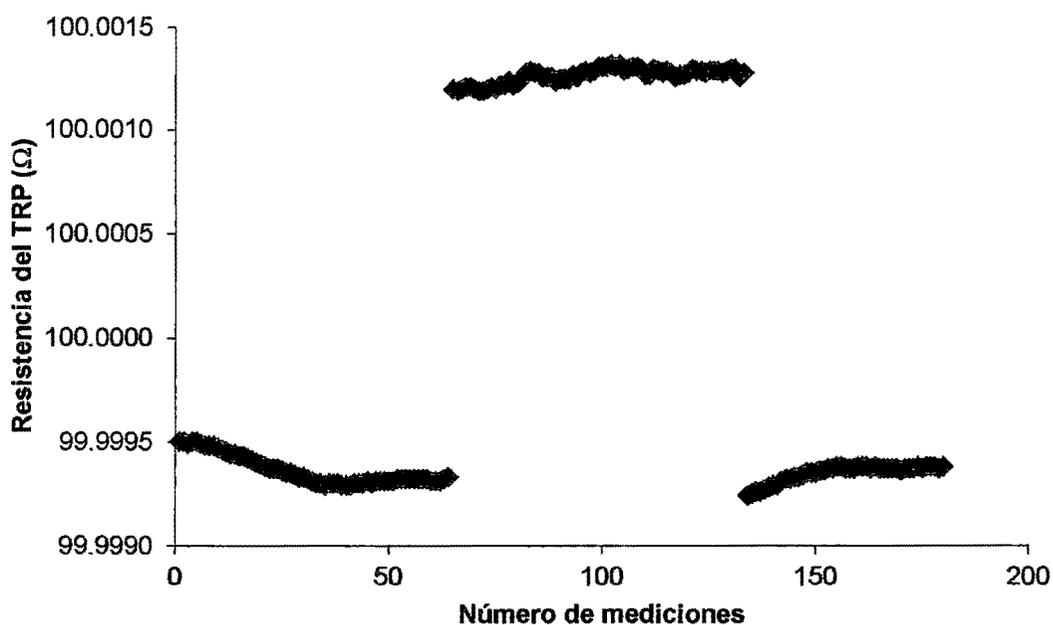


Figura 4.3 Medición de la resistencia del TRP SOL43 en el punto triple del agua (2013-06-26)

En la tabla 4.1 Se muestra el cálculo realizado para corregir el valor del resistor patrón como un cociente entre $R_{TRP}/R_{resistor}$, por efecto de la temperatura del ambiente de calibración y determinar su deriva en el tiempo respecto de su última calibración; también se realiza la corrección de la temperatura de la celda del punto triple del agua, obteniéndose un valor de la

resistencia del TRP en el punto triple $R_{0,01}$ con corriente $i = 1 \text{ mA}$ e $i = 0 \text{ mA}$, la extrapolación en $i = 0 \text{ mA}$ se realiza para eliminar la corrección por auto-calentamiento.

TABLA 4.1

Resultados empleando el modelo medición empleando descrito en 3.6.1

Mediciones del Punte			
Xprom (i=1mA)	X(i=0)	ΔX_{SH}	
0,999987155	0,999967323	-1,98311E-05	
0,999990979	0,999973435	-1,75445E-05	
0,99998811	0,999969363	-1,87477E-05	
Resistor Patrón			
RsCal	100,00075 Ω	100,00075 Ω	100,00075 Ω
Temp. Medio	21,03 $^{\circ}\text{C}$	20,46 $^{\circ}\text{C}$	20,16 $^{\circ}\text{C}$
Temp. Cal.	22,55 $^{\circ}\text{C}$	22,55 $^{\circ}\text{C}$	22,55 $^{\circ}\text{C}$
Coef/ $^{\circ}\text{C}$	2,0 ppm	2,0 ppm	2,0 ppm
Rs	100,00045 Ω	100,00033 Ω	100,00027 Ω
R_{medido}	99,99916 Ω	99,99718 Ω	
	99,99943 Ω	99,99767 Ω	
	99,99908 Ω	99,99721 Ω	
Correcciones de la Celda de Punto Triple			
Variación Isotópica	0,000 mK		
Presión Hidrostática	-0,175 mK		
Impurezas	0,000 mK		
Certificado	0,010 mK		
	i= 1 mA	i= 0 mA	
$R_{0,01}$	99,99910 Ω	99,99711 Ω	
	99,99936 Ω	99,99761 Ω	
	99,99902 Ω	99,99714 Ω	
máx $\Delta R_{0,01}$	0,00035 Ω	0,00050 Ω	
Promedio de $R_{0,01}$	99,99916 Ω	99,99729 Ω	

En la tabla 4.2 se muestra el presupuesto de incertidumbre de la medición de la resistencia $R_{0,01}$ del TRP y su incertidumbre de medición. En ella se detalla el aporte de cada componente de la medición, su coeficiente de sensibilidad y su peso en porcentaje, con ayuda de esta columna se puede observar cual es la componente dominante (la que aporte mayor incertidumbre). En nuestro caso el sistema de medición, es decir, la no linealidad del puente aporta más del 50 % de la incertidumbre estándar.

Tabla 4.2

Presupuesto de incertidumbre de la medición en el punto triple del agua empleando la recomendación del CCT-WG3 [10]

Magnitud	u_i	Coef. Sensibilidad	$c_i u_i$	Peso
Repetibilidad del Puente	5,698E-08	200,00070 Ω	0,0114 m Ω	0,12%
No linealidad del Puente	2,483E-06	100,00035 Ω	0,2483 m Ω	56,68%
Resistor Patrón	0,144 m Ω	0,99997004	0,1439 m Ω	19,04%
Estabilidad del Resistor Patrón	0,1 $^{\circ}\text{C}$	0,20 m $\Omega/^{\circ}\text{C}$	0,0115 m Ω	0,12%
Repetibilidad de Transición de Fase	0,161 m Ω	1	0,1608 m Ω	23,78%
Autocalentamiento	5,38E-08	100,00035 Ω	0,0054 m Ω	0,03%
Corrección por Presión Hidrostática	0,015 mK	0,3988 m Ω/mK	0,0058 m Ω	0,03%
Flujo de Calor	0,014 mK	0,3988 m Ω/mK	0,0057 m Ω	0,03%
Variación Isotópica	0,010 mK	0,3988 m Ω/mK	0,0040 m Ω	0,01%
Corrección por Certificado	0,030 mK	0,3988 m Ω/mK	0,0120 m Ω	0,13%
Impurezas Químicas	0,010 mK	0,3988 m Ω/mK	0,0040 m Ω	0,01%
		$u(R_{0,01})$	0,33 m Ω	100,0%
		con $k=2$	0,66 m Ω	
		$U(R_{0,01})$	1,65 mK	

Tabla 4.3

Valor de la resistencia del TRP como promedio de las 3 mediciones en el punto triple de agua extrapolada a corriente 0 mA y su incertidumbre de calibración.

$R_{0,01}$				Fechas
i=1000,00 μ A	99,99910 Ω	i = 0,00 μ A	99,99711 Ω	2013-06-21
	99,99936 Ω		99,99761 Ω	2013-06-24
	99,99902 Ω		99,99714 Ω	2013-06-25
PROMEDIO	99,99916 Ω	PROMEDIO	99,99729 Ω	
		$R_{0,01} =$	99,99729 Ω	$\pm 0,00066 \Omega$

4.2 ANÁLISIS DE LAS MEDICIONES EN EL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DEL ESTAÑO

En la figura 4.4 se muestra la medición de la resistencia del TRP en el punto de solidificación del estaño empleando el **método de capa única**, obteniendo un valor de la resistencia $R_{Sn} = 187,610 \Omega$ medido con una de corriente extrapolada a 0 mA, y resistencia de 187,617 Ω medido con una corriente de 1,4142 mA, con una incertidumbre de expandida de medición $U_{Sn} = 2,93 \text{ mK}$ con factor de cobertura de $k = 2$, estos valores se encuentran descritos con mayor detalle en la Tabla 4.4.

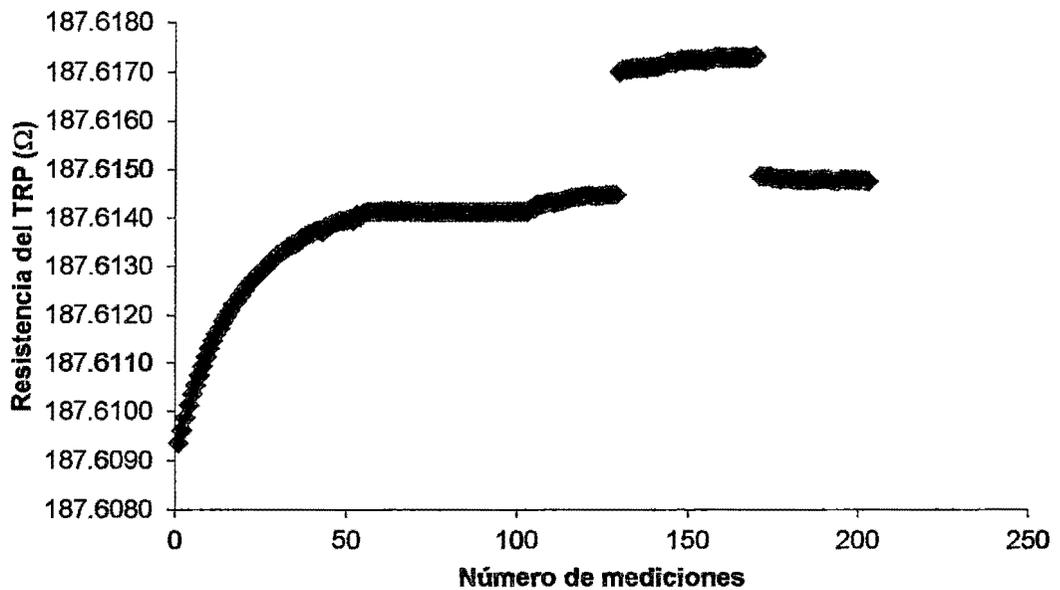


Figura 4.4 Realización del punto de solidificación del Sn empleado el método de capa única.

Tabla 4.4

Cálculo de incertidumbre de la medición de R_{Sn} 1C

Magnitud	u_i	Coef. Sensibilidad	$c_i u_i$	Peso
Repetibilidad del Puente	1,273E-06	200,01099 Ω	0,2545 mΩ	21,97%
No linealidad del Puente	2,662E-06	100,00550 Ω	0,2662 mΩ	24,02%
Resistor Patrón	0,144 mΩ	1,876004072	0,2701 mΩ	24,74%
Estabilidad del Resistor Patrón	0,023 °C	0,38 mΩ/°C	0,0087 mΩ	0,03%
Repetibilidad de Transición de Fase	0,289 mΩ	1,0000	0,2887 mΩ	28,25%
Autocalentamiento	1,43E-07	100,00550 Ω	0,0143 mΩ	0,07%
Corrección por Presión Hidrostática	0,044 mK	0,6965 mΩ/mK	0,0306 mΩ	0,32%
Flujo de Calor	0,000 mK	0,6965 mΩ/mK	0,0000 mΩ	0,00%
Variación Isotópica	0,010 mK	0,6965 mΩ/mK	0,0070 mΩ	0,02%
Impurezas Químicas	0,060 mK	0,6965 mΩ/mK	0,0418 mΩ	0,59%
		$u(R_{0,01}) =$	0,54 mΩ	100,0%
		con $k=2$	1,09 mΩ	
Resistencia en Punto del Estaño =	187,610 Ω $i=0$ mA	$U(R_{Sn})$	2,93 mK	

Tabla 4.5

Cálculo de incertidumbre de la razón de las resistencias W_{Sn} 1C

Resistencia en el Punto del Sn	0,54 mΩ	0,0100003 1/mΩ	0,0054	36,45%
Propagación del Punto Triple	0,33 mΩ	0,0187621 1/mΩ	0,0062	47,29%
Histéresis	0,36 mΩ	0,0100003 1/mΩ	0,0036	16,19%
Oxidación	0,29 mΩ	0,0008211 1/mΩ	0,0002	0,07%
			$u(W_{Sn}) =$	0,0090
			con $k=2$	0,0180
	$W_{Sn} =$	1,876155	$U(W_{Sn}) =$	4,85 mK

1C: Capa única.

De la tabla 4.5 se obtiene la razón de las resistencias W_{Sn} en el punto de solidificación del estaño empleando el método de capa única, obteniendo un valor incertidumbre de expandida de medición $U(W_{Sn}) = 4,85$ mK con factor de cobertura de $k = 2$.

En la figura 4.5 se muestra la medición de la resistencia del TRP en el punto de solidificación del estaño empleando el **método de doble capa**, obteniendo un valor de la resistencia $R_{Sn} = 187,569$ Ω medido con una de corriente extrapolada a 0 mA, y resistencia de 187,588 Ω medido con una corriente de 1,4142 mA, con una incertidumbre de expandida de medición $U_{Sn} = 2,78$ mK con factor de cobertura de $k = 2$, estos valores se encuentran descritos con mayor detalle en la Tabla 4.6.

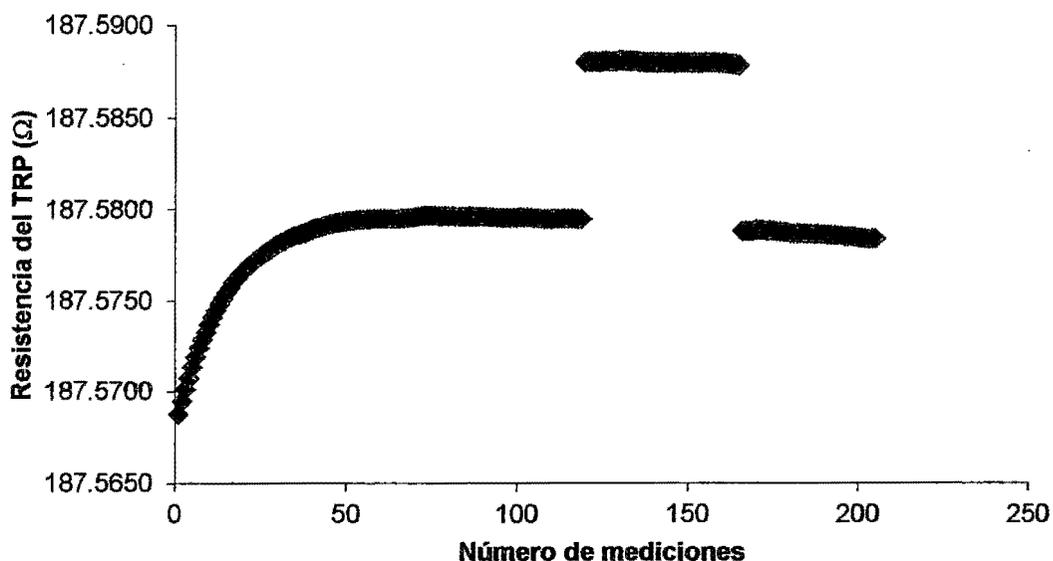


Figura 4.5 Realización del punto de solidificación del Sn empleado el método de doble capa

Tabla 4.6

Cálculo de incertidumbre de la medición de R_{Sn} 2C

Magnitud	u_i	Coef. Sensibilidad	$c_i u_i$	Peso	
Repetibilidad del Puente	9,148E-07	200,00046 Ω	0,1830 mΩ	12,60%	
No linealidad del Puente	2,662E-06	100,00023 Ω	0,2662 mΩ	26,66%	
Resistor Patrón	0,144 mΩ	1,875998375	0,2701 mΩ	27,45%	
Estabilidad del Resistor Patrón	0,046 °C	1,02 mΩ/°C	0,0470 mΩ	0,83%	
Repetibilidad de Transición de Fase	0,289 mΩ	1,0000	0,2887 mΩ	31,36%	
Autocalentamiento	1,43E-07	100,00023 Ω	0,0143 mΩ	0,08%	
Corrección por Presión Hidrostática	0,044 mK	0,6965 mΩ/mK	0,0306 mΩ	0,35%	
Flujo de Calor	0,000 mK	0,6965 mΩ/mK	0,0000 mΩ	0,00%	
Variación Isotópica	0,010 mK	0,6965 mΩ/mK	0,0070 mΩ	0,02%	
Impurezas Químicas	0,060 mK	0,6965 mΩ/mK	0,0418 mΩ	0,66%	
			$u(R_{0,01}) =$	0,52 mΩ	100,0%
			con $k=2$	1,03 mΩ	
Resistencia en Punto del Estaño = 187,569 Ω $i=0$ mA			$U(R_{Sn})$	2,78 mK	

Tabla 4.7

Cálculo de incertidumbre de la razón de las resistencias W_{Sn} 2C

Resistencia en el Punto del Sn	0,52 mΩ	0,0100002 1/mΩ	0,0052	34,79%
Propagación del Punto Triple	0,32 mΩ	0,0187577 1/mΩ	0,0061	47,99%
Histéresis	0,36 mΩ	0,0100003 1/mΩ	0,0036	17,15%
Oxidación	0,29 mΩ	0,0008211 1/mΩ	0,0002	0,07%
			$u(W_{Sn}) =$	0,0087
			con $k=2$	0,0175
	$W_{Sn} =$	1,875731	$U(W_{Sn}) =$	4,71 mK

2C: Doble capa.

De la tabla 4.7 se obtiene la razón de las resistencias W_{Sn} en el punto de solidificación del estaño empleando el método de capa única, obteniendo un valor incertidumbre de expandida de medición $U(W_{Sn}) = 4,71$ mK con factor de cobertura de $k = 2$.

En la Figura 4.6 se muestra la diferencia de temperatura de 0,1 mK de la realización del punto de solidificación del Sn empleando los métodos de capa única y doble capa, empleando el método de doble capa la temperatura es menor debido que al momento de realizar la capa alrededor del pozo termométrico se le sigue extrayendo energía al sistema.

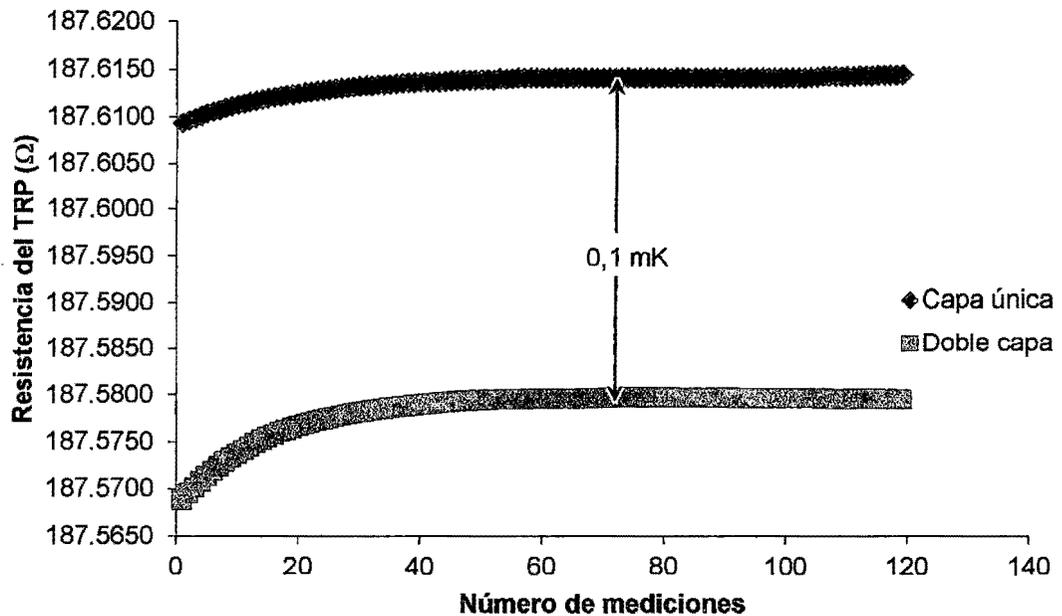


Figura. 4.6 Comparación de los “plateaus” realizados con ambos métodos para la realización del punto de solidificación del Sn

De los resultados obtenidos en las figuras 4.4 y 4.5 se puede apreciar que la realización de la solidificación del estaño empleando el método de capa única tiene una mayor duración de la transición de fase “plateau” que el realizado empleando el método de doble capa, sin embargo, la estabilidad de la realización del punto de solidificación es mejor empleando el método de doble capa, obteniéndose una incertidumbre de medición ligeramente menor; ahora bien si comparamos estos resultados de incertidumbre de medición ($\cong 5$ mK) con los que se podrían obtener de una calibración por comparación en

medios termostáticos empleando líquidos agitados ($\cong 30$ mK) [12], esto se debe porque los TRP de tipo industrial por su corta longitud no pueden ser calibrados en puntos fijos patrones, salvo que la calibración se realice en el punto de fusión del hielo en el cual se puede obtener una incertidumbre del orden (12 mK) [12], comparado con la calibración que se realizó en el punto triple del agua ($\cong 1,7$ mK).

De las mediciones realizadas con ambos métodos encontramos que el valor del punto de solidificación del Sn es bastante cercano del valor indicado por la norma IEC 60751:2008 [11].

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos, muestra que la realización del punto triple y las mediciones en éste, son coherentes teniendo en cuenta que se está midiendo un termómetro de resistencia de platino de tipo industrial obteniendo una incertidumbre de medición 1,65 mK lo cual es 7 veces mejor de lo que se puede obtener solo midiendo en el punto de fusión del hielo.

De la realización del punto de solidificación del Sn empleando el método de doble capa se obtiene una mejor estabilidad de la transición de fase, que representa una mejor exactitud de medición; también, que la duración de la fase es menor en el tiempo.

De la realización del punto de solidificación del Sn empleando el método de capa única se obtiene una mayor duración en el tiempo de la transición de fase, que representa que se pueden realizar más mediciones de otros termómetros de resistencia de platino, sin embargo, esto conlleva a sacrificar un poco la exactitud de la medición.

Comparados ambos métodos de realización del punto de solidificación del estaño podemos afirmar que aplicando el método de doble capa se puede obtener una mejor exactitud de la medición y que empleando el método de capa única se pueden realizar un mayor número de calibraciones.

5.2 RECOMENDACIONES

Debido a que el punto fijo del Sn está definido como estado de solidificación se puede aplicar estos métodos para la realización de los puntos fijos del Indio y del Zinc que tienen los mismos estados y tener valores de temperatura requeridos por la industria en general.

Queda a criterio de los responsables de los laboratorios de calibración secundarios elegir el método a emplear, si calibrar más TRP y ofrecer una mayor incertidumbre ó calibrar menos con una menor incertidumbre.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] H. Preston-Thomas, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrología*, 27, 3-10, 1990, Springer Verlag

- [2] Xumo Li, Mike Hirst, *New Generation of Fixed Points*, 1997

- [3] K. Yamazawa, J. V. Widiatmo, M. Arai, Thermal Analysis of the Heater-Induced Realization of the Tin Fixed Point, *International Journal of Thermophysics* (2007) 28:1941-1956

- [4] J. V. Widiatmo, M. Sakai, K. Satou, K. Yamazawa, J. Tamba, M. Arai, Study on the Realization of Zinc Point and the Zinc Cell Comparison, *International Journal of Thermophysics* (2011) 32:309-325

- [5] H. E. Sostmann, J. P. Tavener, *Fundamentals of Thermometry, Part II Fixed Points of the ITS-90 and Confidence in the Metal Freezing Points of ITS-90*

- [6] *Isotech Journal of Thermometry* Vol. 3 N° 1, 2nd Quarter, 1992

- [7] H. Preston-Thomas, P. Bloembergen, T. J. Quinn, BIPM, Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990, 1990-1997
- [8] G.T. Furukawa, J.L. Bigge, Reproducibility of some triple points of water cells; *Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry* (American Institute of Physics, New York) 5, 291-297, 1982
- [9] R.J. Berry, The Temperature-Time Dependence of the Triple Point of Water, *Can. J. Phys.* 37, 1230-1248, 1959
- [10] D.R. White, M. Ballico, V. Chimenti, S. Duris, E. Felipe, A. Ivanova, A. Kartal Dogan, E. Mendez-Lango, C. Mayer, F. Pavese, A. Peruzzi, E. Renaot, S. Rudtsch, K. Yamazawa, Uncertainties in the realization of the SPRT Subranges ITS 90, CCT-WG3 on Uncertainties in Contact Thermometry, CCT/08-19/rev.
- [11] International Standard IEC 60751, Industrial platinum resistance thermometers and platinum temperature sensors, Edition 2.0, 2008-07

- [12] Capacidades de Medición y Calibración registradas por el Laboratorio de temperatura del SNM - Indecopi en la Base de Datos de Comparaciones Claves, http://kcdb.bipm.org/AppendixC/T/PE/T_PE.pdf
- [13] Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM). (JCGM 200:2008). Traducción al español de la 3ª edición del VIM 2008 – Servicio Nacional de Metrología – Indecopi – Perú.
- [14] Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medición, Indecopi – Perú 2ª Edición, 2001
- [16] Norma Técnica Peruana NTP-ISO/IEC 17025 Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración, Indecopi – Perú. 2ª Edición, 2006
- [17] Metrología Abreviada. Traducción de “Metrology – in short” 3ª Edición, Julio 2008, 2ª Edición en español por: Centro Español de Metrología (CEM), Centro Nacional de Metrología de México (CENAM), Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual (Indecopi)

ANEXO

DEFINICIONES

Auto-calentamiento: también conocido como efecto de Joule, es un calentamiento debido al paso de una corriente eléctrica a través de un hilo conductor, en donde parte de la energía cinética de los electrones que fluyen a través de la capa de valencia del hilo conductor se transforma en calor, aumentando la temperatura del mismo.

Calibración: conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones especificadas, la relación existente entre los valores de la magnitud con incertidumbres de medida proporcionados por patrones de medida y las indicaciones correspondientes con las incertidumbres de medida asociadas del instrumento de medida.

Dendrita: es la formación de ramificaciones cristalinas repetitivas que se presenta durante el crecimiento de cristales debido al sobre-enfriamiento de un líquido durante su transición de fase.

Incertidumbre de medida: parámetro no negativo, asociado al resultado de medida que caracteriza la dispersión de valores que pueden ser

razonablemente atribuidos al mensurando, basado en la información utilizada.

Nucleación: es el proceso inicial que ocurre en la formación de un cristal a partir de una solución, de un líquido o un vapor, en el que un pequeño número de iones, átomos o moléculas, se disponen en un patrón característico de un sólido cristalino, formando un sitio o capa sobre el cual se depositan partículas adicionales generando el crecimiento de un cristal.

Plateau: en metrología representa gráficamente el tiempo que dura la transición de fase de un estado a otro.

Recalescencia: es un incremento de la temperatura cuando un metal se solidifica, este cambio de fase produce un incremento en la entropía del sistema y el calor es liberado en forma de calor latente.