

## REALIZACIÓN DEL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DE PLATA CON UNA CELDA DE USO NO CONVENCIONAL

P. Giorgio, M. Santaya  
INTI Física y Metrología  
patg@inti.gob.ar

### INTRODUCCIÓN

La temperatura de cambio de fase de una sustancia pura sirve como referencia para la calibración de termómetros patrones de resistencia de platino con incertidumbres del orden del  $mK$ , y de termopares con incertidumbres de unas pocas décimas de grado. Para realizar dichas transiciones contamos con celdas cuyo esquema se muestra en la Figura 1b. La sustancia pura está contenida en un crisol de grafito, rodeado a su vez por una envoltura de cuarzo. El crisol de grafito posee en el centro un tubo reentrante de grafito, rodeado por un tubo de cuarzo, concéntrico, en el que se introduce el termómetro a calibrar.

Existen dos tipos de celdas comerciales: cerradas y abiertas. Las primeras están selladas de forma tal que la presión en su interior es igual a  $101\,325\text{ Pa}$ , durante la transición de fase, mientras que las abiertas se operan haciendo vacío y luego introduciendo Ar hasta lograr, durante la transición de fase, una presión de  $101\,325\text{ Pa}$ .

En esta ocasión trabajamos con el punto de solidificación de Ag cuya temperatura es de  $961,78\text{ °C}$  a una presión de  $101\,325\text{ Pa}$ .

### OBJETIVO

Este trabajo surge a partir de la necesidad de continuar calibrando termocuplas en puntos fijos por encima de  $660\text{ °C}$ . Dicha capacidad se perdió como consecuencia de la rotura de la celda de Ag cerrada con que contaba el laboratorio. Entonces se implementó un procedimiento de uso no tradicional de la mencionada celda.

### DESCRIPCIÓN

La rotura se produjo en la unión entre el pozo termométrico de cuarzo y la envoltura, también de cuarzo, que rodea al crisol de grafito (Figura 1.a). El crisol de grafito forma una barrera que impide que el aire entre en contacto con la plata en su interior. Sin embargo, a altas temperaturas el grafito se oxida y se vuelve poroso, dejando pasar oxígeno del aire que podría contaminar la plata. Para evitar la oxidación, se hizo ingresar por un orificio superior un flujo constante de Ar y se aprovechó la rotura como desagote (Figura 1.a). Se utilizó Ar comercial de  $99,998\%$  de pureza. Dado que el Ar es aproximadamente

un  $40\%$  más pesado que el aire, se espera que se genere sobre el grafito una atmósfera de Ar que lo proteja de la oxidación.

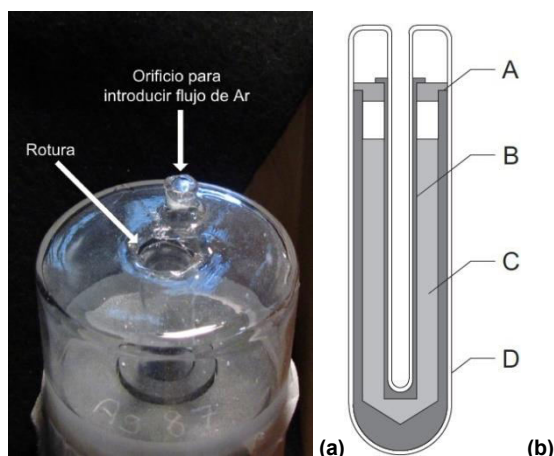


Figura 1.a: Foto de la celda de Ag. Se observa la rotura en la unión entre el pozo termométrico y la envoltura de cuarzo. También se muestra el orificio a través del cual se introdujo el flujo de Ar.

Figura 1.b: Esquema de la celda de Ag cerrada. - A: Crisol y tapa de grafito de alta pureza; B: Tubo reentrante de grafito de alta pureza; C: Ag de 99.9999% de pureza; D: Cubierta de cuarzo sellada.

En la figura 2 se esquematiza el sistema empleado para establecer el flujo de Ar.

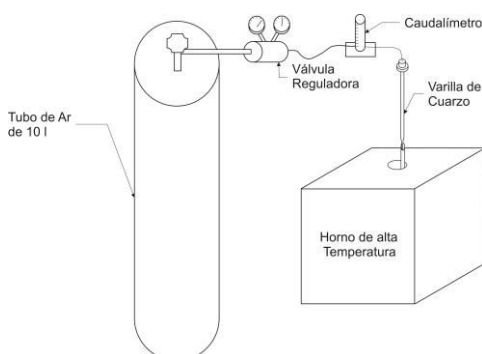


Figura 2. Esquema del sistema de flujo de argón.

Al operar con esta celda, ésta se halla sometida a las variaciones de presión del ambiente. Sin embargo, una variación de presión de  $1\text{ atm} = 101\,325\text{ Pa}$ , representa un corrimiento en la temperatura de solidificación de Ag de  $6\text{ mK}$  [1], y dado que las variaciones típicas de presión ambiente son mucho menores que  $1\text{ atm}$ , su efecto se considera despreciable.

Para realizar la fusión se colocó la celda en un horno cuya temperatura se llevó  $1\text{ °C}$  por

encima de la temperatura de cambio de fase. Cuando el horno alcanzó una temperatura cercana a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  se estableció un flujo de argón de  $0,5\text{ l/min}$  que se mantuvo mientras la temperatura fuera superior a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se realizaron un total de cinco fusiones con esta celda.

Para producir la solidificación, una vez que la plata se había fundido completamente, se enfrió el horno  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de cambio de fase. Cuando el indicador del horno mostró la temperatura de cambio de fase, se sacó la celda al ambiente durante  $5\text{ s}$ , con la intención de generar una interfase exterior. Luego se introdujeron, sucesivamente, dos varillas de cuarzo en el pozo termométrico, ambas a temperatura ambiente, durante  $3\text{ min}$  cada una. Con este procedimiento se buscó generar una interfase interna, próxima al sensor, para que éste adquiera la temperatura de la interfase.

## RESULTADOS

En las Figuras 3 y 4 se observan dos fusiones de Ag, mientras que en la Figura 5 se muestra una curva de solidificación. Se observó una diferencia de entre  $5\text{ mK}$  y  $10\text{ mK}$  entre las temperaturas de solidificación y fusión. La misma diferencia se observó al comparar estos resultados con mediciones previas a la rotura de la celda. Estas diferencias se hallan dentro de los valores de incertidumbre asociados a la medición de temperatura con la celda cerrada ( $U = 13,7\text{ mK}$  con  $k = 2$ ).

Se halló una inversión de la pendiente en las curvas de fusión que podría deberse a la presencia de impurezas que descienden la temperatura de cambio de fase, en la zona más cercana al sensor. También es posible atribuir este comportamiento al flujo de

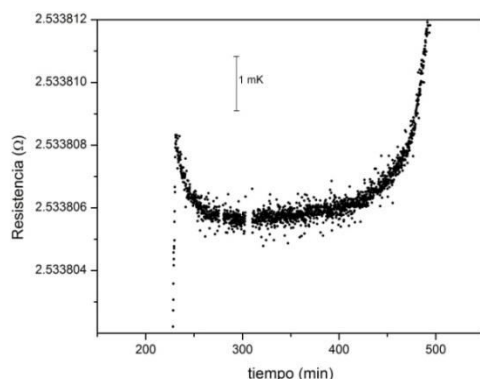


Figura 3. Segunda fusión de Ag operando la celda bajo flujo de Ar.

Ar, que ingresa a la celda a temperatura ambiente. No se encontraron indicios que indiquen que el crisol de grafito se haya

oxidado (observar la nitidez del tallado Ag87 en la Figura 1a).

Los presentados son resultados preliminares y esperamos poder analizarlos a la luz de la comparación de esta celda con otra celda de referencia. A partir de estos resultados se propone investigar como influyen el enfriamiento por flujo de Ar y la distribución de impurezas.

Queremos en este punto agradecer al Dr. Moisés Tischler sus valiosos aportes para la realización del presente trabajo.

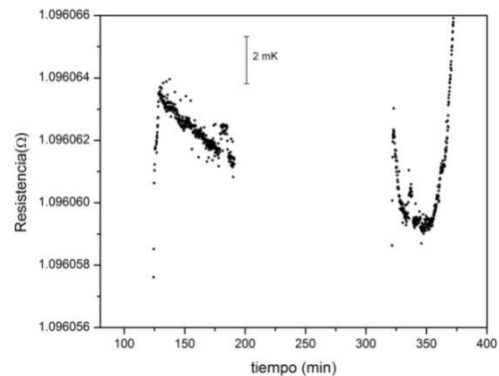


Figura 4. Quinta fusión de Ag bajo flujo de Ar. El valor medio del plateau presenta una diferencia menor a  $1\text{ mK}$  con las mediciones de temperatura anteriores a la rotura.

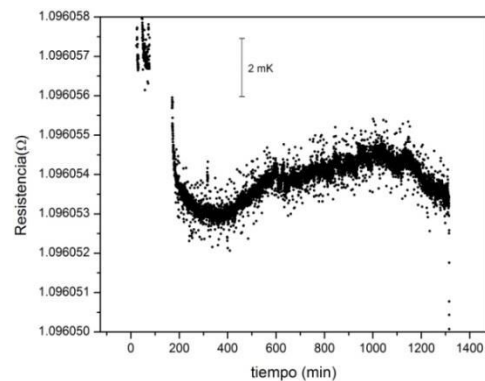


Figura 5. Curva de solidificación de Ag operando la celda bajo flujo de Ar.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Bongiovanni G., Crovini L. & Marcarino P. (1975). Effects of Dissolved Oxygen and Freezing Techniques on the Silver Freezing Point, *Metrologia*, 11, 125-132
2. Burns G.W., Scroger M. G., Strouse G. F., Croarkin M. C. & Guthrie W. F. (1993). *NIST Monograph 175*.
3. Giorgio P, Santaya M. (2014). Realización del Punto de Solidificación de Plata con una Celda de Uso no Convencional. 99º Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina, Tandil, Buenos Aires.
4. Preston-Thomas H. (1990). The international Temperature Scale of 1990, *Metrologia*, 27, 3-10

