



Universidad de Valladolid

ESCUELA DE DOCTORADO
DEPARTAMENTO INGENIERÍA ENERGÉTICA Y
FLUIDOMECÁNICA

TESIS DOCTORAL:
**DESARROLLO DE LA INFRAESTRUCTURA Y DEL
SISTEMA DE MEDIDA PARA LA CALIBRACIÓN DE
TERMOPARES DE METALES NOBLES EN PUNTOS
FIJOS HASTA 1324 °C**

Presentada por Carmen García Izquierdo para optar al grado de
Doctor por la **Universidad de Valladolid**

Dirigida por:
Dr. José Juan Segovia Puras
Dr. Dolores del Campo Maldonado

Valladolid, 2016

A Gonzalo y Alicia

Agradecimientos

Llegado este momento en el que quiero plasmar todos mis agradecimientos de forma escrita, me doy cuenta de lo importante que puede llegar a ser la influencia del entorno en todos nosotros, tanto en nuestra manera de sentir, como en nuestra manera de actuar. En mi caso particular el entorno ha sido fundamental para que este trabajo vea la luz.

Por ello y en primer lugar quiero dar las gracias a Dolores del Campo porque todos los días me enseña cosas nuevas. Desde el punto de vista científico, ha sido, es y será un pilar fundamental en mi crecimiento profesional. Desde el punto de vista humano quiero agradecerle a Dolores el calorcito que siempre encuentro en su corazón y la habilidad que tiene para siempre aportar templanza y serenidad a mis momentos de nerviosismo.

También quiero agradecer a María José Martín por su apoyo, sus consejos, su ayuda, su lucidez, su sencillez, sus conocimientos y por enseñarme a resolver los problemas primero dividiéndolos en partes y después quitando todo lo superfluo.

Gracias también a Vicente Chimenti, por ser el germen que ha creado este equipo estupendo en el que es tan fácil trabajar con optimismo y entusiasmo. Gracias a Teresa, Conchi, Andrés, Gema, Sonia, Elena, Alicia y José Manuel por haber aportado y aportar toda su energía cada día.

También quiero agradecer a José Juan Segovia por ser el nexo de unión con el mundo académico, por sus consejos, por aportarme una visión diferente de la ciencia, por estar siempre cerca y pendiente de mí y por su insistencia en que este trabajo saliese adelante en forma de tesis.

Por último agradecer a mis Padres, a Aurelio y a mis niños, Gonzalo y Alicia, por su alegría, por su tiempo y por su apoyo.

Resumen

El trabajo de investigación que se plasma en esta Tesis Doctoral ha consistido en el desarrollo de la infraestructura y del sistema de medida para la calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos hasta 1324 °C. El objetivo de realizar esta actividad es la de proporcionar a la industria española la posibilidad de disminuir la incertidumbre de calibración de sus termómetros a altas temperaturas. Este hecho contribuye a mejorar en el control de los procesos industriales donde la temperatura juegue un papel importante.

En una primera etapa se define un procedimiento de calibración de termopares de metales nobles y metales puros en puntos fijos hasta 1084,62 °C, prestando especial atención al sistema de medida de las lecturas de los termopares. Este procedimiento establece un cálculo de incertidumbres robusto donde se identifican las principales limitaciones de los termopares a la hora de ser utilizados como termómetros.

A continuación y con el objetivo de optimizar la calibración de termopares en puntos fijos, se realiza un estudio teórico sobre las variaciones de la incertidumbre de la ecuación de interpolación de los termopares al cambiar y/o suprimir diferentes puntos de calibración. Este estudio se completa con datos reales obtenidos de la calibración de 30 termopares, todas ellas realizadas en el CEM.

Por último, se explica toda la infraestructura desarrollada en el CEM para ampliar el rango de calibración de termopares de metales nobles y de metales puros en puntos fijos hasta 1324 °C. Esta infraestructura implica el diseño, construcción y caracterización de un horno capaz de trabajar hasta 1600 °C. Además se han construido de termopares de metales nobles y metales puros con una muy buena homogeneidad, lo que permite realizar medidas de temperatura con unas incertidumbres cercanas a las mínimas posibles para este tipo de termómetros. Por último, se ha puesto en funcionamiento una célula del punto fijo del Co-C.

Todas las actividades expuestas en este trabajo han sido validadas mediante su publicación en revistas científicas, así como con la participación en comparaciones internacionales

Contenido

Capítulo 1.	1
Introducción y Objetivos	1
Capítulo 2.	7
Concepto de Temperatura.....	7
2.1.- Introducción	9
2.1.1. Temperatura en la termodinámica clásica	10
2.1.2. Temperatura en la mecánica estadística	12
2.1.3. La temperatura en la mecánica cuántica.....	14
2.2. El origen de la termometría	15
2.3. Escalas de Temperatura. Unidad de Temperatura	23
2.3.1 La escala normal del hidrógeno.....	24
2.3.2 Escala Internacional de Temperatura de 1927, EIT-27	25
2.3.3. Escala Internacional de Temperatura de 1948.....	26
2.3.4. La Escala Internacional práctica de 1968 (IPTS-68).....	28
Capítulo 3	31
Escala Internacional de Temperatura de 1990.EIT-90	31
3.1 Introducción.....	33
3.2 Los puntos fijos de definición	37
3.2.1 El punto triple del agua.....	42
3.2.2. Los puntos fijos de presión de vapor	44
3.2.3. Temperaturas superiores al punto de solidificación de la plata (961,78 °C): La Ley de Radiación de Planck.	44
3.2.4. Puntos fijos metálicos.....	45
3.2.5. El punto triple del argón.	49
3.2.6. Los puntos triples de los gases criogénicos: argón, oxígeno, neón e hidrógeno.....	51
3.3. Instrumentos de interpolación de la EIT-90	53
3.3.1 El termómetro de resistencia de platino patrón (TRPP).....	53
3.3.2. Termómetros de vapor	56
3.3.3. Termómetros de gas.....	57
3.4. La Escala Provisional de Bajas Temperaturas de 2000	59
Capítulo 4	61
Termopares	61
4.1. Introducción.....	63
4.2. Teoría de la termoelectricidad. Principio de funcionamiento de los termopares	65
4.3. Partes de un termopar	72

4.3.1. Junta de medida	73
4.3.2. Termoelementos	73
4.3.3. Fundas aislantes y fundas protectoras	73
4.3.4. Junta de referencia	74
4.3.5. Cables de extensión o compensación	75
4.4. Tipos de termopares.....	76
4.4.1. Termopares de metales nobles.....	77
4.4.2. Termopares de metales puros	80
4.4.3. Termopares de metales comunes	83
4.4.4. Otros termopares	83
4.5. Fuentes de incertidumbre en la medida de temperatura con termopares.....	85
4.5.1. Efectos térmicos.	85
4.5.2. Errores por falta de homogeneidad de los hilos	90
4.5.3. Errores de aislamiento	92
3.5.6. Otros errores	93
Capítulo 5	95
Procedimiento de calibración de termopares.....	95
5.1 Objetivo	97
5.2. Procedimiento de calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos. 97	
5.2.1. t_x : Determinación de la temperatura del punto fijo.....	98
5.2.2. E_x : Lectura del termopar por el sistema de adquisición de datos:	104
5.2.3. δE_e : Estabilidad de la lectura del termopar.....	109
5.2.4. δE_0 : Realización de la junta fría.	109
5.2.5. δE_h : Falta de homogeneidad del termopar.....	110
5.2.6. δE_{rep} : Repetibilidad del termopar.	111
5.2.7. δE_{mi} Otras causas.....	111
5.3. Evaluación de la incertidumbre asociada a la calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos	112
5.3.1. t_x : Determinación de la incertidumbre asociada a la temperatura del punto fijo.....	113
5.3.2. E_x : Lectura del termopar por el sistema de adquisición de datos	115
5.4. Aplicaciones prácticas del procedimiento	125
5.5. Conclusiones.....	126
Capítulo 6	127
Optimización de la Ecuación de Interpolación.....	127
6.1 Objetivo	129
6.2. Introducción.....	130

6.3. Procedimientos de interpolación	132
6.3.1. Ajuste por mínimos cuadrados.	132
5.3.2 Ajuste por interpolación de Lagrange	144
6.4. Incertidumbre de la función de interpolación.....	156
6.4.1. Ajuste por mínimos cuadrados.	157
6.4.2 Ajuste por interpolación de Lagrange	161
6.5. Conclusiones.....	164
Capítulo 7	165
Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C).....	165
7.1. Objetivo	167
7.2. Introducción.....	168
7.3. Dispositivos experimentales.	170
7.3.1 Célula de Co-C	170
7.3.2. Horno Vertical. Diseño, construcción, caracterización y optimización.	171
7.3.3. Termopares	177
7.4. Asignación de valor de temperatura con termopares. Resultados	184
7.4.1. Medidas con termopares	184
7.4.2. Medidas por comparación a un termómetro de radiación.	187
7. 5. Conclusiones.....	188
Capítulo 8	189
Conclusiones.....	189
8.1. Conclusiones.....	191
Bibliografía.....	193

Capítulo 1.

Introducción y Objetivos

Introducción y Objetivos

La realización de medidas de temperatura cada vez más precisas, así como un control más riguroso de su variación es un factor fundamental tanto en los procesos industriales, como en investigaciones científicas. Avances en el control de las medidas de temperatura dan como resultado una mejor calidad en la elaboración de productos industriales, la realización de técnicas de producción más eficientes desde el punto de vista energético, así como la posibilidad de generar resultados científicos comparables y más fiables.

Muchos procesos industriales se llevan a cabo, inevitablemente, en ambientes hostiles y en condiciones operacionales que raramente favorecen medidas fiables de temperatura. Dificultades de acceso, altos niveles de ruido eléctrico, cambios bruscos de temperatura y un espacio limitado para realizar reparaciones o mantenimiento de los equipos de medida, inciden en contra de la exactitud de las medidas. Estas dificultades se ven incrementadas a medida que la temperatura implicada en el proceso industrial aumenta por encima de 1000 °C. Ambos hechos hacen que los termopares sean los termómetros más ampliamente utilizados en detrimento de los termómetros de resistencia de platino patrón, los cuales no pueden ser sometidos a cambios bruscos de temperaturas y requieren una utilización más cuidadosa. La producción de cerámica y vidrio, las empresas de fabricación y optimización de motores para aviones, procesamiento de elementos químicos así como la producción de energía en centrales nucleares, son claros ejemplos donde la necesidad de medidas de altas temperaturas con incertidumbres relativamente bajas son necesarias y que dichas medidas sean realizadas por termómetros lo suficientemente robustos.

Este trabajo se elabora para responder a esta necesidad y a lo indicado en “*European Roadmap for thermometry*” [1], donde se establece, entre otras, la necesidad de reducir el número de eslabones en la cadena trazabilidad de las medidas realizadas por los usuarios.

El objetivo de la tesis es desarrollar y optimizar la infraestructura y el sistema de medida para la calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos de la EIT-90 hasta 1324 °C.

Introducción y Objetivos

La calibración de termopares en puntos fijos permite tener unas incertidumbres bajas de calibración, lo que favorece el hecho de realizar medidas con menor incertidumbre y por lo tanto tener procesos industriales más controlados. Por otro lado, se reduce el número de eslabones en la cadena de trazabilidad, con respecto a la calibración de dichos termopares por comparación en medios isoterms.

El trabajo se ha estructurado en tres partes.

En una primera etapa ha consistido en la evaluación de la incertidumbre asociada a la lectura de los termopares de metales nobles en los puntos fijos de la EIT-90, Estaño (231,928 °C), Zinc (419,527 °C), Aluminio (660,323 °C), Plata (961,78 °C) y Cobre (1084,62 °C). Las fuerzas electromotrices generadas en un termopar como consecuencia de la diferencia de temperatura entre la junta de referencia y la junta de medida son del orden de los milivoltios en el margen de temperaturas indicado. Esto requiere que los sistemas para medir dichas tensiones sean adaptados a este rango de trabajo y optimizados en el caso de que se quiera detectar y corregir errores sistemáticos, anular el ruido eléctrico y reducir la incertidumbre de lectura lo máximo posible [2].

En una segunda etapa se estudia la incertidumbre de la curva de interpolación generada en la calibración de los termopares en puntos fijos hasta el punto fijo del cobre, 1084,62 °C, para lo que es necesario conocer la incertidumbre de la lectura del termopar en los puntos de calibración, desarrollado en la primera parte del trabajo. Esta segunda actividad implica el desarrollo de una herramienta informática en Excel Basic mediante la cual se realiza el tratamiento de datos de la calibración, el cálculo de la ecuación de interpolación, cálculo de incertidumbres del termopar en los puntos de calibración y cálculo de la incertidumbre de la ecuación de interpolación. Dicho programa se utiliza para determinar la combinación óptima de puntos fijos de calibración de forma que la curva de interpolación describa lo mejor posible el comportamiento real del termopar entre puntos de calibración pero buscando un compromiso entre la incertidumbre de la ecuación de interpolación y número de puntos de calibración. También se analizó la

combinación óptima de puntos fijos de calibración a partir de los datos reales de calibraciones de 30 termopares de metales nobles tipo R y S [3].

Por último y con el objetivo de ampliar el margen de calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos hasta 1324 °C se desarrolla la infraestructura necesaria para realizar la calibración de termopares en el punto fijo del Co-C.

Dicha infraestructura se compone de:

- Diseño, construcción, caracterización y optimización de un nuevo horno.
- Construcción de termopares tipo B y termopares de Pt/Pd
- Asignación de valor de temperatura a la célula del punto fijo de Co-C [4].

Como resultado del desarrollo de los tres puntos mencionados, es posible calibrar termopares de metales nobles en puntos fijos hasta 1324 °C en el Centro Español de Metrología con la asignación de incertidumbre tanto en los puntos de calibración como en la curva de interpolación del termopar. Posibilitando a la industria la realización de medidas trazables de temperatura con incertidumbres bajas. También ha permitido la participación en proyectos europeos dentro del programa EMRP (www.emrponline.eu) y EMPIR (<http://www.euramet.org/research-innovation/empir/>) , como *MetroFission* [5], [6] y [7], *HiTeMs* [2], *Noted* [8], así como la participación en comparaciones internacionales [9] y [10], lo que permite justificar las capacidades de medida declaradas en el BIPM (<http://www.bipm.org/en/about-us/>).

Capítulo 2.

Concepto de Temperatura

Concepto de Temperatura

2.1.- Introducción

El Sistema Internacional de Unidades (SI) [11] está formado por siete unidades básicas, estando cuatro de ellas: masa, longitud, tiempo y temperatura muy íntimamente conectadas a la existencia humana y probablemente percibidas e intuitas por nuestros sentidos desde hace miles de años. Ahora bien, mientras que medidas de las magnitudes masa, longitud y tiempo fueron entendidas y establecidas muy pronto de una manera objetiva, el concepto de temperatura y el intento de establecer un procedimiento para su medida no fue abordado hasta el siglo XVIII. La gran dificultad a la hora de entender el concepto de temperatura proviene de que es una magnitud intensiva sin relación directa con ninguna otra magnitud extensiva. La temperatura, aunque fácilmente percibida por los sentidos, lo es de una manera esquiva y afirmaciones como “este objeto está más caliente, o más frío, que aquel otro” nos puede llevar a conclusiones erróneas. Por ejemplo, si se tocan sucesivamente un pedazo de madera, un trozo de poliespán y una varilla de cobre, todos ellos a la misma temperatura, nuestra sensación térmica será diferente.

Estrechamente ligado al concepto de temperatura y a menudo confundido con él, se encuentra el concepto de calor. Mientras que es fácilmente entendible que algunas sustancias necesitan más calor que otras para calentarse, no es obvio por que sucede esto. No obstante, el sentido común nos permite realizar afirmaciones fundamentales sobre el comportamiento térmico de la materia, que comprenden los principios de la termodinámica.

Concepto de Temperatura

2.1.1. Temperatura en la termodinámica clásica

El principio cero se refiere a lo que sucede a los cuerpos que están en contacto térmico:

“Si dos sistemas están, de forma separada, en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico el primero con el segundo”.

Muy pocos parámetros describen el estado macroscópico de un sistema en equilibrio térmico, siendo uno de ellos la temperatura y es que el equilibrio térmico de dos sistemas implica que ambos sistemas se encuentran en la misma isoterma. La temperatura se puede definir como la magnitud que toma el mismo valor en dos sistemas que están en contacto térmico y a los que se les ha permitido llegar a un equilibrio térmico. Esta definición es la base de la termometría. Ahora bien, mientras que intuitivamente podemos tener una idea de lo que significa contacto térmico y equilibrio térmico, no ocurre lo mismo con el método de asignación de un valor numérico a la magnitud temperatura. Para ello tenemos que recurrir al primer y segundo principio de la termodinámica.

El primer principio de la termodinámica establece *la conservación de la energía, considerando el trabajo realizado sobre el sistema y el intercambio de calor con el entorno*, es decir:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (2.1)$$

donde dU es el incremento infinitesimal de la energía interna en un proceso infinitesimal y δW y δQ son respectivamente el trabajo infinitesimal realizado sobre el sistema y el calor añadido al sistema. A la hora de establecer el sentido del flujo de calor, se acuerda que la transferencia de calor entre dos sistemas se produce del sistema con temperatura superior al sistema con temperatura inferior, esto conlleva a una importante generalización en termodinámica: el flujo de calor siempre es en el mismo sentido, de temperaturas altas a temperaturas bajas. Para cambiar el sentido del flujo de calor se

requiere una contribución externa, lo que nos lleva al segundo principio de la termodinámica, que puede formularse como [12], [13] y [14]:

“Es imposible crear una máquina que, trabajando en un ciclo, produzca el único efecto de transferencia de calor de un sistema frío a otro caliente”

Esta formulación del segundo principio de la termodinámica fue realizada por Clausius. El requerimiento de que la máquina trabaja en un ciclo significa que el sistema tiene exactamente la misma energía al principio y al final del ciclo, lo que se traduce en que la cantidad de calor y trabajo implicados en el ciclo se compensan. Existen otras formulaciones del segundo principio de la termodinámica, por ejemplo la formulada por Kelvin o por Caratheodory, pero orientadas a la ingeniería.

La definición de temperatura, como magnitud física y fundamental en el campo de la termodinámica, está directamente relacionada con los dos principios de la termodinámica ya expuestas. William Thomson (Lord Kelvin) estableció la definición de temperatura termodinámica a mediados del siglo XIX [12], [13] y [14]:

“Un motor térmico reversible trabajando en un ciclo de Carnot entre dos focos a distinta temperatura T_1 y T_2 , la relación de calor absorbido Q_1 a alta temperatura, T_1 y el calor emitido Q_2 a baja temperatura T_2 es proporcional a la relación de las temperaturas de los focos e independiente de la sustancia de trabajo”.

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.2)$$

Concepto de Temperatura

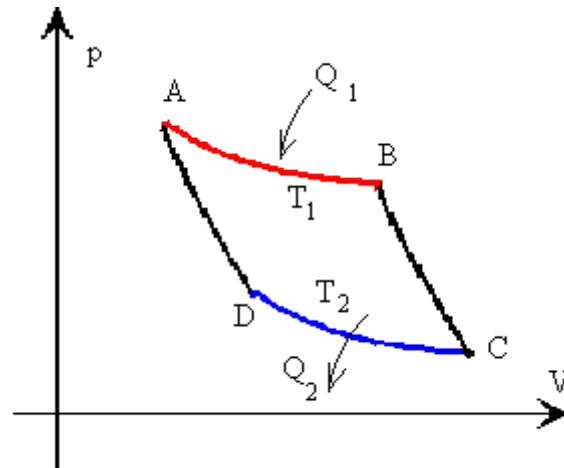


Figura 2.1: Ciclo de Carnot

Por lo tanto la temperatura termodinámica tiene la propiedad de que relaciones de T son definidas en términos de las propiedades de un motor térmico reversible y es independiente de la sustancia de trabajo. La definición de la magnitud temperatura termodinámica será completa al asignar un valor numérico a un punto fijo de temperatura.

2.1.2. Temperatura en la mecánica estadística

En el párrafo anterior hemos considerado la magnitud de temperatura partiendo de la materia como sistema macroscópico y no hemos considerado el comportamiento microscópico de la materia.

Entre los siglos XVII y XIX y paralelamente al desarrollo de la termodinámica clásica, Bernoulli, Krönig, Clausius, Maxwell y Boltzmann desarrollaron la Teoría Cinética Molecular de los Gases para explicar el comportamiento de los mismos y sus propiedades macroscópicas a partir de su composición molecular y de su movimiento. El precursor del modelo cinético molecular de los gases fue Bernoulli, quién postulaba que las moléculas que forman los gases son muy pequeñas y se encuentran separadas unas de otras por distancias mayores al valor de su diámetro, por lo que apenas hay interacción entre ellas. Además planteó que estas moléculas se mueven a altas velocidades y en su trayectoria pueden chocar elásticamente entre sí debido a su

movimiento rápido, errático, y desordenado. Según estas premisas, Maxwell (1859) y Boltzmann (1869) establecieron una expresión para la distribución de energía y de velocidad de un sistema de moléculas en equilibrio térmico, siendo la temperatura una medida de la energía cinética media de todas las moléculas:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.3)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

Los trabajos de Maxwell y Boltzmann dieron un fuerte empujón al conocimiento de las magnitudes termodinámicas. Así, la temperatura se transformó en una magnitud posible de medir tanto en términos macroscópicos, como en términos de distribución de energía de las partículas de un sistema. Desafortunadamente, la teoría cinética de los gases presentaba una gran limitación, y es que solo puede aplicarse a sistemas con partículas sin interacción, es decir gases ideales o gases reales a bajas densidades o altas temperaturas.

En 1902, Gibbs publicó una obra fundamental, "*Elementary Principles of Statistical Mechanics*", en el que desarrolló esquemas que permiten calcular, en principio, un conjunto completo de magnitudes termodinámicas de un sistema dado a partir de las propiedades mecánicas de sus constituyentes microscópicos. Este trabajo supuso un gran avance en el desarrollo de la teoría de colectividades y es el origen de la presentación moderna de la Mecánica Estadística. Es la *Teoría de Colectividades o conjuntos* el marco en el que se desarrolla la Mecánica Estadística propiamente dicha. Dicho enfoque no considera un único sistema físico, sino un conjunto o colectividad de infinitas copias independientes del mismo, sujetas a las mismas restricciones, y aplica las herramientas de la estadística al estudio de la colectividad. Así Gibbs mostró que los valores promedio de las propiedades de un sistema como un todo, podrían deducirse a partir de la distribución de probabilidad de esas propiedades en un momento dado, entre un gran número de sistemas idénticos arbitrarios. A este gran número de sistemas idénticos los llamo colectividad. Gibbs demostró que un sistema en un volumen cerrado

Concepto de Temperatura

y en equilibrio térmico podía representarse por lo que llamo colectividad canónica, en la que la probabilidad $p(\varepsilon)d\varepsilon$ de encontrarlo con una energía entre ε y $\varepsilon+d\varepsilon$ es:

$$p(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \propto \Omega(\varepsilon) \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \cdot d\varepsilon \quad (2.4)$$

donde $\Omega(\varepsilon) \cdot d\varepsilon$ es el número de estados accesibles entre ε y $\varepsilon+d\varepsilon$. El factor $\Omega(\varepsilon)$ aumenta rápidamente en función de ε , mientras que $e^{-\varepsilon/\theta}$ disminuye con una tasa de disminución θ . En la interpretación que la mecánica estadística hace de la termodinámica, el parámetro θ , que caracteriza la distribución, es directamente proporcional a la temperatura T en la forma $\theta = k \cdot T$.

2.1.3. La temperatura en la mecánica cuántica

El desarrollo de las ideas básicas de la Mecánica Cuántica comenzó a principios del siglo pasado, como consecuencia de una serie de descubrimientos y observaciones, que ocurrían a temperaturas bajas y/o altas densidades y que pusieron en evidencia las graves dificultades de la Física Clásica para interpretar las propiedades del átomo y sus partes constituyentes así como las propiedades de la radiación electromagnética y su interacción con la materia. En el intento de buscar una explicación a dichos fenómenos surgió la Mecánica Cuántica, que se ocupa del comportamiento de la materia y la radiación en las escalas atómica y subatómica. De esta forma procura describir y explicar las propiedades de las moléculas, los átomos y sus constituyentes: electrones, protones, neutrones, y otras partículas más esotéricas como los quarks y los gluones.

2.2. El origen de la termometría

Al principio de este capítulo, señalamos como algo extraño que surgieran tan tarde las ideas para intentar explicar el concepto de temperatura. Pero el concepto de temperatura está tan ligado a la termodinámica y a la mecánica estadística que no fue posible un entendimiento profundo del concepto de temperatura hasta que ambas ramas de la física fueron desarrolladas.

Al principio del siglo XVII se conocía muy poco sobre los conceptos de temperatura y calor. Casi todas las ideas se basaban en los escritos médicos del griego Galeno (130-200) DC, cuya termometría clínica estaba basada a su vez en las ideas de Aristóteles. Galeno identificó 8 grados de *temperamentum* basados en las diferentes proporciones de calor, frío, humedad y sequedad que mostraban sus pacientes. Así propuso un patrón de temperatura “neutra” basado en iguales proporciones de agua hirviendo y hielo, pero no hay evidencia de que usara termómetro alguno, y presuntamente el valor de temperatura o *temperamentum* era asignado por la mano de Galeno. No hay información posterior sobre trabajos hechos con este tipo de patrón “neutro”.

Más de un mil años después de Galeno, en 1578, otro médico Hasler de Berna, en su “*De logística médica*” y siguiendo las ideas de Galeno hizo referencia a los grados de calor y a los grados de frío a la hora de elaborar medicinas. Estableció una escala de temperatura en la cual estaban los cuatro grados de calor y los cuatro grados de frío de Galeno con un cero en el medio. Además, Hasler de Berna, estableció una escala en función de la latitud, postulando que los habitantes de la región del ecuador tenían una temperatura de cuatro grados de calor, mientras que los habitantes de las regiones polares tenían una temperatura de cuatro grados de frío. Utilizando esta escala, la fabricación óptima de medicamentos era calculada en función de donde viviera el paciente.

En esta época aún no existía un instrumento al que se pudiera llamar termómetro, designado específicamente para dar indicaciones de temperatura. Aunque, varios instrumentos habían ya sido ideados y construidos para demostrar y estudiar la

Concepto de Temperatura

influencia de la temperatura en otras magnitudes, por ejemplo para demostrar la expansión de un gas con la temperatura.

Los primeros escritos en los que aparece la descripción de un instrumento para medir la temperatura se deben al fisiólogo Santorio de Padua en su publicación "*Comentarios de Galeno*" en 1612. Este profesor de medicina de la Universidad de Padua, introduce el concepto de termómetro clínico, con graduación decimal y con dos puntos fijos, denominados la temperatura de la nieve y la temperatura de la luz de una vela.

Pero en la actualidad, se considera a Galileo como el inventor del termómetro o termoscopio de aire, en 1592 (figura 2.2.), que consiste en un bulbo unido a un capilar fino sumergido en agua. Con el aumento de la temperatura, el aire contenido en el interior del bulbo se expande desplazando el nivel del líquido. El cambio de la altura de la columna de líquido con la temperatura dependía también de la presión atmosférica, por lo que este dispositivo era una mezcla de termómetro y barómetro, denominándose termobaroscopio. Un discípulo de Galileo, Torricelli, fue el primero en establecer una relación entre la presión atmosférica y la altura de una columna de mercurio, inventando así el barómetro

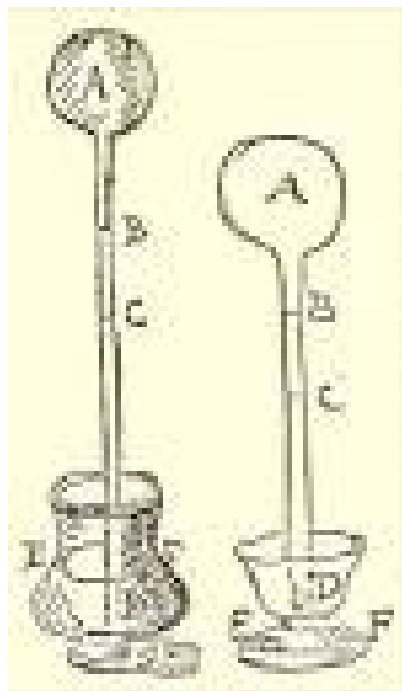


Figura 2.2. Termómetro o termoscopio

Independientemente de quien fue el primero en inventar el termómetro de aire, lo cierto es que en la segunda década del siglo XVII, era un instrumento muy bien conocido y utilizado. Entre las cartas de Galileo, se ha encontrado una de su amigo, Sagredo, datada el 9 de Mayo de 1613, en la cual reclamaba el haber descubierto que el viento del norte es, algunas veces, más frío que el hielo o la nieve y que en invierno, pequeñas cantidades de agua estaban más frías que grandes cantidades de agua. Además, Sagredo describe como ha encontrado diferencias en las temperaturas medidas en distintas partes del cuerpo humano.

A Sagredo se le atribuye el haber sido el primero en utilizar la palabra “grado” en una escala de temperatura, al establecer dos puntos de referencia en el termoscopio de Galileo y dividiendo el intervalo entre dichos puntos en 360 partes en analogía con los 360° de una circunferencia.

El siguiente gran avance consistió en utilizar como medio termométrico, un líquido en vez de aire. En 1632, el físico Jean Rey utilizó agua como líquido termométrico en un termómetro de vidrio abierto por la parte superior. Posteriormente en 1641, Fernando II de Medicis, el gran duque de Toscana, con la ayuda de un esmaltador llamado Mariano, construyó lo que en la actualidad conocemos como termómetro: Un tubo de vidrio cerrado por sus extremos, y por tanto independiente de la presión exterior y lleno de alcohol en cuyo interior se encontraban unas bolas de vidrio con distintos pesos. Al variar la temperatura, variaba la densidad del alcohol, cambiando, por el principio de Arquímedes, el estado de flotación de dichas bolas y por lo tanto, cambiando su altura a lo largo del tubo. También se le atribuye la construcción de un termómetro de vidrio cerrado en sus extremos y con graduaciones marcadas en las paredes del tubo. Las graduaciones de dicho termómetro fueron marcadas a intervalos iguales de fracciones del volumen total del bulbo.



Figura 2.3. Termómetro de Fernando II de Medicis

La fama de estos nuevos instrumentos creció rápidamente, lo que se vio favorecido por la depuración en la técnica de la soplatura del vidrio, que en esos momentos estaba teniendo lugar en el Norte de Italia y la especial habilidad de los sopladores de Florencia permitió a los miembros de la famosa Academia de Cimento dar rienda suelta a sus fantasías en la producción de termómetros con capilares extremadamente largos y en forma de espiral. Este tipo de diseños, confería a los termómetros la suficiente sensibilidad para responder al cambio de temperatura provocado, por ejemplo, por el aire espirado de una persona. Es de destacar la extraordinaria uniformidad con la que dichos sopladores fabricaban las paredes internas de los capilares.



Figura 2.4. Termómetro florentino

En 1657 en la academia de Cimento, se empezaron a desarrollar los primeros intentos de trabajar con mercurio como medio termométrico, pero finalmente llegaron a la conclusión de que los termómetros de mercurio eran menos adecuados que los que contenían alcohol. Esto fue una pena, porque con su gran habilidad al soplar vidrio, probablemente habrían desarrollado termómetros de alta precisión con sesenta años de antelación con respecto a su aparición en las manos de Fahrenheit en 1713.

Nos encontramos en mitad del siglo XVII con termómetros sensibles, pero sin un intento serio de producir una escala universal. En este entorno, en 1661 Sir Robert Southwell, quien posteriormente llegó a ser Presidente de la Royal Society, tras un viaje por Florencia, adquirió un termómetro de alcohol sobre el que Robert Hook, físico inglés y miembro de la Royal Society, realizó una modificación al teñir el alcohol con un colorante rojo y empezó a pensar en la elaboración de una escala.

Hooke publicó su método en "*Micrographia*" en 1664, donde él defendía que termómetros comparables podían ser contruidos sin necesidad de que tuvieran las mismas dimensiones que los florentinos. Ideó un método de construcción de termómetros comparables, basado en el punto de fusión del hielo y con una escala en la que cada intervalo correspondía a una milésima parte del volumen inicial del líquido

Concepto de Temperatura

termométrico. Hay que considerar la total ignorancia que existía en ese momento referente a lo que son puntos fijos, así Hooke encontró dificultades a la hora de determinar lo que era el punto de fusión del hielo. Él ya había observado que la temperatura a la cual la superficie de un volumen de agua empezaba a solidificar era diferente a la cual solidificaba el resto del volumen de agua. Probablemente, Hooke no había considerado que la densidad del agua es máxima a 4 °C, estando el agua contenida en la parte inferior de un baño sin agitar más templada que el agua de la superficie. La escala establecida por Hooke abarcaba un rango de temperatura desde -7 grados, en frío extremo, hasta 13 grados para calores extremos de verano, fue diseminada a varios termómetros mediante su comparación con el termómetro original de Hook, que paso a ser conocido como el patrón del Gresham Collage.

En el espacio de solo 50 años, la termometría avanzó desde la más completa ignorancia hasta el establecimiento de una escala de temperaturas. Ahora bien, aún existía el problema causado por la dependencia de la escala con el líquido termométrico. Esto llevó a René Antoine Frechault de Reaumur en 1739 a señalar que la escala reproducida por un termómetro de alcohol difería de la reproducida por un termómetro de mercurio debido a los diferentes coeficientes de expansión de ambos fluidos.

A principios del siglo XVIII, Daniel Gabriel Fahrenheit construyó un termómetro de mercurio tal y como se conoce hoy en día, sobre el que estableció una escala basada en dos puntos fijos y dividiendo el intervalo entre dichos puntos fijos en un número conveniente de grados. Uno de los puntos fijos utilizados fue la temperatura del cuerpo humano, a la que asignó el valor de 96 grados. El otro punto fijo, fue el punto de solidificación del agua, al que asignó el valor de 32 grados. Utilizando esta escala, publicada en 1724, Fahrenheit fue capaz de medir puntos de ebullición de diferentes líquidos hasta temperaturas de 600 grados.

El gran mérito de Fahrenheit fue ser el primero en producir termómetros estables y escalas reproducibles basadas en dos puntos fijos.

Al mismo tiempo, un científico francés, Guillaume Amontons, desarrollo un termómetro de gas de volumen constante (figura 2.5) con aire como medio termométrico.

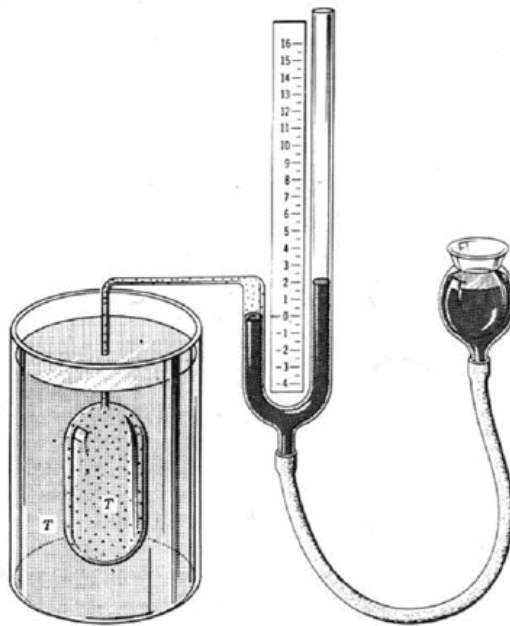


Figura 2.5. Termómetro de gas de volumen constante de Amontons

Amontons encontró que la relación entre el calor más alto en verano y el frío más extremo en invierno es de aproximadamente $6/5$. Posteriormente, dedujo que la temperatura más baja que podría existir era la correspondiente a una presión de gas de cero. Éste tendría que haber sido el primer paso para el entendimiento del concepto de temperatura, ya que siguiendo el razonamiento de Amontons, la temperatura puede ser definida como una simple proporción de las presiones de un gas, y por lo tanto, solo sería necesario un punto fijo para definir la escala. A pesar de los trabajos previos de Boyle y Marriotte, esta sugerencia no fue considerada, probablemente porque el termómetro de gas era un instrumento demasiado incómodo. Por lo que no fue apreciado en ese momento, que una escala basada en el termómetro de gas hubiera tenido un mayor significado físico que la escala definida basada en la idea de Fahrenheit.

La historia de la termometría desde entonces, siguió dos caminos paralelos, el iniciado por Fahrenheit y el iniciado por Amontons. Por una lado tenemos el desarrollo de una escala más práctica, basa en puntos fijos, como las sugeridas por Fahrenheit, Celsius y

Concepto de Temperatura

Reaumur, junto con el desarrollo y mejora de termómetros prácticos y por el otro lado, tenemos el desarrollo del termómetro de gas y de la termodinámica. Un camino condujo a la introducción de los termómetros de resistencia de platino, los trabajos de Callendar, los termopares de platino/rodio y la culminación con la definición de la escala internacional de temperatura de 1927. El otro camino, condujo a los trabajos de Charles, Dalton, Gay-Lussac y Regnault sobre propiedades de gases, llegando a la importante conclusión de que todos los gases tienen aproximadamente el mismo coeficiente de expansión. Lo que hace pensar en un gas como el fluido termométrico perfecto y como consecuencia, que una escala basada en un termómetro de gas y en un punto fijo de temperatura sería independiente del fluido termométrico. Esta suposición de Amontons en 1702 no fue considerada, como se ha mencionado anteriormente, y la termometría de gas pasó a basarse en dos puntos fijos, mediante la ecuación (2.5). Un punto fijo para establecer $p(0)$ y otro para establecer α

$$p(t) = p(0) \cdot [1 + \alpha t] \quad (2.5)$$

Este viaje en paralelo no fue unificado hasta la definición de la unidad de temperatura termodinámica “kelvin” en 1960, cuando finalmente, ésta se definió mediante la asignación de un valor numérico a un único punto fijo.

2.3. Escalas de Temperatura. Unidad de Temperatura

El rápido desarrollo del comercio internacional experimentado a partir de mediados del siglo XIX, combinado con un incremento de la complejidad tecnológica, hizo necesario llegar a algún tipo de acuerdo internacional referente a la uniformidad de los pesos, de las medidas y de sus unidades. Como resultado de dicha necesidad se firmó en París, en el año 1875 el tratado de la Convención del Metro por 17 países (actualmente hay 57 países como estados miembros y 40 países como asociados). Entre los puntos acordados se estableció la creación del Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), donde se deberían depositar los nuevos patrones internacionales del kilogramo y del metro. El establecimiento de patrones internacionales para las unidades de masa y de longitud, hizo esencial la existencia de un acuerdo internacional referente a la medida de temperaturas, ya que el metro se definió como la longitud del prototipo internacional del metro, una barra de platino e iridio, cuando dicho prototipo se encontraba en unas determinadas condiciones de temperatura e incluso se decidió que junto a los prototipos nacionales del metro deberían incluirse una serie de termómetros de mercurio calibrados por el propio BIPM y de una calidad tal que permitieran realizar medidas con una reproducibilidad de la centésima de grado. Con termómetros de dicha calidad se puso de manifiesto la necesidad urgente de establecer una escala de temperatura uniforme frente a la que calibrar dichos termómetros. Esta tarea fue realizada en el BIPM por el físico Suizo, Pierre Eugene Chappuis y puede considerarse el inicio de la termometría moderna. La actividad consistió en relacionar las lecturas de los mejores termómetros de columna de mercurio de esa época (Tonnelot) con termómetros de gas a volumen constante utilizando distintos gases termométricos, H₂, N₂, y CO₂. La combinación del excelente comportamiento de los termómetros Tonnelot con el extremo cuidado con el cual se habían realizado las medidas con el termómetro de gas, dieron como resultado una precisión mejor que 0,01 °C en todo el rango de la comparación.

Sobre la base de estos resultados, el Comité Internacional de Pesas y Medidas, (CIPM) adoptó en 1887 la denominada “Escala normal del hidrógeno”

2.3.1 La escala normal del hidrógeno

La Escala Normal del hidrógeno es una escala lineal basada en el comportamiento de un termómetro de gas de volumen constante, con hidrógeno como fluido termométrico y con dos puntos de referencia o puntos fijos: el de fusión del hielo ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) y el de ebullición del agua ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$), con una precisión de $0,002\text{ }^{\circ}\text{C}$. La elección de esta escala fue ratificada en la primera Conferencia General de pesas y Medidas (CGPM) en 1889.

Al definir la escala fue necesario especificar la presión inicial de llenado del termómetro de gas, debido a que no se habían podido establecer correcciones debidas a la desviación del comportamiento del hidrógeno respecto al de un gas ideal. Por esta razón se trataba de una escala de temperatura “práctica” en vez de una escala termodinámica.

Pierre Eugene Chappuis continuó trabajando en el BIPM con termómetros de gas de presión constante y con los mismos fluidos termométricos, llegando a la conclusión de que los termómetros de gas de volumen constante proporcionaban patrones más prácticos que los termómetros de gas de presión constante. Por otro lado se realizaron los estudios necesarios para ampliar el rango de uso de los termómetros de gas a volumen constante a temperaturas más altas.

Paralelamente, el físico inglés Hugh Longbourne Callendar y Griffiths trabajaban en el desarrollo de un nuevo tipo de termómetro basado en la medida de resistencia de un hilo de platino, logrando fabricar termómetros con una estabilidad aceptable hasta al menos $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, que fueron calibrados en los puntos del hielo, de ebullición del agua y en el punto de ebullición del azufre ($444,7\text{ }^{\circ}\text{C}$) frente a un termómetro de aire a presión constante (1891). La adopción por parte del CIPM de la escala práctica del hidrógeno hizo que Callendar y Griffiths propusieran una comparación entre sus termómetros de resistencia de platino y el termómetro de gas de volumen constante desarrollado por Chappuis. Esta comparación implicó el establecimiento de la escala de volumen constante del hidrógeno hasta el punto de ebullición del azufre ($444,7\text{ }^{\circ}\text{C}$).

2.3.2 Escala Internacional de Temperatura de 1927, EIT-27

En las dos últimas décadas del siglo XIX se produjo un gran desarrollo en el trabajo con termómetros de gas, principalmente a temperaturas superiores a 600 °C. En este contexto, Callendar propuso la adopción de una nueva escala práctica de temperatura basada en un termómetro de resistencia de platino, calibrado en el punto de congelación del hielo y en los puntos de ebullición del agua y del azufre. También propuso que dichos termómetros deberían estar contruidos con un hilo de platino seleccionado y de unas determinadas propiedades en cuanto a su pureza. Esta escala práctica estaría relacionada con la escala ideal de temperatura a través de medidas de temperatura del punto de ebullición del azufre por un termómetro de gas seleccionado. Callendar además presentó una lista de puntos fijos secundarios, cuyo valor de temperatura había sido asignado mediante termometría de gas. Más de 10 años después, el PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) sugirió que la escala termodinámica fuera adoptada como una escala Internacional de Temperatura y que la realización práctica de dicha escala se basase en las ideas de Callendar. Los expertos de la época estaban de acuerdo con la sugerencia del PTB pero la primera guerra mundial interrumpió la posibilidad de llegar a un acuerdo formal.

En 1923 se sugirió una escala basada en termómetros de resistencia de platino para cubrir el rango de -38,81 °C hasta 650 °C, calibrados a 0 °C, 100 °C y el punto de ebullición del azufre y con una ecuación de interpolación cuadrática. Entre 650 °C y 1100 °C la escala estaría definida por termopares tipo S (Pt/Pt10%Rh) calibrados en los puntos de solidificación del zinc, antimonio, plata y oro y utilizando una función de interpolación cúbica. Para temperaturas superiores al punto fijo del oro (1063 °C) el instrumento de interpolación sería un pirómetro óptico con la ecuación de Wien como función de extrapolación para un determinado valor de la constante de radiación c_2 . En 1925 se discutió la sugerencia anterior pero ampliando en rango de trabajo de los termómetros de resistencia de platino hasta -193 °C y la eliminación del punto de solidificación del zinc como punto de calibración de los termopares.

Concepto de Temperatura

El BIPM tenía reservas sobre la adopción de una Escala Internacional de Temperatura debido a que su relación con temperaturas termodinámicas no era aun bien conocida, pero en 1927 la CGPM en su séptima reunión adoptó la escala Internacional de Temperatura de 1927 (EIT-27).

Es muy importante clarificar las razones por las cuales una escala práctica de temperatura fue adoptada y aún hoy continúa en vigor, en detrimento de una escala termodinámica. Sin quitar mérito al trabajo realizado por los termometristas en el campo de la termometría primaria, las medidas termodinámicas de la temperatura son tan difíciles y conllevan tanto tiempo, que hace poco factible que su aplicación se amplíe a todos los centros nacionales de metrología, además la reproducibilidad de los termómetros termodinámicos es inferior a la de los termómetros de resistencia de platino y para la mayoría de las aplicaciones, la facilidad de uso y la reproducibilidad son más importantes que la precisión.

Aunque en 1948 y en 1968, se modificó la escala de 1927, los principios en los que se basaba dicha escala permanecieron inalterados. Es decir, las escalas han consistido en una serie de puntos fijos definidos, junto con determinados instrumentos de interpolación a los que se les asigna unas determinadas ecuaciones de interpolación entre puntos fijos.

2.3.3. Escala Internacional de Temperatura de 1948.

En 1948 tuvo lugar la primera revisión de la EIT-27. En la que el único cambio para temperaturas inferiores a 0 °C fue la supresión de la extrapolación desde el punto triple del oxígeno hasta -190 °C.

En la zona positiva se amplió el rango de temperatura en la que el termopar tipo S era instrumento de interpolación, pasando a ser el límite inferior el punto del antimonio 630,5 °C, en vez de 660 °C.

Además se aumentó el valor de temperatura asignado al punto fijo de la plata, de 960,5 °C a 960,9 °C, para reducir la inconsistencia encontrada en la temperatura de unión del termómetro de resistencia de platino y el termopar tipo S como instrumentos de interpolación. Y por último, la ecuación de Wien fue sustituida por la ecuación de Planck en medidas de termometría de radiación.

En 1948 se decidió retirar el nombre de grados centígrados para la unidad de temperatura y sustituirlo por grados Celsius. Esto se hizo parcialmente para evitar la confusión entre centígrado como unidad de temperatura y centígrado como unidad de la centésima división del ángulo recto. Otra razón para el cambio fue para que todas las escalas de temperatura y todas las unidades de temperatura fueran llamadas por el nombre de los científicos implicados en su origen, Kelvin, Celsius, Fahrenheit. Pero la razón más importante fue que el punto de fusión del hielo fue sustituido por el punto triple del agua que poseía una mejor reproducibilidad, al que se asignó el valor de 0,01 °C (273,16 K). Sin embargo, hasta 1954 esta decisión no fue aprobada de forma oficial en la 10ª Conferencia General de Pesas y Medidas, con lo que durante unos años convivieron dos kelvin diferentes uno basado en el punto triple del agua y el otro definido a partir de la escala centígrada de 1948.

En 1960 se decidió modificar el texto de 1948 para evitar esta incongruencia y se publicó una edición corregida por la 11ª Conferencia General: la Escala Internacional Práctica de Temperatura en la que ya se definía el kelvin como la fracción $1/273,16$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua. Con ello la escala de temperatura dejó de ser una escala centígrada, ya que, adoptando el punto triple del agua como punto fijo primario con la temperatura de 0,01 °C, el intervalo que lo separaba del punto de ebullición del agua ya no era de 100 °C.

En esta modificación otro importante punto fue acordado y es que la unidad se denominó “kelvin” en vez de “grado kelvin” y su notación paso a ser “K” en vez de “°K”.

2.3.4. La Escala Internacional práctica de 1968 (IPTS-68).

La principal modificación que introdujo la escala de 1968 con respecto a la del año 1948 fue en el rango de bajas temperaturas, donde se había trabajado con intensidad desde 1948, llegando a alcanzar importantes avances. Aunque en un principio, la intención era simplemente ampliar el rango de la escala de 1948 a temperaturas más bajas, trabajos adicionales mostraron la necesidad de definir una nueva escala en dicho rango de temperaturas, basada en diferentes conceptos respecto a la de 1948. Esta necesidad proviene de la imposibilidad de no introducir discontinuidades con una simple ampliación de la escala.

La escala de 1968 establece cuatro rangos de temperatura:

- (13,81 273,15) K. La escala se define a partir de seis puntos fijos con una función de referencia.

- (0 630,74) °C. Donde se utiliza la ecuación de Callendar, pero incluyendo los últimos avances hechos en la medidas de las temperaturas de los puntos fijos por termometría de gas.

- (630,74 1064,43) °C. La escala permaneció sin cambios respecto a la de 1948 en este rango de temperaturas, aunque los termometristas de la época ya empezaron a comprobar las limitaciones que los termopares introducían a la hora de medir temperaturas. Estas limitaciones provenían principalmente de la posible falta de homogeneidad de sus hilos.

- $t > 1064,43$ °C. Para temperaturas superiores a la del punto fijo del oro, la temperatura se define en términos de la radiación emitida por un cuerpo negro, descrita por la Ley de Planck.

El establecer una escala de temperatura definiendo diferentes puntos fijos y diferentes instrumentos de interpolación en los distintos rangos, hace inevitable que surgiera el problema de la continuidad de la escala en los límites de cada uno de los rangos. Estos

problemas de continuidad no son especialmente graves si las ecuaciones de interpolación se ajustan suavemente a los valores fijados de temperatura y si la primera y segunda derivada de dicha ecuación de interpolación toma unos valores determinados. En los límites entre rangos, no deberían producirse cambios en las derivadas de las ecuaciones de interpolación implicadas y si estos cambios se producen y son grandes, la medida física de una temperatura en un intervalo que abarca dos rangos daría lugar a valores de temperatura poco fiables y no muy robustos debido a la inconsistencia de la propia escala.

Desafortunadamente en la escala de 1968 se producían este tipo de discontinuidades, siendo especialmente trágica la que ocurría a 630 °C en el punto de unión de los termómetros de resistencia de platino con termopares.

Capítulo 3

Escala Internacional de Temperatura de 1990. ITC-90

3.1 Introducción

La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90) [16] entró en vigor el 1 de enero de 1990 y es la quinta escala adoptada por el CIPM. Dos causas principales fomentaron su adopción. Una fue las diferencias notables entre la anterior Escala Práctica Internacional de 1968 y las determinaciones termodinámicas de la temperatura, puestas de manifiesto en las medidas realizadas en las décadas de los 70 y 80 del siglo pasado. Otra fue la conveniencia de eliminar el termopar tipo S como instrumento de interpolación en la zona de 630 °C a 1064 °C. Su eliminación y posterior sustitución por los termómetros de resistencia de platino patrones de alta temperatura y por la termometría de radiación, permitió mejorar unas 10 veces las incertidumbres de medida en ese rango.

La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ver figura 3.1) fue adoptada por el Comité Internacional de Pesas y Medidas en su sesión de 1989, de acuerdo con la invitación formulada en 1987 por la 18ª Conferencia General de Pesas y Medidas (Resolución 7). Esta Escala reemplazó la Escala Práctica Internacional de Temperatura de 1968 (edición corregida de 1975) y la Escala Provisional de Temperatura de 1978 entre 0,5 K y 30 K.

La unidad básica de la magnitud física 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. Teniendo en cuenta la forma en que se han venido definiendo anteriormente las escalas de temperatura, es práctica corriente la expresión de una temperatura por su diferencia a 273,15 K (punto de fusión del hielo).

Una temperatura termodinámica T , expresada de esta manera, se denomina temperatura Celsius símbolo t , definida por:

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273,15 \quad (3.1)$$

Escala Internacional de Temperatura, EIT-90

La unidad de temperatura Celsius es el grado celsius, símbolo °C, que es, por definición, igual en magnitud al kelvin. La diferencia de temperatura se puede expresar, indistintamente, en kelvin o en grado celsius.

La Escala Internacional de Temperatura de 1990 define a la vez la Temperatura Kelvin Internacional, símbolo T_{90} , y 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:

$$t_{90} / ^\circ\text{C} = T_{90} / \text{K} - 273,15 \quad (3.2)$$

La unidad de la magnitud física T_{90} es el kelvin, símbolo K y la de la magnitud física t_{90} , el grado Celsius, símbolo °C; las mismas unidades que para la temperatura termodinámica T y para la temperatura Celsius t .

La EIT-90 se extiende desde 0,65 K hasta la temperatura más elevada que sea posible medir a partir de la ley de radiación de Planck para una radiación monocromática. Comprende rangos y sub-rangos de temperatura y, en cada uno de ellos, existe una definición de T_{90} . Varios de estos rangos o sub-rangos se solapan y, en los intervalos de solapamiento, coexisten definiciones distintas; estas definiciones son equivalentes y ninguna es preponderante. En las medidas de mayor precisión, pueden aparecer diferencias numéricas perceptibles entre medidas hechas a la misma temperatura pero siguiendo definiciones distintas. Análogamente, con la misma definición, a una temperatura distinta de la de un punto fijo de definición, dos instrumentos de interpolación aceptables (termómetros de resistencia, por ejemplo), pueden dar valores numéricos de T_{90} que difieran de manera perceptible. Prácticamente en todos los casos, estas diferencias son despreciables y representan el umbral compatible con una escala de complejidad razonable [16].

La EIT-90 ha sido concebida de tal manera que, en toda su extensión y para toda temperatura, T_{90} sea numéricamente tan próxima como sea posible a T siguiendo las mejores estimaciones efectuadas en el momento de adopción de la escala. En

comparación con las medidas directas de la temperatura termodinámica, las medidas de T_{90} son más sencillas, precisas y muy reproducibles.

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 del ^3He y del ^4He y la temperatura.

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 calibrado a tres temperaturas realizables experimentalmente, que tienen valores numéricos asignados (puntos fijos de definición) y utilizando fórmulas de interpolación especificadas.

Entre el punto triple del hidrógeno en equilibrio (13,803 3 K) y el punto de solidificación de la plata (961,78 °C), la temperatura T_{90} se define mediante un termómetro de resistencia de platino calibrado en series especificadas de puntos fijos de definición y utilizando fórmulas de interpolación especificadas.

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

Escala Internacional de Temperatura, EIT-90

P.T. : Punto Triple
 P.S. : Punto de Solidificación
 P.F. : Punto de Fusión

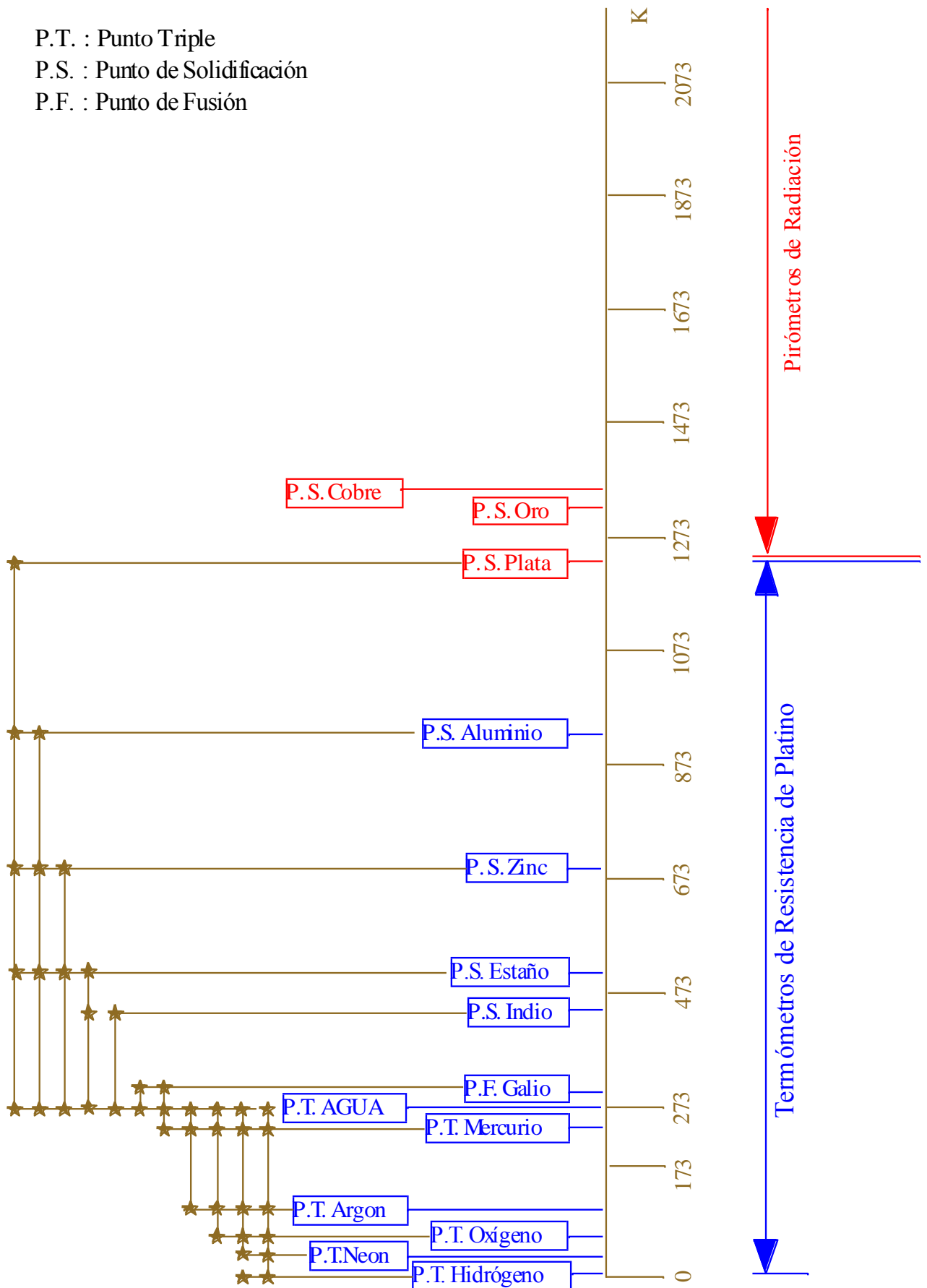


Figura 3.1: Esquema simplificado de la Escala Internacional de Temperatura de 1990

3.2 Los puntos fijos de definición

Los puntos fijos de definición son las temperaturas de referencia de la EIT-90 (ver tabla 3.1). Una temperatura de referencia se obtiene mediante la definición de tantos parámetros como sea necesario para determinar un único estado de una sustancia dependiente de la temperatura. El punto fijo número 2 de la tabla 3.1 y de los puntos fijos 5 al 17, son todas transiciones de fase de las sustancias indicadas: puntos triples hasta el punto triple del agua (273,16 K) y puntos de solidificación o fusión por encima.

La forma más sencilla de representar las transiciones de fase de una sustancia es mediante los diagramas p - T (figura 3.2).

Para la mayoría de las sustancias, las tres líneas que separan sus distintos estados, se unen en un único punto llamado punto triple en el que coexisten los tres estados de la sustancia (sólido, líquido y gas). Este punto queda totalmente definido sin necesidad de determinar la presión. Por el contrario, para poder utilizar como referencia un punto de fusión o de solidificación es necesario precisar el valor de la presión.

La EIT-90, para estos casos, ha tomado como referencia la presión atmosférica normal: 101 325 Pa [16].

El punto triple es el estado donde las fases líquida y sólida están en equilibrio con la fase gaseosa. Representa la unión en un punto de las tres líneas de equilibrio representadas en la figura 3.2: sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor. Todos los gases formados por moléculas simples tienen un único punto triple excepto el helio (^3He y ^4He).

Escala Internacional de Temperatura, EIT-90

Número	Temperatura		Sustancia ¹	Estado ²
	T_{90}/K	$t_{90}/^{\circ}\text{C}$		
1	3 a 5	-270,15 a - 268,15	He	V
2	13,803 3	-259,346 7	e-H ₂	T
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	24,556 1	-248,593 9	Ne	T
6	54,358 4	-218,791 6	O ₂	T
7	83,805 8	-189,344 2	Ar	T
8	234,315 6	-38,834 4	Hg	T
9	273,16	0,01	H ₂ O	T
10	302,914 6	29,764 6	Ga	F
11	429,748 5	156,598 5	In	S
12	505,078	231,928	Sn	S
13	692,677	419,527	Zn	S
14	933,473	660,323	Al	S
15	1 234,93	961,78	Ag	S
16	1 337,33	1 064,18	Au	S
17	1 357,77	1 084,62	Cu	S

Tabla 3.1: Puntos fijos de definición de la EIT-90

¹ - Composición isotópica natural con excepción del ³He.

- e-H₂: Hidrógeno con la composición de equilibrio de las variedades moleculares orto y para.

² - V: presión de vapor de saturación.

- T: punto triple (temperatura de equilibrio entre las fases sólida, líquida y vapor).

- G: termómetro de gas.

- F,S: punto de fusión, punto de solidificación (temperatura de equilibrio, a la presión de 101 325 Pa entre las fases sólido y líquido)

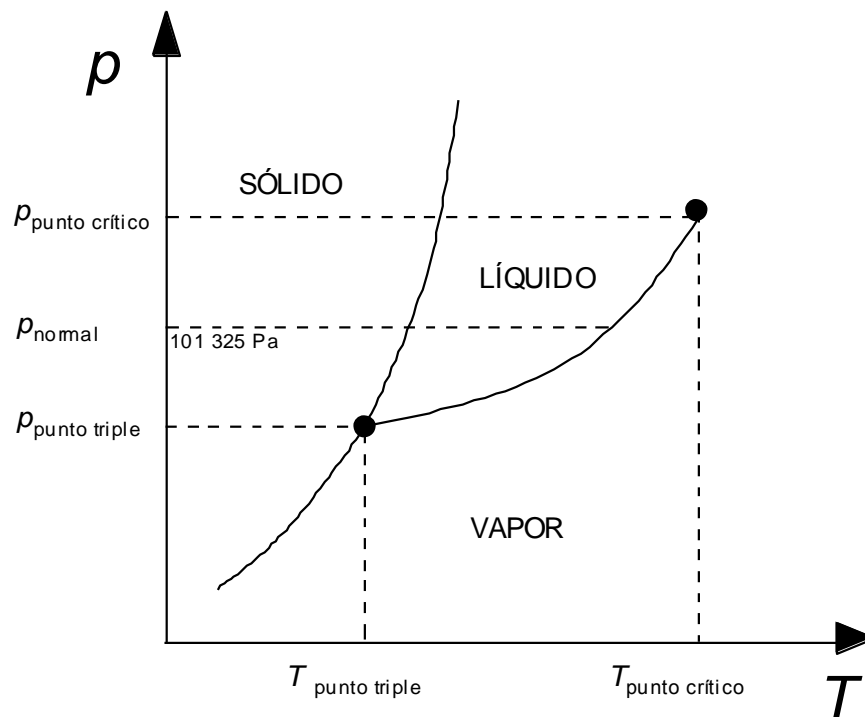


Figura 3.2: Diagrama de fases de una sustancia pura

Suponiendo un ritmo constante de calentamiento o enfriamiento (es decir, un ritmo constante de intercambio de calor) y suponiendo que la capacidad calorífica de la sustancia, en el intervalo de temperatura considerado, es también prácticamente constante, una sustancia pura registrará una solidificación o fusión similares a las que aparecen señaladas como I en la figura 3.3. Mientras que en un experimento llevado a cabo con una muestra de elevada pureza, registrará una solidificación y una fusión como las que se muestran en el gráfico II de la figura 3.3, incluso en ausencia de errores térmicos debidos a la realización experimental. El periodo de tiempo durante el cual un elemento o sustancia realiza un cambio de estado, su temperatura permanece prácticamente estable y este intervalo temporal se denomina meseta. Si el cambio es de líquido a sólido, la meseta será de solidificación y si es de sólido a líquido, de fusión. Si se mantiene el equilibrio de los tres estados de la materia: sólido, líquido y gaseoso, se tendría una meseta del punto triple

En el caso de las “mesetas” de solidificación, el hecho de que la temperatura caiga por debajo de la temperatura del punto fijo es debido al estado metaestable de la fase

Escala Internacional de Temperatura, EIT-90

líquida llamado “sobre-enfriamiento” (figura 3.3), que puede ir desde menos de 0,1 K hasta varios kelvin, dependiendo del tipo de sustancia y de su pureza. Cuando el calor de solidificación consigue formar los primeros núcleos sólidos, la temperatura se recupera bruscamente y alcanza su valor máximo. Durante la meseta de solidificación, la temperatura tiende a decrecer de forma gradual, dependiendo de la pureza de la sustancia y del ritmo de solidificación, hasta que decae bruscamente cuando toda la muestra se ha solidificado. La forma de la meseta se vuelve redondeada respecto al comportamiento ideal, el proceso de solidificación no es exactamente isoterma.

En el caso de la fusión, no hay “sobre-calentamiento”, el inicio de la meseta de fusión en las sustancias impuras (figura 3.3) presenta un aspecto redondeado dependiendo, de nuevo de las impurezas de la muestra. Este proceso tampoco es exactamente isoterma.

Supongamos una muestra real a la que se le permite solidificar o fundir en un contenedor (normalmente de grafito) dentro de un medio isoterma (horno, baño o criostato), las características térmicas del medio contribuirán a mejorar la precisión de la realización del punto fijo, pero esta influencia no es determinante. La materialización de un punto fijo puede llevarse a cabo mediante un intercambio continuo de calor con la muestra, método dinámico (de flujo constante), o usando la técnica calorimétrica, con periodos intermitentes de intercambio de calor seguidos de una vuelta al equilibrio de forma adiabática.

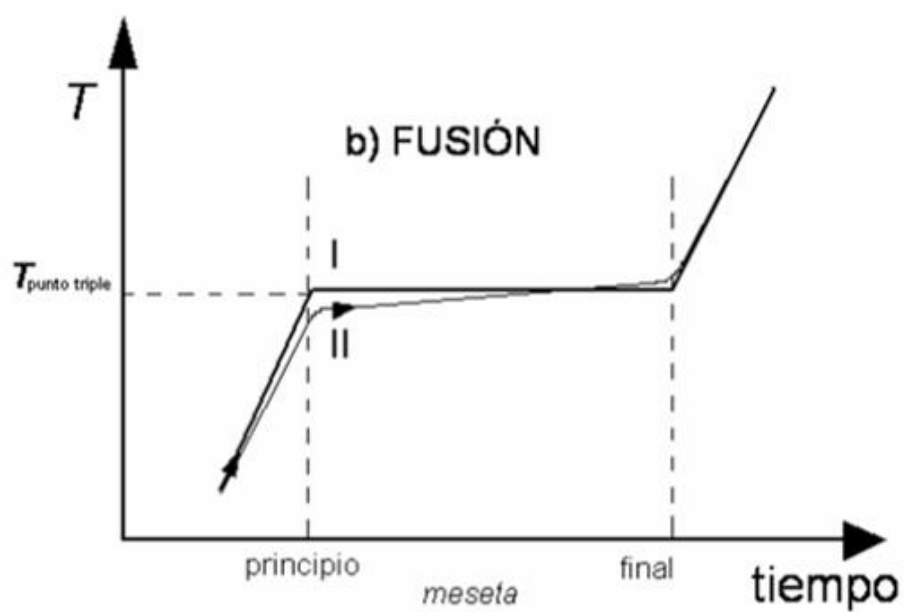
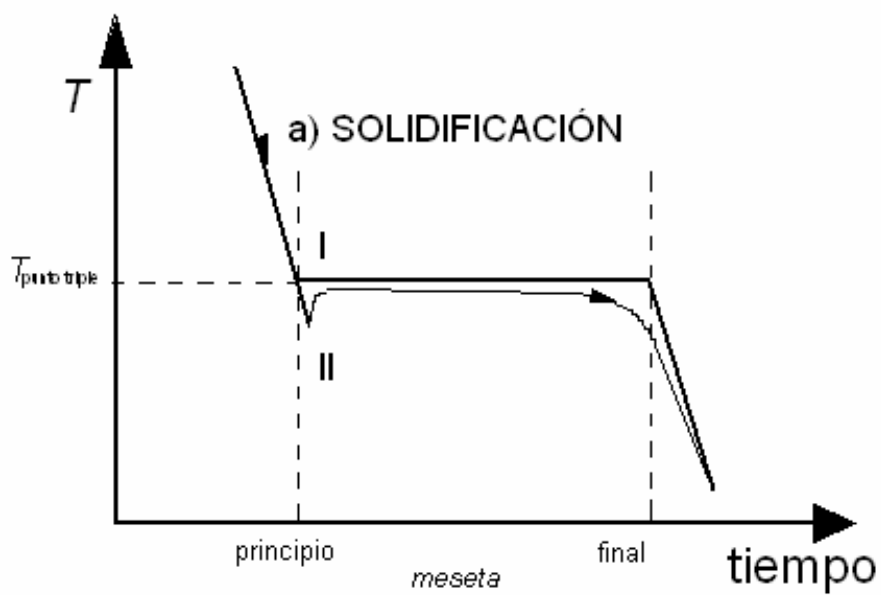


Figura 3.3: Mesetas de solidificación y fusión de una sustancia pura e impura

3.2.1 El punto triple del agua

El punto triple del agua es el punto fijo más importante de la EIT-90, ya que la unidad de temperatura en el S.I. se define a partir de su valor y tal y como ya se ha comentado un punto triple es la transición entre las fases líquida y sólida en equilibrio con la fase gaseosa. La EIT-90 le asigna el valor de 273,16 K o de 0,01 °C.

Por lo tanto, y de acuerdo a la definición de punto triple, una célula del punto triple del agua operativa, debe contener hielo, agua y vapor de agua de alta pureza y con la composición isotópica del agua oceánica, que es del orden de 0,16 mmol de ^2H por mol de ^1H y 0,4 mmol de ^{17}O y 2 mmol de ^{18}O por mol de ^{16}O . Variaciones de esta composición pueden producir diferencias en la temperatura del punto triple. Así, una disminución de 10 μmol de ^2H por mol de ^1H provoca una disminución de la temperatura del punto triple de 40 μK ; esta es la diferencia de temperatura entre el agua oceánica y la continental. La máxima diferencia se da entre el agua del mar y el agua obtenida de la fusión del hielo polar y es del orden de 0,25 mK.

Como norma general, el dispositivo físico de una célula de agua para las medidas con termómetros de resistencia de platino (TRP) de tipo varilla suele ser un contenedor cerrado de vidrio que contiene entre 400 cm^3 y 500 cm^3 de agua y manteniéndolo en un simple baño de hielo, se pueden conseguir reproducibilidades mejores que 0,1 mK. Las mismas células se pueden utilizar para medidas de termómetros tipo cápsula con algún líquido que sea aislante eléctrico (como el aceite de parafina) en el pozo termométrico. Ahora bien, el contenedor también puede ser de cuarzo y el contenido en agua puede ser inferior al descrito. Por otro lado, las células de agua diseñadas para ser utilizadas en criostatos adiabáticos, son metálicas y contienen del orden de 1 cm^3 de agua.

En la figura 3.4 se puede observar una célula del punto triple del agua, con la capa sólida hecha y tras un periodo de estabilización de 2 días

La duración de la coexistencia de los tres estados de la materia en la célula del punto triple, depende de donde esté ubicada la célula, pero en baños agua (figura 3.5) con una temperatura entre 3 mK o 4 mK inferior a la temperatura del punto triple del agua, los tres estados de la materia pueden coexistir durante meses. Una nueva realización será necesaria cuando se aprecie que la capa de hielo de las células, está en malas condiciones.

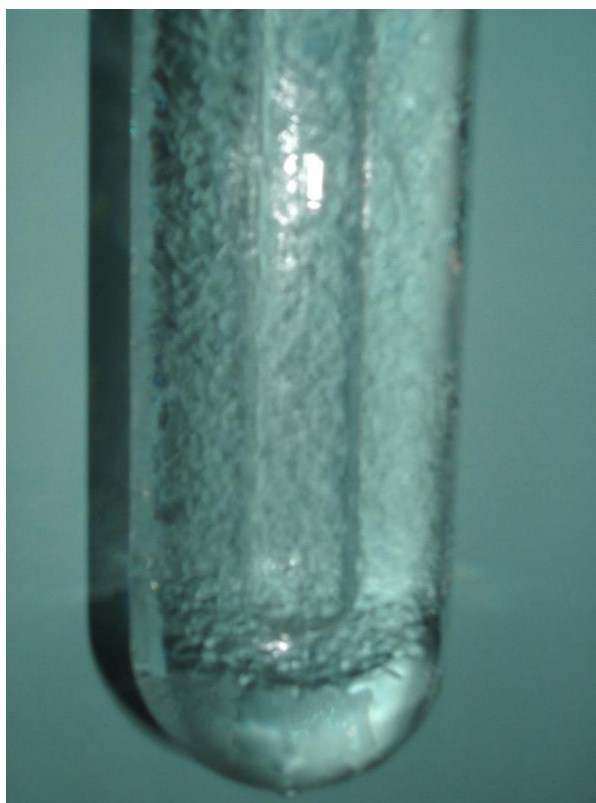


Figura 3.4: Punto triple del agua



Figura 3.5: Baño del punto triple del agua

3.2.2. Los puntos fijos de presión de vapor

Como los límites inferiores de las ecuaciones de presión de vapor del ^3He y ^4He son 0,65 K y 1,25 K respectivamente, los puntos fijos de presión de vapor del ^3He y ^4He están dentro de los rangos de 3,0 K a 3,2 K para el ^3He y de 3,0 K a 5,0 K para el ^4He , con los valores determinados a partir de las ecuaciones determinadas por la EIT-90. Estos puntos fijos de definición son los usados en la calibración de termómetros de gas de volumen constante.

Los puntos fijos de presión de vapor del hidrógeno en equilibrio están dentro de 17,025 K a 17,045 K y de 20,26 K a 20,28 K, con sus valores determinados por las ecuaciones de la EIT-90.

Para realizar estos puntos fijos, son necesarias medidas de presión absoluta de alta precisión. En el caso del hidrógeno, es necesaria la presencia de un catalizador en contacto directo con el líquido que asegure que el equilibrio de la composición orto-para del hidrógeno se mantenga [16].

3.2.3. Temperaturas superiores al punto de solidificación de la plata (961,78 °C): La Ley de Radiación de Planck.

Para temperaturas superiores al punto de solidificación de la plata (961,78 °C), la temperatura T_{90} se define por la relación:

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}[T_{90}(x)]} = \frac{\exp(c_2[\lambda T_{90}(x)]^{-1}) - 1}{\exp(c_2[\lambda T_{90}]^{-1}) - 1} \quad (3.3)$$

Donde $T_{90}(x)$ es la temperatura de cualquiera de los puntos de solidificación de la plata $T_{90}(\text{Ag}) = 1\,234,93\text{ K}$, del oro $T_{90}(\text{Au}) = 1\,337,33\text{ K}$, o del cobre $T_{90}(\text{Cu}) = 1\,357,77\text{ K}$.

$L_{\lambda}(T_{90})$ y $L_{\lambda}[T_{90}(x)]$ son las densidades espectrales de la luminancia energética del cuerpo negro a la longitud de onda (en el vacío) λ , a T_{90} y a $T_{90}(x)$ respectivamente;
 $c_2 = 0,014\ 388\ \text{m}\cdot\text{K}$.

Los valores T_{90} de los puntos de solidificación de la plata, del oro y del cobre, son suficientemente concordantes para que al sustituir uno de ellos por cualquiera de los otros dos como temperatura de referencia, $T_{90}(x)$ no suponga una diferencia significativa entre los valores medidos de la temperatura T_{90} .

Las únicas exigencias de la EIT-90 en la zona de radiación es que la fuente de radiación sea un cuerpo negro y el instrumento de interpolación (termómetro de radiación) monocromático.

3.2.4. Puntos fijos metálicos

Las células de puntos fijos diseñadas para su uso con termómetros de resistencia de platino de tipo cápsula o de varilla deben construirse con materiales de la mayor pureza, de, al menos, 99,9999 % de pureza (excepto para el caso del Neón, que no puede obtenerse con una pureza superior al 99,9995%).

La mayoría de los puntos fijos metálicos siguen el esquema representado en la figura 3.6, donde el material (punto 2 de la figura 3.6) está contenido en un crisol cilíndrico de grafito de alta pureza excepto para el mercurio, para el que se utiliza acero inoxidable o vidrio de borosilicato y para el galio, cuyos crisoles son contenedores de politetrafluorietileno (PTFE o teflón) (punto 3 de la figura 3.6). Típicamente, los crisoles tienen unos 5 cm de diámetro y más de 20 cm de longitud, ya que es recomendable que los termómetros estén rodeados de, al menos, 15 cm de substancia si se busca la mayor exactitud en las realizaciones. Los crisoles de grafito se introducen en contenedores de pyrex o cuarzo (punto 1 de la figura 3.6) que llegan hasta el exterior del horno o del baño donde se realicen las mesetas. Se utilizan lanas de fibra cerámica (punto 6 de la figura 3.6) y discos de grafito (punto 5 de la figura 3.6) para aislar térmicamente las células del

Escala Internacional de Temperatura, EIT-90

exterior y evitar flujos térmicos. En las células cerradas de indio, estaño, zinc, aluminio y plata se suele utilizar otro contenedor externo de aleaciones del tipo inconel que hace más sencilla su manipulación. Todas las células de puntos fijos deben poder realizar una interfase continua líquido - sólido que rodea el elemento sensible del termómetro a calibrar. En concreto, las células de puntos fijos usadas en termometría de resistencia, se inducen dos interfases una externa que va creciendo lentamente según va solidificándose el líquido y otra interna, junto al pozo termométrico que permanece esencialmente estática. Es la temperatura de esta interfase interna la que es medida por el termómetro.

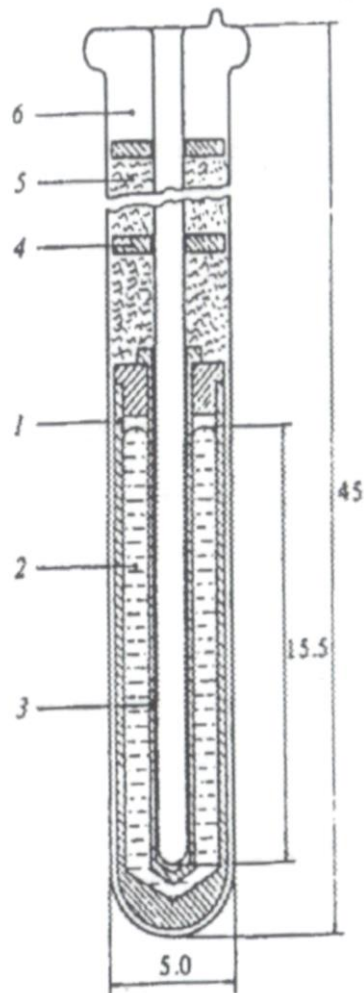


Figura 3.6: Esquema de un punto fijo

Para una óptima realización de los puntos fijos, las células de los metales puros (Galio, Indio, Estaño, Zinc, Aluminio y Plata) deben ser abiertas; cada célula debe estar equipada con una válvula o cualquier otro sistema que permita controlar y medir la presión en su interior. Asimismo, el metal debe mantenerse en atmósfera inerte para evitar la oxidación del grafito y asegurándose que el gas utilizado para este propósito sea lo suficientemente puro. La presión de gas debe mantenerse a 101 325 Pa en el punto fijo correspondiente o debe ser medida de tal forma que se puedan efectuar las oportunas correcciones. Las células cerradas, en las que la presión no puede ser medida, puede existir una presión incorrecta sobre el metal, con lo que las realizaciones de mesetas con ellas no pueden considerarse como óptimas.

Para la realización de medidas, las células deben situarse en un medio isoterma apropiado (hornos o baños), donde es esencial que los gradientes de temperatura de los mismos, sean lo suficientemente pequeños a lo largo de la célula de forma que se asegure la correcta formación y avance de la interfase.

En la técnica de flujo constante (la usual para los puntos fijos del mercurio a la plata y también para el punto triple del argón en los criostatos diseñados para termómetros de varilla), la diferencia δt entre la temperatura del horno, baño, criostato, etc., y la temperatura del punto fijo, debe ser tal que la duración de la meseta sea de unas 10 horas. También es necesario que la falta de estabilidad del medio sea muy pequeña comparada con δt de forma que la muestra se solidifique (o funda) de forma progresiva y no pase alternativamente de la fusión a la solidificación.

Para comprobar la deriva de la célula del punto fijo, que podría haberse producido por contaminación con iones metálicos, es conveniente realizar también, de forma periódica, mesetas de fusión y solidificación para asegurar que las características de las células permanecen inalterables. Los puntos de líquido obtenidos en las células en el inicio de una solidificación lenta y al final de una fusión (obtenida tras una solidificación rápida) no deben diferenciarse más de 0,2 mK para una realización óptima, además entre el 75% u 80 % de las mesetas deben transcurrir dentro de 1 mK. Una corta duración de las mesetas indica problemas de homogeneidad del medio isoterma, una diferencia

Escala Internacional de Temperatura, EIT-90

excesiva entre la temperatura del punto fijo y del medio, o que la célula no estaba completamente fundida (o solidificada) antes de iniciar la meseta. Desde el punto máximo de la meseta al 50 % de la misma se pueden esperar pendientes de 0,2 mK para el mercurio, 0,1 mK para el galio, 0,5 mK para el indio, 0,3 mK para el estaño, 0,5 mK para el zinc, 0,7 mK para el aluminio y 1,1 mK para la plata.

Antes de iniciar una solidificación, la célula debe mantenerse un número determinado de horas a unos 5 K por encima de la temperatura del punto fijo para asegurar una completa fusión de la muestra y una distribución uniforme de impurezas en la célula. El inicio de la solidificación se provoca en dos sentidos. Externamente, el cambio de fase se genera al bajar la temperatura del horno a un valor de tres a cinco kelvin del punto fijo y dejando enfriarse la célula. Cuando pasa el sobre-enfriamiento, se sube la temperatura del horno a un valor de 0,5 K a 1 K por debajo del punto de solidificación, manteniendo esta temperatura a lo largo de toda la meseta. El cambio de fase interno se genera al introducir unas varillas a temperatura ambiente en el pozo termométrico

En los dos metales cuyas mesetas se realizan mediante fusión, es decir, el punto triple del mercurio y el punto de fusión del galio, se comienza con la muestra sólida y se forma la interfase externa (la capa líquida junto al crisol), exponiendo la célula algunos kelvin por encima del punto fijo durante cierto tiempo, dependiendo del diseño de la célula. Una vez iniciada la meseta, se debe reducir ésta diferencia de temperatura hasta unos 10 mK del punto fijo, si se busca una larga duración de la meseta. Posteriormente, debe formarse una capa líquida en torno al pozo termométrico insertando una varilla caliente o un calentador en el pozo termométrico y manteniéndolo el tiempo adecuado. En el caso del mercurio se debe rellenar el pozo termométrico con alcohol para mejorar el contacto térmico.



Figura 3.7: Hornos para la realización de puntos fijos

3.2.5. El punto triple del argón.

La realización del punto triple del argón puede emplearse dos métodos distintos, el método adiabático y el de flujo constante.

3.2.5.1. Método adiabático

El punto triple se realiza mediante la aplicación de pulsos de calor intermitentes hasta que toda la muestra se haya fundido. La célula de argón debe estar previamente solidificada para lo que se suele utilizar nitrógeno líquido. Posteriormente se aísla del medio durante la realización del punto triple para minimizar los gradientes de temperatura en la célula. Para ello, la célula suele estar rodeada por pantallas térmicas de las que al menos una debe tener control de temperatura. El conjunto de célula y de pantallas están dentro de una cámara de vacío y todo sumergido en un baño de nitrógeno líquido.

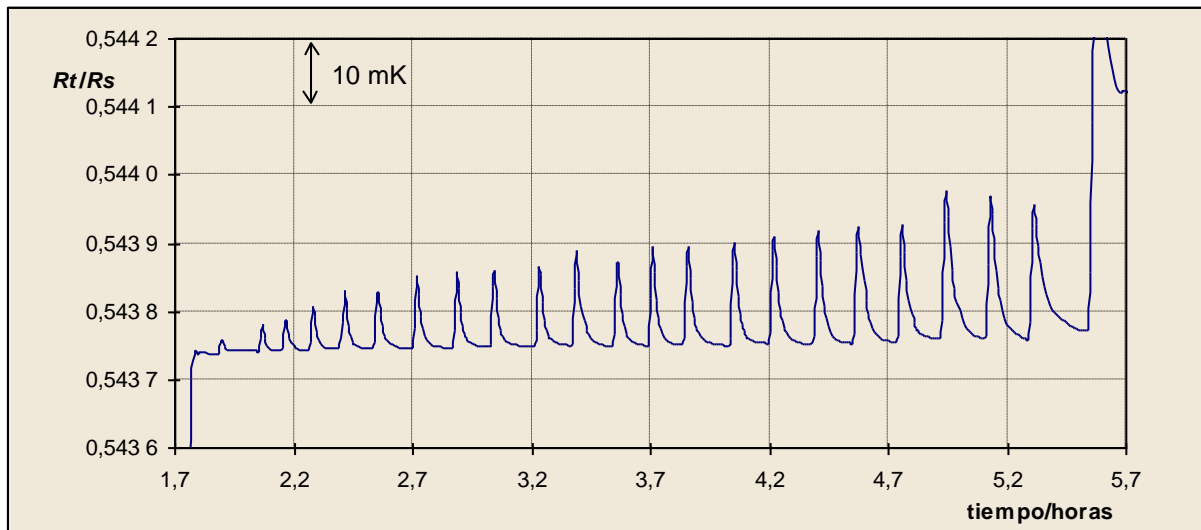


Figura 3.8: Realización del punto triple del argón por el método adiabático

Durante la fusión de la célula, la diferencia de temperatura entre ésta y su pantalla más cercana no debe ser mayor de unos cuantos milikelvin. Si fuese muy diferente de la del punto triple, su efecto debe ser cuantificado.

Una vez la muestra de argón ha solidificado, el termómetro ha sido introducido y todo el sistema se ha mantenido a unos 83 K durante unas 24 horas, se inicia la realización del punto triple mediante la aplicación de pulsos intermitentes de calor que provocan la transición a la fase líquida, esperando el tiempo suficiente tras cada pulso a que el sistema alcance el equilibrio.

3.2.5.2. Método de flujo constante

Este método no es el más adecuado para una óptima realización del punto triple del argón, pero es el más habitual. En esencia es simplemente un baño de nitrógeno líquido en el que se encuentra sumergida directamente la célula más o menos aislada. Para iniciar la fusión, en vez de dar pulsos de calor, se eleva la temperatura del baño de nitrógeno algunas décimas de kelvin por encima de la del punto triple mediante el aumento de la presión del mismo.

El pozo termométrico en el que se inserta el termómetro debe contener helio gas para mejorar el contacto térmico y evitar la condensación de humedad. La introducción del termómetro debe hacerse muy lentamente, en incrementos de unos 2 cm cada 2 minutos para asegurar que el termómetro no funde totalmente el argón que rodea el pozo.

3.2.6. Los puntos triples de los gases criogénicos: argón, oxígeno, neón e hidrógeno

Estas células pueden estar abiertas de forma que quedan permanentemente unidas a depósitos externos de gas y por tanto no son transportables, o pueden ser cerradas. Las primeras tienen la ventaja de poder ser rellenas con la cantidad de gas que se desee y la muestra puede ser analizada para detectar posibles impurezas. Las transportables tienen la ventaja de que pueden ser comparadas con otras.

Para una óptima realización de los puntos triples, las células deben estar diseñadas de tal forma que la interfase líquido –sólido de la muestra esté siempre cerca del metal en el que está contenida la muestra de gas (normalmente cobre de alta conductividad) y con el que está en equilibrio térmico el termómetro.

Los termómetros de cápsula se montan en pozos localizados en la parte inferior de la célula en el caso de las células cerradas o, si la célula está en un bloque en pozos dentro del mismo bloque. Para mejorar el contacto térmico se suele utilizar grasa de vacío.

Los rangos de fusión que se pueden esperar deben ser inferiores a 0,1 mK para el argón, 0,05 mK para el oxígeno y el hidrógeno y menos de 0,2 mK para el neón.

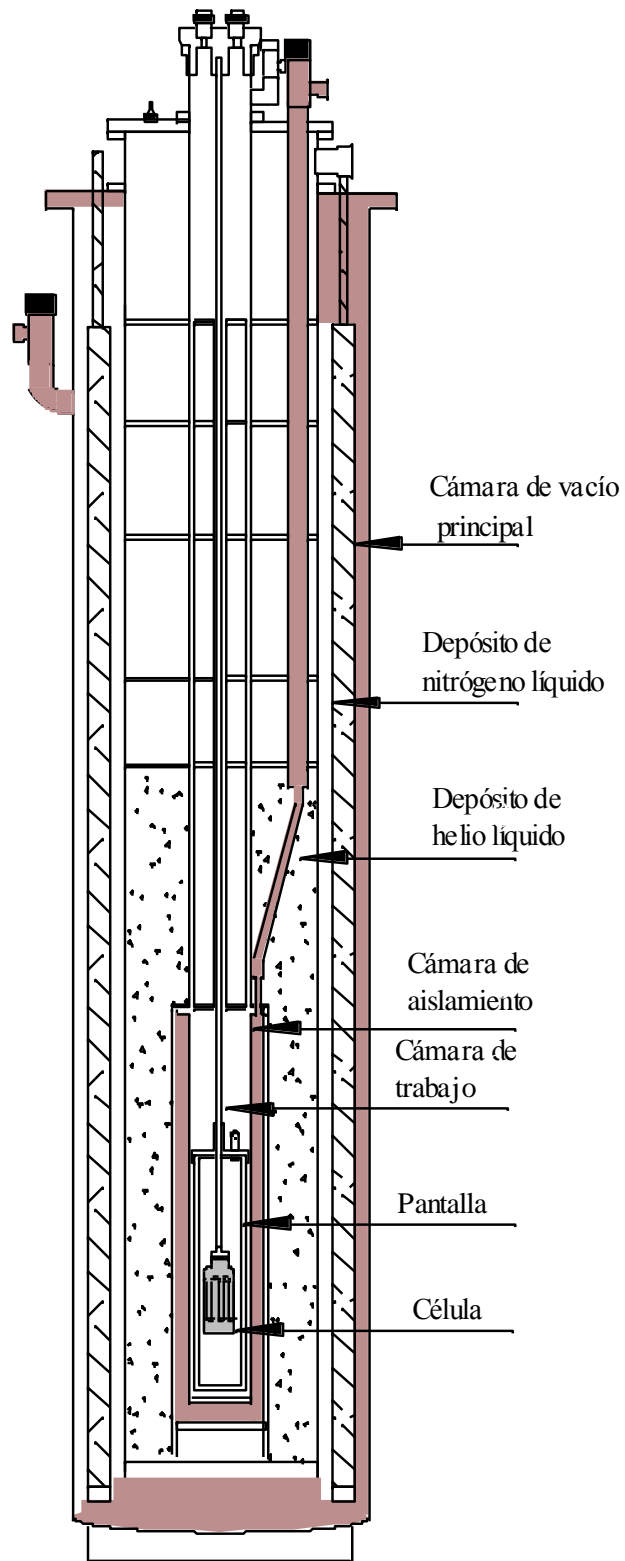


Figura 3.9: Criostato para la realización de puntos fijos criogénicos para termómetros tipo cápsula por el método adiabático

El procedimiento de realización de las mesetas es el método adiabático descrito en el apartado anterior: una vez la célula se asila del entorno y las pantallas térmicas controladas a la temperatura requerida, la muestra se calienta mediante pulsos intermitentes de calor hasta que se inicia la transición de fase.

Esta fusión “preliminar” puede tener algún comportamiento anormal, probablemente debido a que la rápida solidificación inicial provoca que parte de la muestra sólida solidifique en zonas con no buen contacto térmico con el termómetro. Esta primera fusión no es apta para la realización de medidas pero sirve para asegurar un buen contacto térmico entre el termómetro y la interfase líquido – sólido.

3.3. Instrumentos de interpolación de la EIT-90

3.3.1 El termómetro de resistencia de platino patrón (TRPP)

La variación de la resistencia eléctrica de algunos cuerpos con la temperatura es probablemente la propiedad actualmente más utilizada en la construcción de sensores de temperatura.

Cuando se habla de termometría de resistencia, inmediatamente se piensa en el sensor de platino. Su desarrollo se inició a finales del siglo XIX por W. Siemens, quien construyó los primeros termómetros con hilos de platino, y el físico inglés H. L. Calendar, que estudió experimentalmente la variación de la resistencia eléctrica del platino con la temperatura, proponiendo una ecuación que relacionaba ambas variables. El éxito ha sido tal que dicha ecuación, con las modificaciones introducidas en 1925 por Van Dusen, se viene utilizando desde entonces con el nombre de ecuación de Calendar - Van Dusen.

Los termómetros de resistencia de platino han ido extendiendo su campo de aplicación, hasta alcanzar los 962 °C, como instrumentos de interpolación de la EIT-90. Su buena estabilidad ha hecho que sean los sensores utilizados en procesos industriales en los que se requiera buena precisión, lo que se ha visto favorecido por el desarrollo de la

electrónica. La construcción de puentes comparadores de resistencia y termómetros digitales permiten su integración en sistemas de adquisición y control de datos.

Las bases del conocimiento actual de la conductividad eléctrica de los cuerpos se deben a Bloch, cuya idea era que los electrones libres viajaban en forma de ondas a través de los metales. Este es el fundamento de la teoría de bandas, según la cual en los sólidos, por estar formados por un número muy elevado de átomos muy próximos entre sí, se establecen unas bandas de energía permitidas (bandas continuas de niveles de energía electrónicos) y otras prohibidas (regiones donde no existen niveles de energía electrónicos). En los metales, la última banda de energía permitida no está totalmente ocupada, lo cual permite la movilidad de los electrones ocupando niveles de energía superiores y hace que sean buenos conductores eléctricos. En los semiconductores, la última banda de energía permitida está totalmente ocupada, pero la banda prohibida que la separa de la siguiente banda permitida es muy estrecha. Estas sustancias se obtienen artificialmente mediante la introducción de impurezas en el silicio y en el germanio; los átomos introducidos como impurezas, deben tener electrones con niveles cuánticos de energía próximos a la última banda ocupada o a la primera banda permitida, de forma que el aumento de energía producido por un campo eléctrico les permita aceptar electrones de la banda ocupada o cederlos a la primera banda libre. En los aislantes, la última banda permitida está totalmente ocupada y la anchura de la última banda prohibida es muy grande, haciendo imposible la movilidad de los electrones de unos estados de energía a otros y por tanto imposibilitando la conductividad eléctrica.

Para que un termómetro de resistencia de platino pueda ser instrumento de interpolación de la EIT-90, debe estar construido con platino de la suficiente pureza como para verificar las relaciones (3.5), (3.6) [16], donde W es la resistencia reducida de un termómetro que se define según (3.4)

$$W(T) = \frac{R(T)}{R(0,01^\circ C)} \quad (3.4)$$

$$W(29,764\ 6\text{ }^{\circ}\text{C}) \geq 1,118\ 07 \quad (3.5)$$

$$W(-38,8344\text{ }^{\circ}\text{C}) \leq 0,844\ 235 \quad (3.6)$$

Si el termómetro se quiere utilizar hasta el punto de solidificación de la plata debe, además, cumplir:

$$W(961,78\text{ }^{\circ}\text{C}) \geq 4,284\ 4 \quad (3.7)$$

Hay tres tipos de termómetros de resistencia de platino patrones (TRPP), los de tipo cápsula, los de varilla para temperaturas medias y bajas y los de varilla de alta temperatura.

El hilo de platino debe montarse sin restricciones mecánicas, de forma que pueda deformarse (dilatarse y contraerse) libremente con los ciclos térmicos, sin sufrir tensiones mecánicas. En la figura 3.11 pueden observarse dos diseños distintos para el elemento sensible de un TRPP.

Los elementos sensibles de los termómetros son de cuatro hilos, el arrollamiento es normalmente bifilar, aunque se pueden utilizar otro tipo de configuraciones de baja inductancia, lo que tiene muchas ventajas, especialmente si el TRPP se va a medir con puentes de corriente alterna. Los hilos de platino se sueldan a terminales de cobre que se aseguran en la cabeza del termómetro.

El elemento sensible se introduce en fundas herméticas de platino (en el caso de los termómetros de cápsula) o de cuarzo que contienen un gas noble con oxígeno a una presión parcial de algunos kPa para mantener estable el grado de oxidación del hilo.

El uso de un termómetro por encima de la temperatura para la que fue diseñado puede producir errores por fugas eléctricas que, en general, desaparecen con el enfriamiento. Los defectos irreversibles se deben, normalmente, a pérdidas del gas con el que están llenos por difusión a través de las juntas o por contaminación del platino. El exponerlos

a temperaturas excesivamente altas puede afectar la calibración, especialmente a bajas temperaturas. No es aconsejable utilizar el mismo termómetro como patrón para altas y bajas temperaturas.

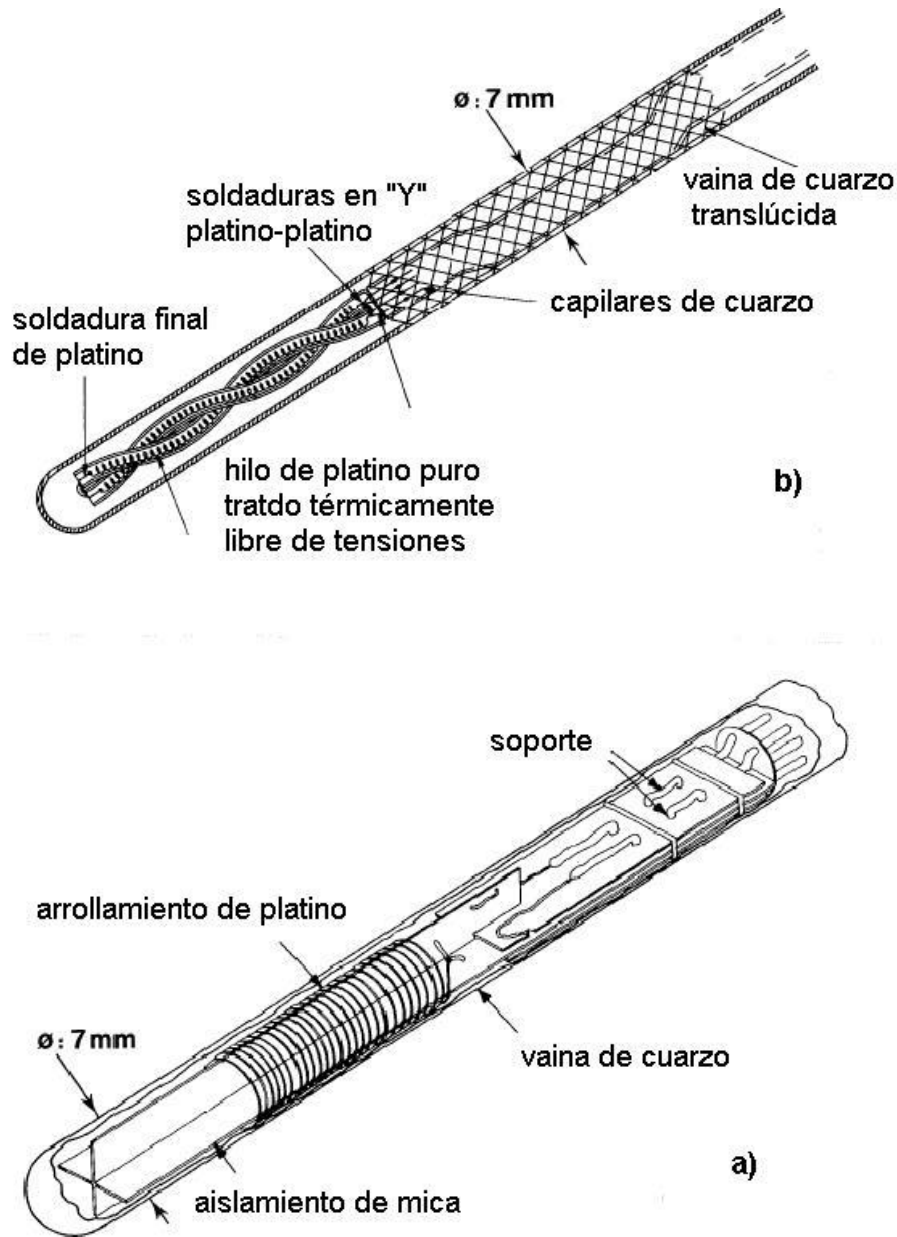


Figura 3.10: Distintos diseños de elementos sensibles de TRPP

3.3.2. Termómetros de vapor

En el rango entre 0,65 K y 5 K, la EIT-90 se define mediante las ecuaciones de presión de vapor del ^3He y del ^4He .

Un termómetro de vapor, en esencia, es un volumen donde las fases líquida y vapor de ^3He o ^4He muy puros, puedan llegar al equilibrio; en cuya interfase se mide la presión absoluta y, utilizando las ecuaciones P - T dadas en la EIT-90, obtendremos la temperatura. Las ecuaciones de presión de vapor para el helio son de la forma:

$$T_{90} / \text{K} = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \cdot [(\ln(p/\text{Pa}) - B)/C]^i \quad (3.8)$$

Donde los valores par las constantes A_i , B y C están indicadas en la EIT-90 para el ^3He y el ^4He . Estas ecuaciones están definidas de tal manera que sus límites superiores quedan por debajo del punto crítico y los límites inferiores son tales que la presión de vapor es superior a 100 Pa.

Un termómetro de vapor es un recipiente en el que se encuentra un líquido en equilibrio con su vapor. Para el ^4He (tanto ^4He I como ^4He II) este recipiente es un criostato diseñado de tal forma que los flujos de calor y la evaporación sean mínimos. El líquido refrigerante es el propio líquido termométrico. El manómetro siente la presión de vapor por medio de un capilar que debe quedar cerca de la interfase.

Para cubrir el rango completo de estos termómetros, se necesitan sistemas de medida de presión absoluta desde 100 Pa a 200 000 Pa. Para conseguir una incertidumbre en la realización de la EIT-90 del orden de 0,5 mK, se necesita medir con exactitudes de 0,5 Pa a 75 Pa. Es aconsejable utilizar instrumentos con incertidumbre relativa constante mejor que con una incertidumbre absoluta constante.

3.3.3. Termómetros de gas

En el rango de 3,0 K al punto triple del neón (24, 556 1 K), la temperatura se define mediante un termómetro de gas de ^3He o de ^4He , del tipo de volumen constante, calibrado en tres temperaturas: la del punto triple del neón (24,556 1 K), la del punto triple del hidrógeno en equilibrio (13,803 3 K) y una temperatura comprendida entre

Escala Internacional de Temperatura, EIT-90

3,0 K y 5,0 K. Esta última se determina con un termómetro de presión de vapor de saturación de ^3He o de ^4He , como el especificado en el apartado anterior.

De 4,2 K al punto triple del neón (24, 556 1 K) con ^4He como gas termométrico, la temperatura se define por la ecuación:

$$T_{90} = a + b \cdot p + c \cdot p^2 \quad (3.9)$$

Donde p es la presión en el termómetro y a , b y c son coeficientes cuyo valor numérico se obtiene por medidas realizadas en los tres puntos fijos de definición indicados; pero con una restricción: que la temperatura del punto más bajo esté comprendida entre 4,2 K y 5,0 K.

Para el termómetro de gas de ^3He y para el termómetro de gas de ^4He utilizado por debajo de 4,2 K, es preciso tener en cuenta explícitamente el hecho de que no se trata de un gas perfecto y utilizar el segundo coeficiente del virial apropiado $B_3(T_{90})$ ó $B_4(T_{90})$. En este rango, la temperatura se define por la ecuación (3.10):

$$T_{90} = \frac{a + b \cdot p + c \cdot p^2}{1 + B_x(T_{90}) N/V} \quad (3.10)$$

Donde p es la presión en el termómetro, a , b y c son coeficientes cuyo valor numérico se obtiene por medidas realizadas en los tres puntos fijos de definición indicados anteriormente, N/V es la cantidad de sustancia por unidad de volumen del gas, siendo N la cantidad del gas contenido en el depósito del termómetro de volumen V y $B_x(T_{90})$, con x igual a 3 ó 4, según el isótopo considerado, es el segundo coeficiente del virial, cuyos valores vienen dados por la EIT-90.

La pureza del gas es importante, para un termómetro de gas utilizado como instrumento de interpolación (es decir, no primario), una pureza de 100 ppm atómicas de ^4He en ^3He sería suficiente.

3.4. La Escala Provisional de Bajas Temperaturas de 2000

Debido a las necesidades de la industria, que trabaja con refrigeradores de dilución y de los investigadores que estudian las propiedades de la materia condensada, el Comité Consultivo de Termometría se vio en la necesidad de establecer en el año 2000 una Escala Provisional cubriendo el rango de 0,9 mK a 1 K.

Esta escala está basada en la relación de la temperatura con la presión de fusión del ^3He . Esta propiedad del Helio fue elegida debido a su alta sensibilidad y su fiabilidad en una amplia región criogénica.

Diversos laboratorios habían desarrollado diversas escalas basadas en esta propiedad termométrica pero con diferencias sustanciales entre ellas, desde el 0,3 % a 500 mK llegando al 6 % a 0,9 mK. En 1996 se inició una colaboración entre varios Laboratorios Nacionales de Metrología con objeto de llegar a una ecuación que pudiera ser internacionalmente aceptada en el rango de 0,9 mK a 1K. En el año 2000 se llegó a un compromiso más que a un acuerdo en el establecimiento de una Escala Provisional de Bajas Temperaturas, esperando que pueda ser reemplazada a medio plazo por una más exacta, pues su incertidumbre típica es de 0,5 mK a 500 mK disminuyendo linealmente hasta los 0,2 mK a 100 mK.

Capítulo 4

Termopares

Termopares

4.1. Introducción

Los termopares son, probablemente, uno de los termómetros más ampliamente utilizados tanto en aplicaciones industriales, como en investigación. Y debido a la gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados en su construcción, cubren un amplio rango de temperaturas, desde $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta temperaturas superiores a $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$, aunque su utilización se centra principalmente en las medidas de altas temperaturas. A su amplio rango de utilización, se unen su simplicidad de uso, bajo coste y robustez. Ahora bien, el comportamiento de los termopares puede deteriorarse y presentar grandes derivas utilizados durante largos periodos de tiempo a altas temperaturas en atmósferas contaminantes o bajo tensiones mecánicas.

Un termopar, en su forma más simple, consiste en dos hilos conductores de distinta composición (termoelementos) eléctricamente aislados el uno del otro, excepto en la unión de ambos en uno de sus extremos (junta de medida), formando un circuito (Figura 4.1).

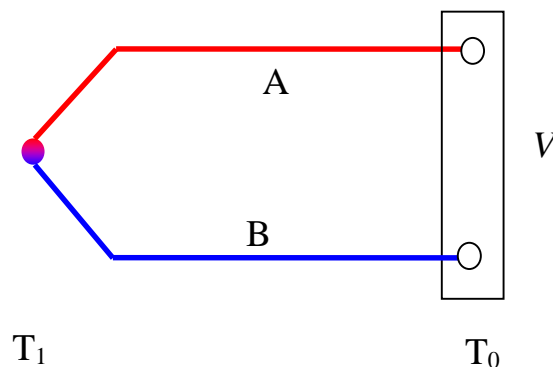


Figura 4.1: Esquema de un termopar

El principio de medida en que se basa el funcionamiento de estos termómetros es el denominado efecto Seebeck, que consiste en la generación de una fuerza electromotriz, en el circuito cuando la unión de dos hilos conductores está a distinta temperatura respecto a los otros extremos de los hilos (junta de referencia).

Termopares

Para entender el funcionamiento y las limitaciones de los termopares, es necesario describir de una manera ligera la teoría de la termoelectricidad, que nos dará una idea cualitativa de cómo las impurezas, cambios de fase y defectos en la estructura atómica afectan a la fuerza electromotriz (f.e.m.) generada en un termopar y cómo los tratamientos térmicos y un cuidadoso manejo de los termopares pueden hacer que los termopares se comporten de forma más óptima. Ahora bien, incluso con un perfecto entendimiento de la teoría de la termoelectricidad, es complicado predecir el comportamiento termoeléctrico de los materiales de una forma cuantitativa. Ya que los fenómenos termoeléctricos son el resultado de una compleja relación entre el movimiento libre de los electrones de un conductor y los choques que sufren estos con la estructura cristalina a la que pertenecen, o lo que es lo mismo, dependen de la forma de la superficie de Fermi, que en la actualidad no se conoce con la suficiente precisión, como para hacer predicciones cuantitativas simples.

Si comparamos los termopares con los termómetros de resistencia de platino, presentan la ventaja de que los termopares son termómetros activos, es decir, generan su propia señal, al contrario de lo que sucede con los termómetros de resistencia, por lo que, junto con los termómetros de columna de líquido, es uno de los más simples transductores de temperatura.

Por otro lado, los termopares presentan la desventaja de que mientras los termómetros de resistencia de platino indican la temperatura de la zona en la que se encuentra el elemento sensible, con un resultado prácticamente independiente de los cables de conexión y del gradiente de temperatura, los termopares proporcionan una medida de la diferencia de temperatura entre los puntos donde se sitúan los extremos del termopar. Esta diferencia de temperaturas se determina a través de la medida de la fuerza electromotriz que se genera a lo largo de los termoelementos de dicho termopar y que a su vez depende del gradiente de temperaturas en los que esté inmerso el termopar. Para un termopar ideal la tensión generada es función solo de la diferencia de temperatura entre las dos juntas de medida, pero en un termopar real, las inhomogeneidades de los hilos, situadas en gradientes de temperatura generan fuerzas

electromotrices adicionales que enmascaran la verdadera diferencia de temperatura que se desea medir. Este hecho constituye la principal fuente de incertidumbre y por ende el principal factor de limitación para efectuar medidas de temperatura precisas. Las inhomogeneidades de los hilos, se traducen en la variación del coeficiente Seebeck a lo largo de cada uno de los termoelementos, que puede ser debido a que los termoelementos se han contaminado, se han visto sometidos a tensiones mecánicas y/o a su historia térmica. Sin embargo, los termopares pueden medir temperaturas del orden de 1000 °C, con una incertidumbre expandida de 20 mK, si el termopar está construido de forma óptima, con los materiales adecuados y con determinados tratamientos térmicos antes y después de su montaje y durante su utilización.

4.2. Teoría de la termoelectricidad. Principio de funcionamiento de los termopares

Los conductores deben casi todas sus propiedades físicas a los electrones, así tanto su alta conductividad eléctrica, como térmica se explican por medio del movimiento libre de sus electrones. Estos electrones actúan como nexo de unión entre el comportamiento eléctrico y térmico y por lo tanto juegan un papel fundamental en la explicación de los fenómenos termoeléctricos, entre los que se encuentran los efectos Seebeck, Thomson y Peltier. El comportamiento de los electrones está fuertemente influenciado por la distribución de los átomos en la red iónica de cada conductor. Debido al incompleto conocimiento que existe en la actualidad de esta influencia, o lo que es lo mismo, al desconocimiento de la estructura de los niveles de Fermi de los metales y sus aleaciones, la teoría del gas de los electrones libres no genera resultados cuantitativos útiles de los fenómenos termoeléctricos, aunque proporciona información muy valiosa sobre la explicación cualitativa de dichos fenómenos.

En 1824 en Francia, Jean Charles Athanase Peltier, mientras trabajaba con termopares y con el objetivo de aumentar la corriente generada en un termopar, aplicó un voltaje adicional cuando los hilos se encontraban en una zona isoterma, lo que provocó un calentamiento de una de las uniones de dicho termopar. Al aplicar el voltaje en sentido

Termopares

opuesto observó un enfriamiento de esa misma unión. La magnitud del calentamiento o enfriamiento dependía del valor del voltaje externo aplicado.

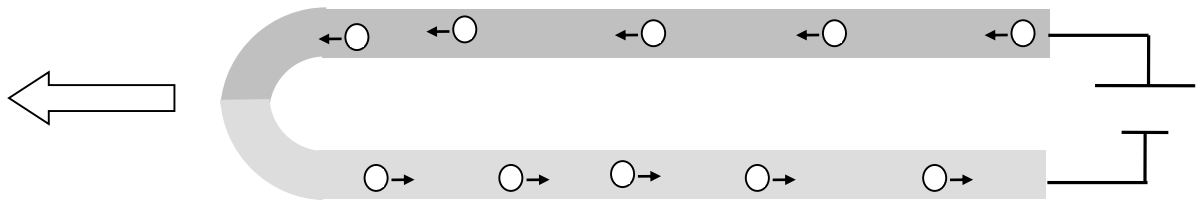


Figura 4.2: Efecto Peltier: Electrones moviéndose de un conductor a otro al aplicar un voltaje externo.

Al aplicar un voltaje externo sobre un termopar situado en una zona isoterma se provoca una circulación de electrones. En la unión de los dos hilos, los electrones, que viajan de un metal con nivel de energía superior a un metal con energía inferior, liberan parte de su energía cediéndola a la red de átomos y debido a que ambos hilos están a la misma temperatura, se genera una liberación de calor. Al cambiar el sentido del voltaje, los electrones pasan de un hilo con nivel de energía inferior a un hilo con nivel de energía superior. En este caso, los electrones para alcanzar el nivel de energía superior, deben absorber dicha energía de la red de átomos en forma de calor, lo que provoca un enfriamiento del entorno que rodea a la unión.

Es importante resaltar que el efecto Peltier es la base de muchos procesos de refrigeración donde solo se requiere un conjunto de termopares y una fuente de tensión adicional. Ahora bien, debe recordarse que en el caso de metales puros y sus aleaciones, el efecto Peltier es muy pequeño y el calor absorbido o desprendido en la unión es siempre mucho más pequeño que el calor disipado por efecto Joule. Esto no ocurre en el caso de los semiconductores, donde el efecto Peltier adquiere mayor importancia.

El efecto Thomson, descrito en 1847 por Lord Kelvin (William Thomson), consiste en la emisión o absorción de calor con el paso de una corriente eléctrica a través de un único conductor, cuando éste se encuentra en un gradiente térmico. La cantidad de calor

absorbido o desprendido depende tanto del gradiente de temperatura como del sentido de la tensión eléctrica externa aplicada y al igual que en el caso del efecto Peltier, el efecto Thomson es extremadamente pequeño en metales puros y en sus aleaciones.

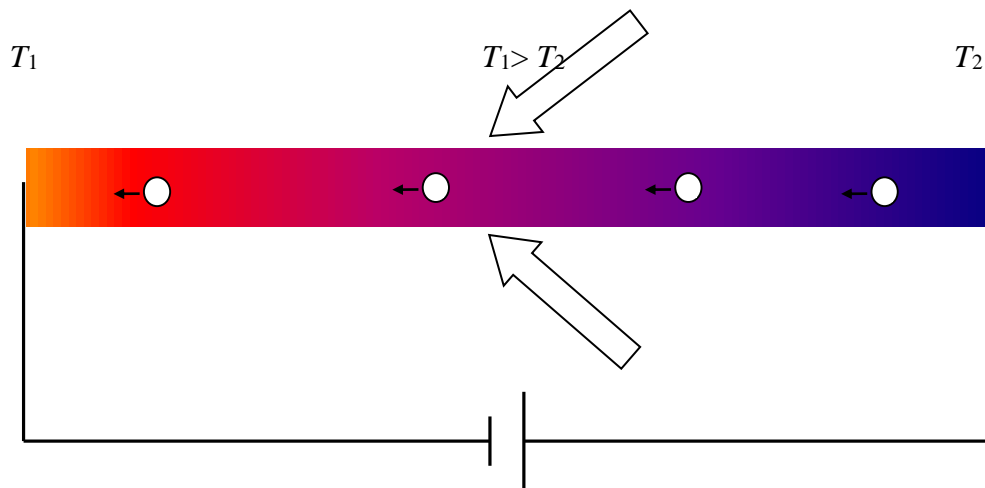


Figura 4.3: Efecto Thomson: electrones moviéndose en un conductor al aplicar una tensión externa y estando el conductor sometido a un gradiente de temperatura

La figura 4.3 muestra un hilo conductor situado en un gradiente de temperatura y sometido a un voltaje externo que genera el desplazamiento de los electrones de la zona fría a la zona caliente (de derecha a izquierda en la figura 4.3), haciendo que los electrones necesiten aumentar su energía a medida que estos avanzan hacia la zona caliente. Esta energía la adquieren de la red de átomos, la cual a su vez, la adquiere del entorno que rodea al conductor en forma de calor, provocando el enfriamiento de dicho entorno. Este efecto es totalmente reversible y produce el efecto contrario (calentamiento del ambiente) cuando el voltaje aplicado hace que los electrones se desplacen de la zona caliente del hilo a la zona fría (de izquierda a derecha en la figura 4.3).

En 1821, en Alemania, Thomas Johann Seebeck mientras estaba estudiando el efecto de la temperatura sobre las propiedades eléctricas de distintos tipos de metales, descubrió que en dos hilos de metales diferentes, conectados en uno de sus extremos se generaba una tensión eléctrica entre los extremos libres de dichos conductores, cuando los

Termopares

extremos de los hilos se encontraban a distinta temperatura (figura 4.4). Este efecto se denomina Seebeck en honor a su descubridor y para explicar dicho efecto, empezaremos considerando los metales como una red rígida de átomos, entre los cuales existe una nube de electrones casi libres situados en bandas de energía. En un conductor, las bandas de energía ocupadas por electrones se solapan con bandas de energía vacías de electrones, lo que permite que los electrones se puedan mover con mucha facilidad de un estado de energía a otro al existir gradientes eléctricos, magnéticos o térmicos.

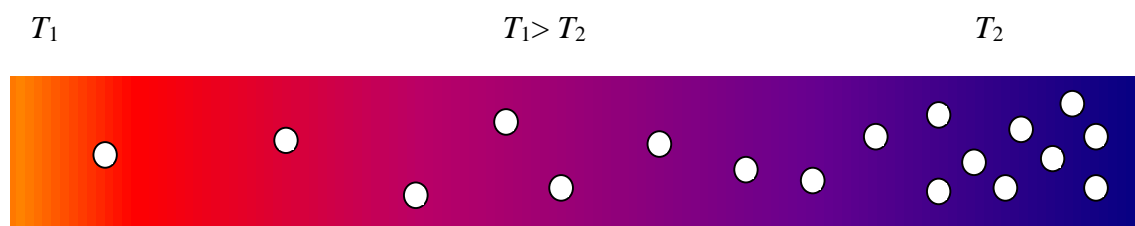


Figura 4.4: Efecto Seebeck: Distribución de electrones en un conductor situado en un gradiente térmico.

La figura 4.4 describe lo que ocurre en un hilo conductor sobre el que existe un gradiente térmico. Los electrones situados en el extremo caliente del hilo se difunden hacia el extremo frío (menores niveles de energía), transfiriendo en dicho movimiento parte de su energía cinética a la red de átomos. La carga negativa en el extremo frío del hilo va aumentando hasta que se establece un equilibrio dinámico entre:

a) el número de electrones, con velocidad alta, difundiéndose hacia el extremo frío, gobernado por el gradiente térmico y

b) el número de electrones, con velocidad baja, que se difunden hacia el extremo caliente del hilo metálico, movimiento gobernado por la tensión eléctrica generada como consecuencia del gradiente térmico.

El cambio de tensión eléctrica, dE_s , a lo largo del hilo debido a la redistribución de los electrones y por lo tanto, al gradiente de temperatura, dT , es el efecto Seebeck, y matemáticamente se expresa como:

$$dE_s = s(T) \cdot dT \quad (4.1)$$

donde $s(T)$ es el coeficiente Seebeck del conductor que depende solo de las propiedades eléctricas del conductor y por lo tanto es diferente para cada metal o aleación y a lo largo de un hilo conductor este coeficiente también cambia si en el hilo existe algún tipo de inhomogeneidad, que pueden ser causadas por torsión, cambios en el diámetro del hilo, cambios químicos debido a su oxidación, reducción o contaminación, cambios en la estructura interna debido a tratamientos térmicos y cambios en la composición causados por radiaciones ionizantes.

Un hilo de un termopar libre de defectos o contaminaciones en toda su longitud, tiene el mismo coeficiente Seebeck $s(T,x) = s(T)$ en todas las partes del hilo y la tensión Seebeck generada dependerá solo de la diferencia de temperaturas entre los extremos de los hilos. Hecho que también ocurre en termopares no homogéneos cuando la zona de inhomogeneidades se sitúa en una zona isoterma. Cuando la inhomogeneidad de un termopar se sitúa en zonas con gradiente de temperaturas debe considerarse una incertidumbre adicional en las medidas, ya que, los efectos de las inhomogeneidades no se pueden ni evitar, ni corregir, siendo ésta normalmente la contribución de incertidumbre dominante en la lectura de un termopar.

En la práctica es imposible construir un termopar libre de defectos y tampoco puede asegurarse que las porciones de hilo con más inhomogeneidades se sitúen en zonas isotermas por lo que siempre debe estimarse esta componente de incertidumbre.

Para medir temperaturas con termopares deberemos considerar los dos puntos anteriormente citados:

- a.- El voltaje Seebeck solo se genera bajo la presencia de un gradiente de temperaturas

Termopares

b.- Si los hilos del termopar son homogéneos o las inhomogeneidades se encuentran en zonas isoterma, el voltaje generado a lo largo de la longitud del termopar depende solo de la diferencia de temperaturas de los extremos de los hilos del termopar

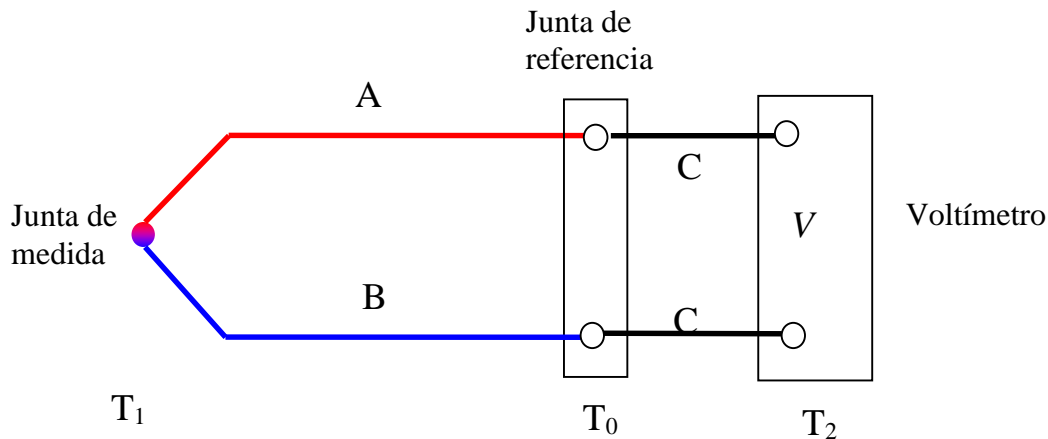


Figura 4.5: Medida de temperatura con un termopar

La figura 3.5 muestra la aplicación de estos dos puntos a la medida de temperatura con un termopar, donde el termopar está compuesto por los metales A y B y un voltímetro que mide el voltaje por medio de dos cables de material C (normalmente cobre). La junta de medida, o unión de los hilos que se sitúa en la zona en la que se desea medir la temperatura se encuentra a la temperatura T_1 . Hay que tener en cuenta que los hilos del termopar en la junta de medida han sufrido importantes cambios en su composición ya que la unión de los dos metales se realiza habitualmente por fundición de ambos metales. Por lo que la junta de medida debe situarse en una zona isoterma, de forma que, la junta de medida no genere ningún voltaje parásito.

Además para no introducir fuerzas electromotrices adicionales e incontroladas, tanto la junta de referencia como los conectores del voltímetro tienen que estar también en una zona isoterma. En el caso de la figura 4.5, la junta de referencia se encuentra a una temperatura T_0 y se utilizan unos hilos de cobre conectados a su vez a un voltímetro que se encuentra a una temperatura T_2 . Como norma general y en la mayoría de las medidas

precisas de temperatura realizadas con termopares, se verifica que $T_1 > T_2 > T_0$. La situación más común es aquella en la que T_0 es la temperatura de fusión del hielo (0°C). Aplicando la ecuación (4.1) a cada uno de los hilos del circuito se obtiene que la variación de la fuerza electromotriz generada entre los extremos de dichos hilos, E_{AB} , con la diferencia de temperaturas dT es:

$$E_{AB} = \int_{T_2}^{T_0} s_c \cdot dT + \int_{T_0}^{T_1} s_A \cdot dT - \int_{T_0}^{T_1} s_B \cdot dT - \int_{T_2}^{T_0} s_C \cdot dT = \int_{T_0}^{T_1} (s_A - s_B) \cdot dT \quad (4.2)$$

Considerando el circuito entero, la fuerza electromotriz neta está directamente relacionada con el gradiente de temperatura y con los coeficientes Seebeck de los hilos que forman el termopar. Hay que destacar, de nuevo, que el valor neto de la fuerza electromotriz generada es consecuencia de la integración del gradiente de temperatura existente entre T_1 y T_0 a lo largo de la longitud del termopar y no solo como consecuencia de la diferencia de temperatura entre los extremos de los hilos. Este hecho es fundamental para entender el principio de funcionamiento de un termopar y para entender el origen de la principal limitación de un termopar, y es que la presencia de una pequeña inhomogeneidad en el hilo del termopar, hace que el valor del coeficiente Seebeck dependa no solo de la temperatura sino también de la posición, es decir $s(T, x)$. El otro factor a considerar en la ecuación es el coeficiente Seebeck de los metales implicados, que tal y como hemos explicado con anterioridad, depende de los fenómenos de conducción electrónica y de una manera muy compleja también depende de los fenómenos de scattering electrón-red cristalina de átomos, que es muy diferente de un metal a otro. Ambos hechos, la complejidad de establecer expresiones cuantitativas del coeficiente Seebeck y que dicho coeficiente tenga valores diferentes para diferentes metales, no son óbices para que no puedan obtenerse funciones empíricas que relacionen la diferencia de temperatura con la fuerza electromotriz generada por un tipo de termopar concreto. Estas funciones, para los tipos de termopares más habituales, son conocidas y pueden encontrarse en normas internacionales [18], [19], [20].

4.3. Partes de un termopar

Un termopar completo consta de:

- dos *hilos* de composición diferente, separados por
- un *aislante eléctrico* y
- unidos en un punto, formando la *junta de medida*
- una *funda protectora* puede formar parte del termopar, y que tiene como misión evitar el deterioro de la junta de medida por efectos corrosivos, mecánicos, atmósferas oxidantes y de la contaminación por impurezas y
- la *junta de referencia*, que puede incluir hilos de cobre para conectar el termopar al voltímetro o sistema de medida.

Según la forma de construcción de los termopares se pueden dividir en tres categorías:

- Termopares aislados por varillas cerámicas, que pueden tener además fundas de protección, que también suelen ser cerámicas.
- Termopares aislados por polvo cerámico compacto (normalmente magnesia) y encapsulados en vainas metálicas, denominados MIMS por sus siglas inglesas “mineral-insulated, metal-sheated”.
- Termopares sin aislamiento cerámico entre los termoelementos.

En una construcción óptima de un termopar, todos sus componentes: termoelementos, aislante y funda protectora, deben ser cuidadosamente seleccionados, de forma que exista compatibilidad mecánica y química entre los elementos utilizados y suficientemente aislamiento del ambiente en el que va a ser utilizado el termopar. Por otro lado se deben aplicar tratamientos térmicos adecuados para dotar a los hilos de la estructura óptima para realizar medidas estables de temperatura.

4.3.1. Junta de medida

Su función es la de unir eléctricamente los termoelementos. La junta de medida debe ser lo suficientemente pequeña para que no le afecten los gradientes de temperatura, de forma que sus posibles inhomogeneidades, no tengan influencia en la medida de temperatura, asegurando siempre un muy buen contacto eléctrico entre los dos hilos. La junta de medida puede hacerse soldando directamente los dos termoelementos, método más útil en las medidas a altas temperaturas, torsionando los dos hilos directamente, o bien mediante un tercer elemento como por ejemplo, un hilo de platino.

4.3.2. Termoelementos

La composición química de los termoelementos que forman el termopar debe ser seleccionada en función del rango de temperaturas a medir y de la atmósfera en las que se realizarán las mediciones. El diámetro del hilo es un factor crítico así, grandes diámetros aseguran una buena estabilidad termoeléctrica y mecánica, pero pueden producir errores en la medida de temperatura por fenómenos de conducción térmica.

Los termoelementos suelen recibir tratamientos térmicos y eléctricos antes y después del montaje del termopar con el objetivo de que el coeficiente Seebeck permanezca estable a lo largo de toda la longitud del termopar y que cambie lo menos posible durante su toda vida útil. El procedimiento de realización del tratamiento térmico es distinto para cada tipo de termopar, pero como regla general se realizará a una temperatura ligeramente superior a la máxima temperatura de uso del termopar.

4.3.3. Fundas aislantes y fundas protectoras

Las fundas aislantes son de una extrema importancia en un termopar, ya que pueden provocar la contaminación y/o estrés mecánico en los termoelementos, o no proporcionarles la adecuada protección frente a agresiones externas. Debe por tanto

Termopares

asegurarse una compatibilidad química entre los termoelementos y las fundas. Por otro lado las dimensiones de las mismas deben determinarse en función de los coeficientes de expansión térmica de los termoelementos y en función de los errores de conducción térmica que pudieran cometerse. Además, se debe asegurar el aislamiento eléctrico entre los termoelementos en todo el rango de temperaturas, por lo que debe considerarse que algunos materiales pierden aislamiento eléctrico a medida que se someten temperaturas más altas.

Tanto las fundas protectoras como aislantes deben limpiarse previamente al montaje del termopar para eliminar impurezas. Este proceso suele consistir en limpieza con alcohol o ácido nítrico en baño de ultrasonidos, seguido de un tratamiento térmico a altas temperaturas.

En el caso de los termopares de metales nobles se suelen utilizar fundas de aislamiento y protectoras de alúmina (óxido de aluminio) de alta pureza. También se puede utilizar platino, berilia (óxido de berilio), toria (óxido de toria) o hafnia (óxido de hafnia) como fundas protectoras para muy altas temperaturas.

En el caso de los termopares MIMS el polvo que actúa como aislante tiene tendencia a acumular humedad, disminuyendo el aislamiento eléctrico entre los hilos, por lo que es muy importante el sellado de este tipo de termopares.

Las partes de los termoelementos que van a permanecer a temperatura ambiente se suelen aislar con material flexible, como plástico o fibra de vidrio.

4.3.4. Junta de referencia

Para realizar medidas precisas de temperatura, la junta de referencia debe estar en un entorno isoterma y estable a una temperatura conocida. En las medidas de más alta precisión, la junta de referencia se suele introducir en un baño de hielo que reproduce su punto de fusión, con los extremos de los termoelementos que forman la junta de

referencia unidos a hilos de cobre. Estas uniones deben sumergirse lo suficiente en el baño de hielo para evitar errores por conducción térmica.

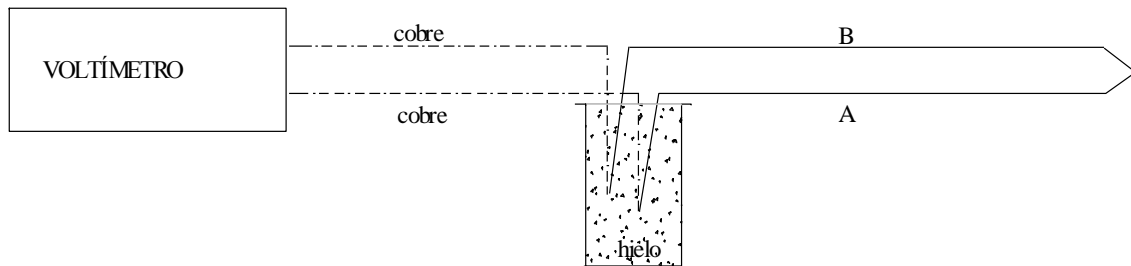


Figura 4.6: Materialización de la junta de referencia de un termopar utilizando un baño de hielo

4.3.5. Cables de extensión o compensación

En algunas situaciones prácticas se requiere que la junta de medida esté alejada de la junta de referencia, es decir, se necesitarían termoelementos muy largos. Este aumento de longitud se consigue introduciendo entre la junta de medida y de referencia los denominados cables de extensión, que son hilos del mismo material que el termopar. En el caso de los termopares de metales nobles o puros, esta extensión de material aumenta el coste del termopar, por lo que en algunas ocasiones se introducen cables de compensación, que son hilos de distinto material.

La influencia de los cables de extensión o compensación es mínima si tanto estos hilos, como los conectores de unión con los hilos de termopar se sitúan en zonas isotermas. Aun así, son necesarios estudios sobre esta influencia y una evaluación de la componente de incertidumbre asociada.

4.4. Tipos de termopares

A lo largo de los años, una gran variedad de termopares de diferentes materiales se han desarrollado e investigado, de los cuales 10 tipos han demostrado una estabilidad superior al resto, y son utilizados en la mayoría de las aplicaciones. Para este grupo de termopares la relación temperatura/f.e.m. viene determinada en acuerdos internacionales en forma de normas [18], [19] y [20]. En la Tabla 4.1 se enumeran los 10 tipos de termopares más comúnmente utilizados, con la letra que los designa, el rango de trabajo y la composición de cada uno de los hilos que componen el termopar. Como norma general, el hilo en el que se genera la f.e.m. más positiva se posiciona en primer lugar.

Es necesario destacar los termopares de oro/platino y platino/paladio han sido desarrollados para aplicaciones en las que se necesitan medidas de temperatura con menor incertidumbre.

Designación	Materiales	Rango de temperatura
S	Pt10%Rh / Pt	(-50, 1768) °C
R	Pt13%Rh /Pt	(-50, 1768) °C
B	Pt30%Rh / Pt6%Rh	(0, 1820) °C
Au/Pt	Au/Pt	(0, 1064) °C
Pt/Pd	Pt/Pd	(0, 1555) °C
E	Ni-Cr / Cu-Ni	(-270,1000) °C
J	Fe / Cu-Ni	(-210,1200) °C
K	Ni-Cr / Ni-Al	(-270,1300) °C
T	Cu / Cu-Ni	(-270,400) °C
N	Ni-Cr-Si/Ni-Si-Mg	(-270,1300) °C

Tabla 4.1. Termopares más habituales

4.4.1. Termopares de metales nobles.

4.4.1.1. Tipo R y Tipo S

H. Le Chatelier (1886) fue el primer científico que realizó una investigación sistemática e intensiva sobre el comportamiento de termopares construido con hilos de distintas aleaciones de platino y rodio. Ambos elementos puros se mezclan muy fácilmente, de forma que la estructura cristalina de la aleación es la misma que la estructura cristalina que los elementos puros, posibilitando la formación de aleaciones sólidas continuas. En dicho estudio se dedujo que el termopar capaz de proporcionar medidas más estables y reproducibles era el compuesto por hilos Pt10%Rh / Pt (Tipo S). Unos años más tarde y al realizar una comparación de termopares provenientes de distintos fabricantes, se descubrió que los termopares construidos en Gran Bretaña contenían un 0,34% de hierro en el hilo de la aleación. Para entonces, numerosas calibraciones se habían realizado tomando como termopar patrón Pt-10%Rh(0,34% Fe)/Pt y hubo una resistencia por parte de la comunidad científica Británica en cambiar la referencia a un termopar tipo S. En vez de esto, se decidió añadir cierta cantidad de rodio al hilo de aleación del termopar tipo S, de forma que el termopar modificado tuviera el mismo comportamiento que los termopares originales Británicos (Pt-10%Rh(0,34% Fe)/Pt) y de esta manera nació el termopar tipo R, que no solo es significativamente más estable que los termopares tipo S, sino que además la dependencia de su comportamiento con los hilos proporcionados por diferentes fabricantes también es menor. Aunque el termopar tipo S fue instrumento de interpolación en la escala de temperatura EIT-27 entre 630 °C y el punto de solidificación del oro (por entonces 1063 °C), el termopar tipo R tiene un mejor comportamiento que el termopar tipo S.

La superficie de ambos hilos del termopar se recubre con una fina capa de óxido cuando este es sometido a altas temperaturas en el aire. Esta capa de óxido va creciendo en profundidad a medida que aumenta la temperatura, hasta que alcanza una temperatura límite en la que o bien la capa de óxido se disocia o bien se evapora. La temperatura límite es distinta para el platino (280 °C, 450 °C) y para el rodio (630 °C, 1400 °C). Esta diferencia de temperaturas genera cambios en la composición del hilo de la aleación al

Termopares

depositarse sobre él el óxido de platino evaporado del hilo puro del termopar, lo que se traduce en la aparición de inhomogeneidades. Estudios más recientes, muestran que la oxidación del platino y del rodio a temperaturas inferiores a 450 °C no tiene influencia en el termopar debido a que a estas temperatura la lámina de óxido de platino en la superficie del hilo protege al propio hilo de una oxidación más profunda. Para temperaturas superiores a 450 °C, pero inferiores a 900 °C, el óxido de platino se evapora, saturando el medio que rodea al hilo y provocando la deposición del platino evaporado en dicho hilo. Por otro lado, se genera una lámina de óxido de rodio en la superficie del hilo de la aleación que junto con el óxido de platino evaporado, previene la oxidación del resto de platino. Para temperaturas superiores a 950 °C no existen láminas sólidas de óxidos en la superficie de los termoelementos. Los óxidos de platino y rodio se vaporizan aproximadamente en la misma proporción que existe en la aleación, siendo la presión de vapor del óxido de platino ligeramente superior a la del rodio para temperaturas inferiores a 1200 °C y ligeramente inferior para temperaturas superiores a 1200 °C. Esto significa que existe un aumento relativo de la fracción de rodio en termopares sometidos a temperaturas entre 950 °C y 1200 °C y por lo tanto un ligero aumento de su f.e.m., mientras que para termopares sometidos a temperaturas superiores a 1200 °C existe un pequeño aumento de platino en el hilo de aleación lo que genera una ligera disminución de la f.e.m. del termopar. Estudios posteriores han mostrado que los termopares con alta proporción de rodio 17% y 20% son más estables y homogéneos [22].

Ahora bien, de forma general se concluye que cuando existe óxido de rodio en la superficie del hilo, pero no existe óxido de platino sólido, el coeficiente Seebeck cambia a lo largo del hilo. La magnitud de dicho cambio también depende de la proporción de platino que se va depositando en el hilo tras su evaporación, generando una degradación de la homogeneidad del termopar. El termopar puede volver al estado inicial tras un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 1000 °C, donde ambos óxidos existen en estado gaseoso. La temperatura a la cual el óxido de rodio se vaporiza aumenta con la cantidad de rodio en la aleación, lo que significa que la temperatura del tratamiento térmico debe aumentar con la cantidad de rodio. La variación del coeficiente Seebeck también depende de la velocidad de deposición del platino en el hilo desde el estado

gaseoso, lo que a su vez depende de factores geométricos. En el caso de superficies libres, el óxido de platino se evaporará libremente, pero en una disposición típica de un termopar, con los termoelementos introducidos en varillas de alúmina, el óxido de platino permanecerá próximo al hilo, saturando el ambiente que rodea al hilo, de forma que parte del platino se vuelve a depositar sobre el hilo, reduciendo así el exceso de rodio en las láminas de óxido.

Dichos estudios también muestran que el valor del coeficiente Seebeck disminuye con la cantidad de rodio que existe en el hilo, lo que explica que los termopares con alto contenido en rodio generen f.e.m. más estables y sean termopares más homogéneos. Aunque, por otro lado, son termopares más frágiles y la probabilidad de que el hilo puro se contamine con óxido de rodio volatilizado del hilo de la aleación es mayor.

La máxima temperatura de trabajo de los termopares tipo R y S es la temperatura de fusión del platino (1768 °C), pero en realidad el límite superior viene limitado por la sección del hilo, no siendo muy superior a 1600 °C, ya que para temperatura superiores el hilo de platino se vuelve muy maleable. Para un uso prolongado y suponiendo un hilo de un diámetro de 0,5 mm de sección un límite superior de temperatura razonable para los termopares R y S es 1500 °C.

4.4.1.2. Tipo B

Partiendo de los termopares R y S y para ampliar el rango de medida de temperatura, es necesario sustituir el hilo de platino por uno de una aleación de platino/rodio. La utilización de aleaciones de platino rodio en los dos termoelementos hace que los termopares sean menos sensibles a la contaminación por transferencia de rodio y a la contaminación por iones metálicos. Diferentes combinaciones de hilos con distinto contenido en rodio han sido estudiadas, pero el que ha obtenido mejores resultados es Pt-30%Rh/Pt-6%Rh, denominado tipo B. Los termopares tipo B presentan prácticamente todas las propiedades de los termopares S y R, con la ventaja adicional de que pueden resistir durante largos periodos de tiempo sometido a temperaturas superiores a 1100 °C, debido a su resistencia mecánica y estabilidad. Por otro lado, y debido a su bajo

Termopares

coeficiente Seebeck a bajas temperaturas, no es necesario tomar especiales precauciones o especiales cuidados de la junta de referencia. La principal desventaja es que no es tan estable como los termopares tipo S y R debido a que el hilo con un 6% de rodio es muy sensible sus variaciones de rodio, que pueden producirse al evaporarse el rodio oxidado de dicho hilo.

Se han estudiado otro tipo de aleaciones, como Pt-40%Rh / Pt-20%Rh [2], que pueden ser utilizados en atmósferas oxidantes hasta 1850 °C, pero su sensibilidad es extremadamente pequeña, 4,5 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ entre 1700 °C y 1850 °C. Otra ventaja frente al termopar tipo B es su durabilidad mecánica y su alta resistencia a la oxidación. También se han propuesto varias combinaciones de aleaciones de Rh-Ir, que como norma general tienen un límite superior de temperatura mayor que la de los termopares R, S y B. Pero su baja vida media y dureza mecánica junto con el alto coste de los hilos, hace que este tipo de termopares no sea muy utilizado.

4.4.2. Termopares de metales puros

Este tipo de termopares están compuestos de hilos de metales puros, como Au/Pt y Pt/Pd y son inherentemente más homogéneos. Su estabilidad termoeléctrica no está limitada por la deriva en el hilo de la aleación y el valor del coeficiente Seebeck es muy superior al de los termopares de metales nobles. Ahora bien, se necesitan especiales técnicas de construcción para evitar tensiones mecánicas en los hilos, causadas principalmente por el diferente coeficiente de expansión térmica de los termoelementos del termopar que pueden producir importantes inhomogeneidades en los hilos y en los casos más extremos la rotura de éstos. Estas tensiones se minimizan introduciendo un muelle de platino de alta pureza, normalmente de 0,1 mm de diámetro, entre los dos termoelementos que forman la junta de medida, favoreciendo la libre expansión y contracción de ambos hilos. Tensiones mecánicas pueden ser generadas como consecuencia del diferente coeficiente de expansión térmica de la varilla aislante y de los termoelementos, Estas tensiones se reducen si el termopar se utiliza en posición vertical y los agujeros de la varilla aislante son lo suficientemente

amplios. Otro factor a tener en cuenta es la menor temperatura de fusión del paladio y del oro respecto al platino y a las aleaciones de platino-rodio. Por ello, el límite superior de medida de temperaturas es mayor en los termopares de metales nobles que en los termopares de metales puros: 1000 °C para el termopar Au/Pt y 1500 °C para el termopar de Pt/Pd. Los termopares de Au/Pt presentan una desventaja adicional y es la alta conductividad térmica del oro lo que implica la necesidad de realizar las medidas a una profundidad de inmersión mayor para evitar los errores por conducción térmica.

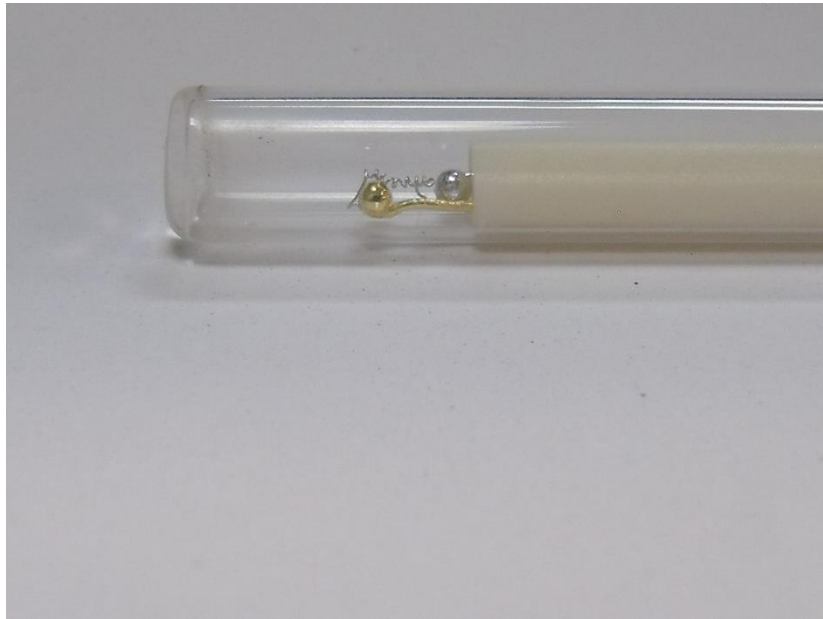


Figura 4.7. Junta de medida de un termopar de Au/Pt

4.4.2.1. Termopar de Au/Pt

La reproducibilidad y homogeneidad de los termopares de Au/Pt, contruidos con hilos de muy alta pureza y tras determinados tratamientos térmicos pueden llegar a ser comparables a las obtenidas con los termómetros de resistencia de platino de alta temperatura, instrumento de interpolación de la EIT-90 para el rango de (660, 962) °C. Numerosos estudios y proyectos [8] están encaminados a establecer la viabilidad de la utilización de los termopares de Au/Pt como instrumento de interpolación en una futura escala de temperatura. Su principal desventaja es la fuerte dependencia de su comportamiento con la pureza del hilo de oro, lo que es una gran limitación ya que en

Termopares

la actualidad es difícil conseguir hilos de oro de la suficiente pureza como para construir termopares de Au/Pt con las mejores prestaciones.

4.4.2.2. Termopar Pt/Pd

A pesar de las ventajas descritas de los termopares de Pt/Pd frente a los termopares de metales nobles, éstos presentan problemas en su utilización práctica. La oxidación del paladio en el rango de temperatura entre 550 °C y 800 °C provoca cambios reversibles del coeficiente Seebeck, lo que convierte al termopar de Pt/Pd en menos estable que el termopar de Au/Pt para temperaturas inferiores a 1000 °C. El paladio una vez oxidado puede volver a su estado original con el adecuado tratamiento térmico.

Cambios irreversibles en el hilo de paladio aumentan su fragilidad llegando a provocar en último término su rotura. De especial importancia es la contaminación de los hilos de paladio con silicio, ya que forman un sistema eutéctico, cuya temperatura de fusión es 816 °C [25], por lo que es recomendable utilizar los termopares de Pt/Pd con fundas de protección sin trazas de silicio.

Por otro lado debe considerarse la importancia de la pureza del hilo del paladio, ya que se han medido diferencias de hasta 7 °C en las lecturas en el punto fijo de la plata para termopares contruidos con paladio de distinta pureza (99,93% y 99,992 %) [26]. Es también más que probable que las impurezas se distribuyen de manera no uniforme a lo largo del hilo de paladio, generando inhomogeneidades.

Pese a todas las desventajas mencionadas, los termopares Pt/Pd presentan mejores características que los termopares de metales nobles y pueden medir temperaturas con menores incertidumbres que estos [28]

4.4.3. Termopares de metales comunes

Los termopares de metales comunes tienen un coste relativamente bajo, pero no presentan tan buenas características como los termopares de metales nobles y metales puros. Los termopares de metales comunes están formados por termoelementos de aleaciones, por lo que son propensos a sufrir muy fácilmente cambios metalúrgicos microscópicos y a oxidarse cuando se someten a altas temperaturas. Estos cambios suelen ser irreversibles y se traducen en grandes inhomogeneidades de los hilos. Con cuidados especiales, este tipo de termopares pueden alcanzar incertidumbres de medida de varias décimas de grado en un rango muy limitado de temperaturas, aunque lo más común es encontrar incertidumbres de medida de varios grados.

El termopar tipo K es el termopar de metales comunes más utilizado, debido a su amplio rango de uso, alta tolerancia a atmósferas oxidantes e inertes y debido a su bajo coste. Sin embargo, se vuelve inhomogéneo con mucha facilidad, de forma que sus medidas de temperatura tienen elevadas incertidumbres. Otro factor a considerar es que sufre de histéresis cuando se somete a ciclos térmicos entre 250 °C y 500 °C.

El termopar tipo N fue desarrollado para mejorar y eliminar los problemas de los termopares tipo K.

El termopar tipo J puede ser utilizado en atmósferas reductoras a altas temperaturas y en atmósferas oxidantes si el diámetro del hilo es lo suficientemente grande. El termopar tipo T presenta buenas características para hacer medidas de temperaturas bajas, aunque deben tomarse especiales precauciones debido a la alta conductividad térmica del termoelemento de cobre.

4.4.4. Otros termopares

4.4.4.1. *Volframio-Renio*

Este tipo de termopares pueden ser utilizados a temperaturas altas, hasta 2400 °C, pero presentan el inconveniente de que el volframio puro es muy difícil de producir y es

Termopares

propenso a volverse frágil con su uso, por lo que necesitan fundas apropiadas para prevenir la oxidación y el estrés mecánico. Por otro lado, el coeficiente Seebeck es muy pequeño a bajas temperaturas, lo que lo convierte en inútil a temperaturas inferiores a 400 °C. Se han realizado varios estudios sobre distintas aleaciones de wolframio renio, entre los que destacan los realizados sobre termopares tipo C (W-5%Re/W-26%Re) y tipo A (W-5%Re/W-20%Re), que han sido incluidos recientemente en la norma IEC 60584-1 [18]. Probablemente este tipo de termopares verán incrementada su utilización en los próximos años.

En los últimos años se ha venido realizando un gran esfuerzo por realizar medidas consistentes de temperatura en reactores nucleares. El termopar tipo C es un candidato a poder realizar dichas mediciones hasta 2000 °C. Sin embargo, en la construcción de estos termopares se debe tener mucho cuidado con las impurezas de los termoelementos, ya que a la deriva de los termopares debido a su exposición a altas temperaturas podría añadirse la deriva debida a la transmutación de las impurezas y de los propios termoelementos debido a bombardeo de los neutrones. Los materiales aislantes de los hilos y las fundas protectoras de los termopares utilizados en ambientes nucleares deben ser especiales y resistentes a la transmutación. Se suele utilizar berilia como elemento aislante y molibdeno como funda protectora.

4.4.4.2. Mo/Nb

Este tipo de termopar se está estudiando en la actualidad para realizar medidas en ambientes en los que existen flujos de neutrones o con contaminación nuclear [5], [6], [7] y [29]. Ahora bien precauciones adicionales deben considerarse al realizar medidas de temperatura con este tipo de termopares debido a la facilidad con la que se oxidan a altas temperaturas, lo que provoca grandes derivas. Este tipo de termopares deben trabajar en atmósfera inerte.

4.5. Fuentes de incertidumbre en la medida de temperatura con termopares

Es un error muy común considerar que cuando un termómetro se introduce en un determinado sistema, el termómetro mide la temperatura de dicho sistema. Varios errores se producen en casi todas las medidas realizadas por termómetros, lo que hace prácticamente imposible realizar medidas perfectas de temperatura. Estos errores se deben a que nunca se produce un equilibrio térmico perfecto entre el termómetro y el sistema cuya temperatura se desea medir o a que la inserción del propio termómetro genera perturbaciones en la propia temperatura del sistema. Para el caso de los termopares, además se debe considerar que la parte activa de un termopar se distribuye a lo largo de toda su longitud.

4.5.1. Efectos térmicos.

Los efectos térmicos en la lectura de los termopares son los mismos que actúan sobre otros termómetros de contacto: profundidad de inmersión, acoplamiento térmico, tiempo de estabilización e influencia de la radiación térmica. Debido a la gran variedad y maneras de construir termopares lo idóneo sería determinar estos factores experimentalmente. A continuación se van a dar unas consideraciones generales.

4.5.1.1. Error por profundidad de inmersión

El error por profundidad de inmersión proviene principalmente de que el propio termómetro es un medio perfecto por el que se produce una fuga continua de flujo de calor, por conducción, convección y radiación, entre el sistema de interés donde se quiere determinar la temperatura y el medio que lo rodea, provocando que el termómetro este a una temperatura ligeramente distinta a la del sistema de interés.

Termopares

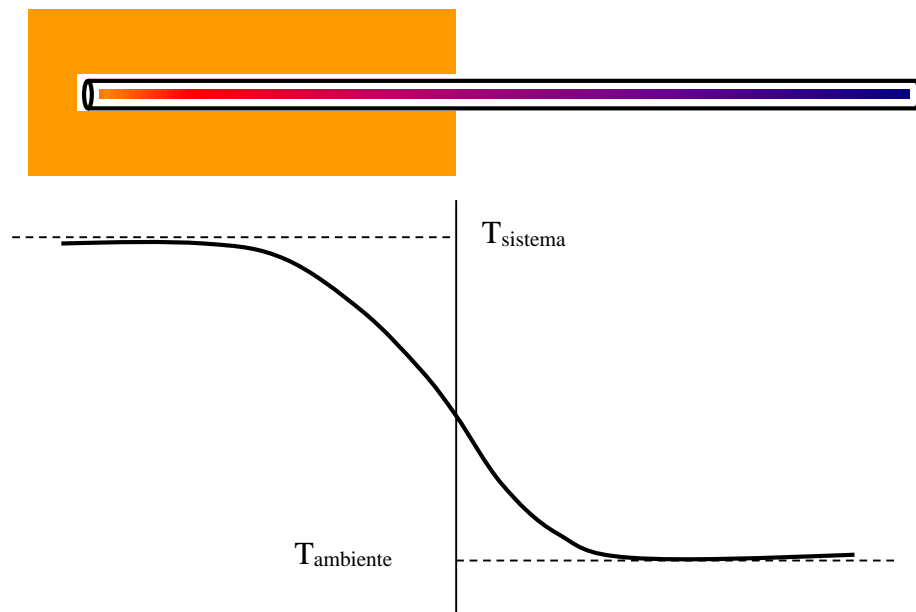


Figura 4.8: Flujo de calor a lo largo de un termómetro

El flujo de calor a lo largo de un termopar puede verse en la Figura 4.8, donde la temperatura a lo largo del mismo varía de forma continua, estando la junta de medida del termopar a una temperatura cercana a la del sistema a medir, el cual transfiere parte de su calor al termómetro para reemplazar el calor perdido por la conducción del termopar, siendo este flujo de calor una función del gradiente de temperatura entre la temperatura del sistema de interés y la del medio que lo rodea. La existencia de dicho flujo de calor es una indicación de que la temperatura del sistema es distinta a la temperatura del termómetro.

Un modelo matemático simple, ecuación 4.3, describe el flujo de calor en el termopar cerca de la junta de medida, que relaciona el error de lectura del termopar con la longitud de inmersión de dicho termopar, L , donde d_{eff} es el diámetro efectivo del termopar y K es una constante aproximadamente igual, pero siempre inferior a 1. Tanto d_{eff} como K no son conocidas y dependen de la resistencia térmica y del acoplamiento térmico entre el sistema de interés y el termómetro, por lo que dependen del medio de interés y del diseño del propio termómetro

$$\Delta T_{medida} = (T_{ambiente} - T_{sistema}) \cdot K \cdot \exp\left(\frac{-L}{d_{eff}}\right) \quad (4.3)$$

La ecuación 4.3 es muy útil para determinar la profundidad de inmersión mínima del termómetro que minimiza el error por conducción. Experimentalmente, este error puede ser determinado cambiando la profundidad de inmersión del termopar uno o dos centímetros y verificando que la lectura del termopar no cambia sustancialmente. Al realizar esta prueba no podemos olvidar que el cambio de lectura puede ser debida a errores por inhomogeneidad de los hilos, en vez de por errores de conducción.

4.5.1.2. Error por capacidad calorífica

Cuando un termómetro a temperatura ambiente se sumerge en un medio caliente, el termómetro va cambiando su temperatura para alcanzar el equilibrio térmico, lo que requiere la transmisión de una cantidad de calor al termómetro, que proviene del medio. Si no existe una fuente de calor adicional que reemplace el calor trasferido, la temperatura del sistema descenderá en una cantidad proporcional a su propia capacidad calorífica. Con el tiempo el termómetro y el sistema llegarán a un equilibrio térmico pero no a la temperatura inicial del sistema, sino a una temperatura cuyo valor esta entre la temperatura inicial del termómetro y la temperatura inicial del sistema (4.4)

$$T_{medida} = T_{inicial_sistema} + \frac{C_{termómetro}}{C_{sistema} + C_{termómetro}} \cdot (T_{inicial_termómetro} - T_{inicial_sistema}) \quad (4.4)$$

Siendo $C_{sistema}$ y $C_{termómetro}$ las capacidades caloríficas del sistema y del termómetro respectivamente. Que se definen como la cantidad de calor necesaria para aumentar su temperatura en 1 °C.

Hay diversas soluciones para reducir o corregir este error de capacidad calorífica, como utilizar un termómetro con muy pequeña capacidad calorífica (por ejemplo, con poca masa) o pre-calentar el termómetro a una temperatura cercana a la del sistema. Es

Termopares

posible medir experimentalmente el descenso en temperatura debido al acoplamiento térmico introduciendo un segundo termómetro o bien retirando el termómetro dejarlo enfriar a temperatura ambiente y después volviéndolo a introducir.

4.5.1.3. Errores por tiempo de estabilización

En medios donde existen sistemas de control de temperatura, como baños u hornos, el error por capacidad calorífica es despreciable, sin embargo debemos considerar que el sistema de control tardará algún tiempo en reemplazar el calor perdido por el calentamiento del termómetro y al termómetro le llevará algún tiempo alcanzar la temperatura de dicho sistema. Si no se espera el tiempo suficiente se cometerá un error de lectura del termómetro.

Sistemas y termómetros con alta capacidad calorífica necesitan más tiempo de estabilización y éste disminuye a medida que la conductividad térmica sistema-termómetro es mayor. La relación de la capacidad calorífica entre la conductividad térmica, se denomina constante de tiempo del termómetro y describe el tiempo necesario de un objeto para responder a un cambio de temperatura.

El modelo (4.5) estima el error que se comete por tiempo de estabilización, donde t es el tiempo entre la inmersión y la lectura del termómetro y nos proporciona una indicación del tiempo que se debe esperar para tomar la lectura del termómetro con un error por falta de estabilidad despreciable

$$\Delta T_{medida} = (T_{inicial_termómetro} - T_{sistema}) \cdot e^{\left(\frac{-t}{t_0}\right)} \quad (4.5)$$

$$t_0 = \frac{cte_tiempo_termómetro}{e} \quad (4.6)$$

4.5.1.4. Errores por radiación

La radiación es una de las fuentes de error más esquivas en termometría, debido a que a menudo despreciamos la influencia de cualquier fuente de radiación en la medida de temperatura.

A temperatura ambiente todos los objetos emiten y absorben radiación térmica que es energía en forma de ondas electromagnéticas cuya radiación por unidad de área sigue la ley de Stefan-Boltzmann (4.7), donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann y ε es la emisividad de la superficie de un objeto, que caracteriza la habilidad de un objeto para emitir o absorber radiación térmica y toma un valor entre 0 y 1. Cuando el valor de la emisividad es 1, estamos ante un cuerpo negro, es decir un perfecto absorbedor y un perfecto emisor.

$$E = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (4.7)$$

La transferencia neta de calor por radiación entre un objeto y el ambiente que lo rodea viene indicado en (4.8), siendo A el área de la superficie del objeto.

$$\dot{q}_{radiación} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_{objeto}^4 - T_{ambiente}^4) \quad (4.8)$$

Este flujo de calor entre ambiente-termómetro y viceversa, puede evitar que el equilibrio térmico sea alcanzado e introduce errores en la lectura del termómetro.

Hay dos estrategias básicas para evitar o disminuir el error por radiación, por un lado, eliminar la fuente de radiación o, en el caso de que esto no sea posible, apantallar dicha fuente.

4.5.2. Errores por falta de homogeneidad de los hilos

Tal y como se ha señalado con anterioridad la falta de homogeneidad de los hilos de un termopar constituye la mayor fuente de error y de incertidumbre en la medida de temperatura con termopares. Las inhomogeneidades en los termoelementos pueden ser inducidas de diferentes formas:

4.5.2.1. Contaminación

La contaminación de los termoelementos por impurezas provenientes del ambiente que los rodea es, con mucho, la mayor fuente generadora de inhomogeneidades en los hilos de un termopar y puede provocar en último término la rotura de los hilos contaminados.

La contaminación puede ser minimizada con una limpieza y manejo adecuado de los hilos en el proceso de ensamblaje del termopar y con la utilización de varillas aislantes y protectoras de materiales tales que ellas mismas no contaminen a los termoelementos y que a su vez eviten la contaminación con impurezas del ambiente, como por ejemplo, los iones metálicos que existen en el interior de los hornos cuando estos trabajan a alta temperatura. Otro punto a tener en cuenta es que la atmósfera que rodea al termopar debe ser la adecuada para el óptimo funcionamiento de éste, así los termopares de la familia Pt-Rh pueden trabajar en atmósferas oxidantes, mientras que los termopares de W-Re necesitan atmósferas inertes o el vacío.

4.5.2.2. Estrés Mecánico

El estrés mecánico puede ser causado de diferentes formas, por ejemplo, como resultado del distinto coeficiente de expansión de los dos hilos o de la varilla de aislamiento, o como resultado de un manejo no lo suficientemente cuidadoso. En este caso, el daño tiende a ser producido en los puntos de los hilos que coinciden con la posición superior de la varilla de alúmina, que suele coincidir con posiciones cercanas a la entrada del horno, y por lo tanto en el punto situado en el mayor gradiente de temperatura, lo que hace que la influencia de este tipo de homogeneidades sea muy grande.

El efecto de las tensiones mecánicas es la reducción del valor del coeficiente de Seebeck, pero puede ser eliminado con tratamientos térmicos adecuados

4.5.2.3. Cambios estructurales

La deriva de los termopares puede producirse incluso si estos han sido tratados térmicamente, ensamblados de una manera óptima y tratados delicadamente. Esto es debido a que los cambios estructurales en los termoelementos pueden producirse como resultado de una exposición prolongada a temperaturas altas, principalmente en el caso de las aleaciones, que cambian lentamente su estructura cristalina hacia un estado de energía mínima, cambiando su coeficiente Seebeck.

La ecuación que describe el comportamiento real de un termopar es (4.9) [21]:

$$E = \int_0^l S_i(x, T) \Delta T \cdot dx \quad (4.9)$$

donde x se refiere al punto longitudinal del termopar, i el tipo de termopar, l la longitud total del termopar y ΔT el gradiente de temperatura. Por lo que la f.e.m. generada depende de la distribución de temperatura a lo largo de los hilos y de los coeficientes Seebeck, $S_i(x, T)$, que a su vez dependen de la temperatura y de la posición.

4.5.2.4. Métodos de medida de la falta de homogeneidad de un termopar

Los métodos para determinar la inhomogeneidad de los hilos pueden clasificarse en dos grupos. En uno de ellos el termoelemento se introduce en una zona uniforme en temperatura, como una célula de un punto fijo, un baño con líquido agitado o en un horno de alta uniformidad vertical. La homogeneidad del termoelemento se determina midiendo la variación de f.e.m. generada por el termoelemento al cambiar su profundidad de inmersión en el medio isoterma. Este método presenta la limitación de que solo se puede medir la homogeneidad de un termopar en un rango pequeño de su

Termopares

longitud y no puede ser separado de otros cambios térmicos, como los efectos de conducción.

El otro grupo consiste en el desplazamiento a velocidad uniforme y por toda la longitud del termoelemento de una pequeña fuente de calor a una determinada temperatura y por consiguiente la generación de un gradiente de temperatura.

En cualquier caso, se recomienda que la falta de homogeneidad de los hilos sea determinada a la temperatura más alta de utilización. Si esto no es posible el máximo error por falta de homogeneidad del termopar a una temperatura diferente a la de la temperatura en que fue determinada puede extrapolarse mediante la ecuación (4.10) [22].

$$\Delta V_{1000^{\circ}C} = \Delta V_{200^{\circ}C} \cdot \frac{V_{1000^{\circ}C} - V_{23^{\circ}C}}{V_{200^{\circ}C} - V_{23^{\circ}C}} \quad (4.10)$$

Donde $\Delta V_{1000^{\circ}C}$ es el máximo error por falta de homogeneidad a $1000^{\circ}C$, $V_{1000^{\circ}C}$ la fuerza electromotriz del termopar a $1000^{\circ}C$, $\Delta V_{200^{\circ}C}$ el valor de error por falta de homogeneidad, determinado a $200^{\circ}C$, $V_{200^{\circ}C}$ la fuerza electromotriz del termopar a $200^{\circ}C$ y $V_{23^{\circ}C}$ la fuerza electromotriz del termopar a $23^{\circ}C$.

4.5.3. Errores de aislamiento

La resistencia de las vainas cerámicas que actúan como aislante de cada termoelemento y de los aislantes de los propios hornos de temperatura, decrecen con la temperatura, especialmente a temperaturas superiores a $600^{\circ}C$ para los materiales de los hornos y a temperaturas superiores a $1500^{\circ}C$ para vainas de alúmina de alta pureza. Esta falta de aislamiento hace que los electrones generados por efecto Seebeck migren por dichos materiales de aislamiento, en vez de por los propios hilos metálicos, generándose fuerzas electromotrices parásitas y, por tanto, un error en la medida de temperatura [31].

3.5.6. Otros errores

Otros errores a considerar son: Errores en la junta de referencia, errores de interferencia, errores de resistencia de los hilos.

Capítulo 5

Procedimiento de calibración de termopares

Procedimiento de calibración de termopares

5.1 Objetivo

El objetivo de este capítulo es describir el procedimiento de calibración de termopares en puntos fijos de la EIT-90, Estaño (231,928 °C), Zinc (419,527 °C), Aluminio (660,323 °C), Plata (961,78 °C) y Cobre (1084,62 °C) y la posterior evaluación de la incertidumbre asociada a dicha calibración.

5.2. Procedimiento de calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos.

En la calibración de termopares de metales nobles se determina la fuerza electromotriz generada en el termopar, $E(t)$, en cada punto fijo de calibración, t . Dicha fuerza electromotriz es función de la diferencia de temperaturas entre la junta fría y la de medida, pero, más específicamente es generada como el resultado de los gradientes de temperatura que existen a lo largo de los hilos conductores. Medidas efectivas y calibraciones son posibles sólo si la junta de medida y la de referencia están mantenidas en zonas isotermas y a una profundidad suficiente para evitar flujos térmicos, de este modo se puede asegurar que cada junta alcanza la temperatura de su entorno. La magnitud de la fuerza electromotriz generada por el termopar depende de los materiales de los conductores usados en el termopar y de su estado. Cambios en la composición y condiciones de los materiales causados por contaminación, tensiones mecánicas o tratamientos térmicos, también influyen y modifican la fuerza electromotriz y la calibración asociada. De cualquier forma, estos cambios influyen sólo si están localizados en una región con gradientes de temperatura y no son detectados en una recalibración si, por ejemplo, la zona del conductor alterada, está localizada en una zona isoterma.

Se busca determinar la lectura del termopar en cada punto fijo de calibración, lo que implica la definición de una función modelo (5.1). Para ello se supone que la temperatura verdadera t a la que se encuentra la junta caliente del termopar se puede expresar como la temperatura medida t_x más unas variaciones de temperatura δt relacionadas con las posibles correcciones asociadas a la realización de los puntos fijos.

$$t = t_x + \delta t \quad (5.1)$$

5.2.1. t_x : Determinación de la temperatura del punto fijo

La calibración se realiza a temperatura decreciente ya que las temperaturas altas se podrían generar tratamientos térmicos en los termoelementos, liberación o generación de tensiones mecánicas, así como ligeros cambios en su composición causados por contaminación. Estos cambios modifican la fuerza electromotriz generada en el termopar y por lo tanto la calibración asociada en el caso de que se realizase a temperaturas crecientes.

La calibración en puntos fijos puede realizarse tanto en mesetas de solidificación como de fusión. Las mesetas se inician con un termopar de control, lo que permite asegurar que la temperatura de calibración es la correspondiente al cambio de fase de la sustancia implicada.

La célula del punto fijo habrá pasado toda la noche varios grados Celsius por encima o por debajo de la temperatura correspondiente al punto fijo, según se quiera realizar la solidificación o la fusión respectivamente. Al principio de la mañana, se calcula la corrección del controlador del horno. Para ello se introduce el termopar de control en el pozo termométrico de la célula y, una vez estabilizado, se calcula la diferencia entre la lectura del termopar y el indicador del controlador del horno. Este valor es la corrección del controlador del horno, que se fijará en el mismo para su uso y comprobación en medidas posteriores.

A continuación, se cambia el punto de consigna del horno a $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ó $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la temperatura del punto fijo según se busque meseta de solidificación o de fusión. Una vez que se observe el inicio de meseta, se modifica el punto de consigna a $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ó $+1\text{ }^{\circ}\text{C}$ del valor de meseta, de forma que ésta pueda durar el tiempo suficiente para llevar a cabo la calibración.

En los casos en que sea necesaria una mejor exactitud en las medidas, estas se realizarán en mesetas de solidificación, formando una interface sólida a lo largo del pozo termométrico, mediante la inserción de 2 varillas de cuarzo a temperatura ambiente y una vez que se ha cambiado el punto de consigna a $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la temperatura del punto fijo y se observe que se ha pasado el sobreenfriamiento. En cada meseta se podrán calibrar varios termopares, aunque cada tres, es recomendable introducir el termopar de control para comprobar que aún existe meseta.

Las células de los puntos fijos del estaño, zinc, aluminio y plata se calibran y trazan al Patrón Nacional de Temperatura mediante su calibración en el laboratorio primario de temperatura del Centro Español de Metrología. En el caso de que las células de los puntos fijos superen una serie de requisitos, las incertidumbres asignadas a cada una de las células de puntos fijos son las que se muestran en la tabla 5.1.

Estaño	Zinc	Aluminio	Plata	Cobre
4,0 mK	5,0 mK	19,0 mK	37,5 mK	0,17 K

Tabla 5.1. Incertidumbre expandida ($k = 2$) de calibración de las células de puntos fijos

La calibración o asignación de valor de temperatura a la célula de cobre es diferente al resto de los puntos fijos previamente mencionados. En la EIT-90 se establece que el límite superior en el cual los termómetros de resistencia de platino actúan como instrumento de interpolación es el punto fijo de la plata ($961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para temperaturas superiores el instrumento de interpolación, definido en la EIT-90, es el termómetro de radiación. La asignación de valor de temperatura a la célula de cobre mediante termómetros de radiación se realiza con unas incertidumbres relativamente altas, si los comparamos con las correspondientes a lecturas de los termopares en dicho punto fijo. Por lo que, la trazabilidad de dicho punto fijo en el CEM viene directamente de la participación en comparaciones internacionales de termopares de pt/pd calibrados en el punto fijo del cobre. Por ejemplo, la comparación EUROMET nº 624 [32], la comparación EUROMET nº 624 [9] cuyos resultados se ven en las figuras 5.1 y 5.2 y el

Procedimiento de calibración de termopares

proyecto EURAMET nº 1268 [10], aún en curso. Para determinar si el valor CEM de temperatura del punto fijo del cobre deriva entre comparaciones internacionales, existen una serie de termopares de metales nobles que registran periódicamente las mesetas de fusión y solidificación (figura 5.3) y por lo tanto las posibles derivas de dicha célula del punto fijo, así como una serie de células de cobre que se comparan periódicamente.

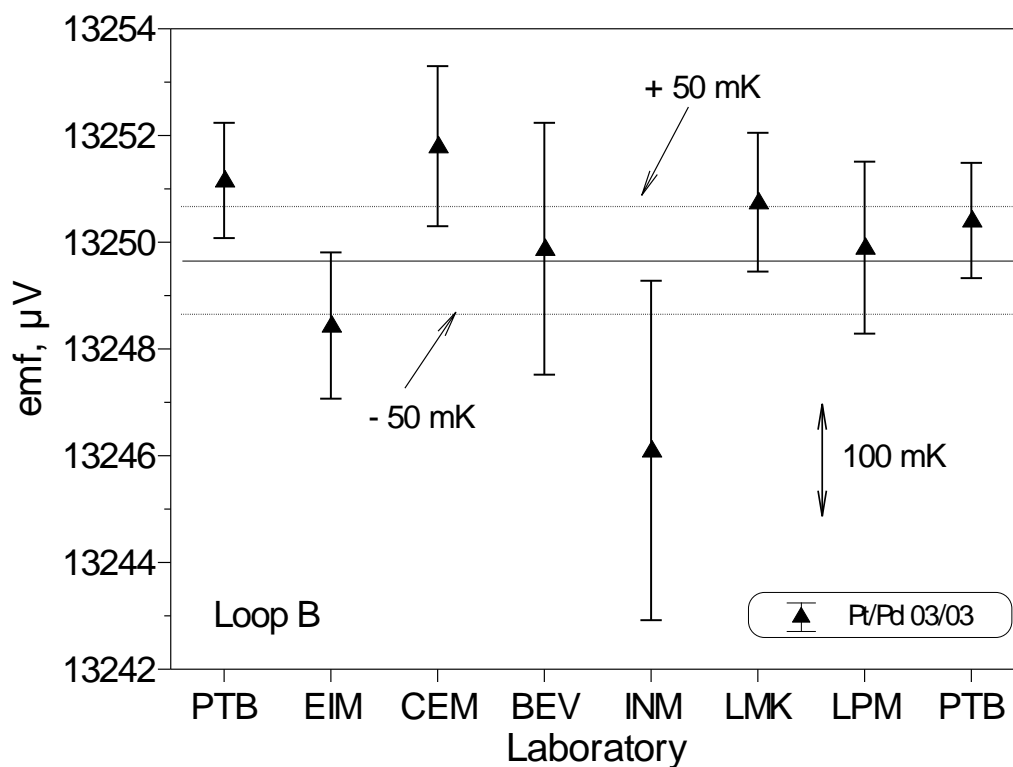


Figura 5.1: Lectura del termopar Pt/Pd 03/03 en las células de cobre de distintos centros nacionales de metrología europeos, con los correspondientes valores de incertidumbre para $k = 1$.

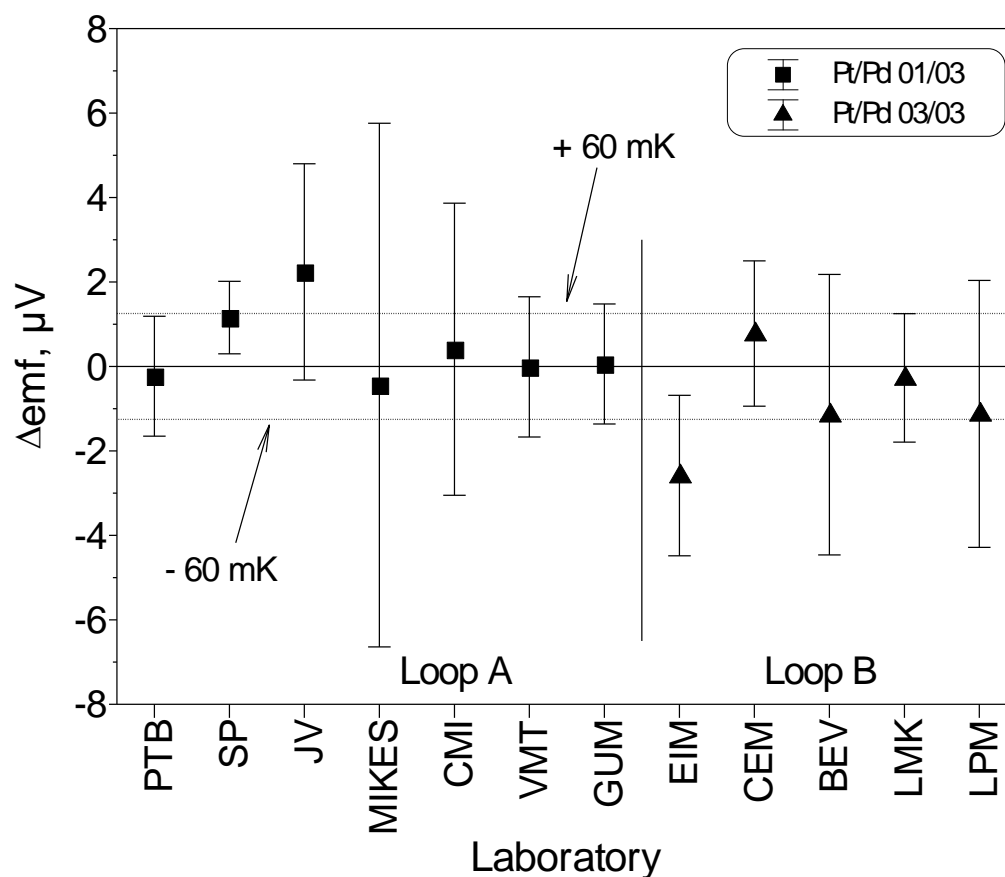


Figura 5.2. Desviaciones de las lecturas del termopar y la incertidumbre expandida asociada ($k=2$) en el punto fijo del cobre de distintos centros de metrología europeos, con respecto al punto fijo del cobre del PTB (instituto alemán).

Procedimiento de calibración de termopares

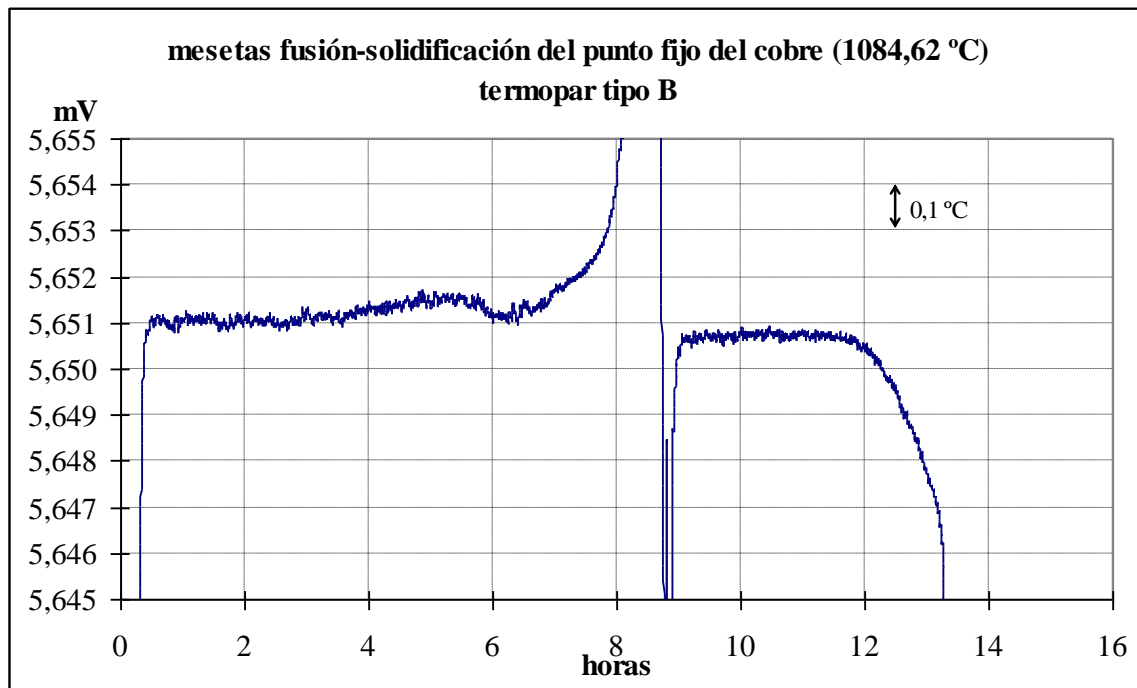


Figura 5.3. Registro con un termopar tipo B de las mesetas de fusión y solidificación del punto fijo del cobre (1084,62 °C)

En el caso de la calibración de termopares en el punto fijo del cobre, la temperatura de la junta de medida, t , se obtiene de la expresión:

$$t \cong t_x + \delta t_{imp} + \delta t_m \quad (5.2)$$

Donde:

δt_{imp} : Es la posible corrección asociada a las impurezas de la célula de cobre, se estima a partir de la diferencia entre el principio de la meseta de solidificación y el final de la meseta de fusión. De la figura 5.3 se puede asignar un valor máximo para esta componente es inferior a 1 μ V.

δt_m : Posible corrección asociada a la determinación de la meseta, que se valora a partir de la máxima pendiente encontrada a lo largo de las mesetas de solidificación o de fusión durante el tiempo útil para realizar calibraciones (4 o 5 horas).

Una vez determinada la temperatura de la junta caliente, se determina la lectura del termopar durante la calibración, que puede expresarse como:

$$\begin{aligned}
 E(t) &= E_x(t_x) + \delta E_e + \delta E_0 + \delta E_h + \delta E_{rep} + \delta E_{mi} + c_t \cdot \delta t \cong \\
 &\cong E_x + \delta E_e + \delta E_0 + \delta E_h + \delta E_r + \delta E_{mi} + c_t \cdot (t - t_x)
 \end{aligned}
 \tag{5.3}$$

Donde se han incluido diversas posibles correcciones, que se describen en la tabla 5.2. y se ha utilizado la ecuación (5.1) para estimar las variaciones δt , siendo el coeficiente de sensibilidad del termopar, c_t :

$$c_t = \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)
 \tag{5.4}$$

$E(t)$	Fuerza electromotriz de un termopar a la temperatura t
$E_x(t_x)$:	Valor de f.e.m. del termopar a una temperatura t_x medida por el sistema de adquisición de datos de termopares
δE_0	Variaciones de f.e.m. debidas a de la junta fría
δE_h	Variaciones de f.e.m. por falta de homogeneidad del termopar
δE_{rep}	Variaciones de f.e.m. por falta de repetibilidad del termopar
δE_e	Variaciones de f.e.m. por falta de estabilidad en la lectura del termopar
δE_{mi}	Variaciones de f.e.m. por la existencia de magnitudes de influencia adicionales.
c_t	Coeficiente de sensibilidad del termopar a la temperatura t .
t :	Temperatura verdadera
t_x	Temperatura asignada a un punto de calibración
δt	Variaciones de temperatura

Tabla 5.2. Posibles correcciones a realizar a la lectura de un termopar cuando se está calibrando a una temperatura t

5.2.2. E_x : Lectura del termopar por el sistema de adquisición de datos:

Las fuerzas electromotrices generadas en un termopar como consecuencia de la diferencia de temperatura entre la junta de referencia y la junta de medida son del orden de los milivoltios en el margen de temperaturas indicado. Esto requiere que los sistemas para medir dichas tensiones estén adaptados a este rango de trabajo y optimizados en el caso de que se quiera detectar y corregir errores sistemáticos, anular el ruido eléctrico y reducir la incertidumbre de lectura lo máximo posible.

El valor de f.e.m. E_x que asignamos al termopar en un punto de calibración puede escribirse como:

$$E_x = F \cdot [L_{0,1}(j) - (C + \delta V_0 + \delta V_s)] + \delta V_1 \cong F \cdot [L_{0,1}(j) - C] + \delta V_0 + \delta V_s + \delta V_1 \quad (5.5)$$

Donde se ha considerado un factor F asociado a la calibración del voltímetro y componentes adicionales como las variaciones del cero del voltímetro, δV_0 , las variaciones entre canales, δV_s y una posible falta de linealidad del voltímetro, δV_1 . $L_i(j)$ es el valor de lectura del voltímetro para j voltios en el rango i .

Con el objeto de obtener una medida con la menor incertidumbre posible y poder considerar las especificaciones del fabricante del voltímetro a 24 horas, se desarrolla un procedimiento para calibrar el voltímetro cada día en el que se realiza medidas. La calibración diaria del voltímetro implica configurar un sistema de adquisición de lecturas de termopares, formado por diversos equipos:

-Patrón de tensión de estado sólido o diodo zener, calibrado en el Área de electricidad del Centro Español de Metrología y por lo tanto con trazabilidad a patrones nacionales, con una incertidumbre relativa en la salida de 10 V del orden de 5×10^{-7} para un factor de cobertura $k = 2$ y una deriva máxima de $20 \mu\text{V/año}$.

El diodo Zener es la parte esencial de los reguladores de tensión o patrones de tensión de estado sólido, que polarizado inversamente, generan una tensión casi

constante con independencia de que se generen grandes variaciones de la tensión de red en la alimentación del zener, de la resistencia de carga y de la temperatura.

-*Divisor de tensiones*, que consiste en un dispositivo que reparte la tensión de una fuente entre una o más impedancias conectadas en serie. El divisor de tensiones se calibra cada semana que se vayan a realizar medidas, con incertidumbre de calibración en la relación 1:100 de 1×10^{-6} para un factor de cobertura $k = 2$.

-*Voltímetro digital* caracterizado cada cinco años y calibrado en el fondo de escala del rango de utilización (0,1 V) al comienzo del día en el que se vayan a realizar medidas, con una incertidumbre de calibración del orden de $0,6 \mu\text{V}$ para un factor de cobertura $k = 2$.

-*Selector de canales* con diferencia de f.e.m entre canales inferior a 70 nV, comprobado periódicamente, con un canal en corto que se utiliza como referencia.

En la calibración del voltímetro todos los elementos se conectan tal y como muestra la figura 5.4:

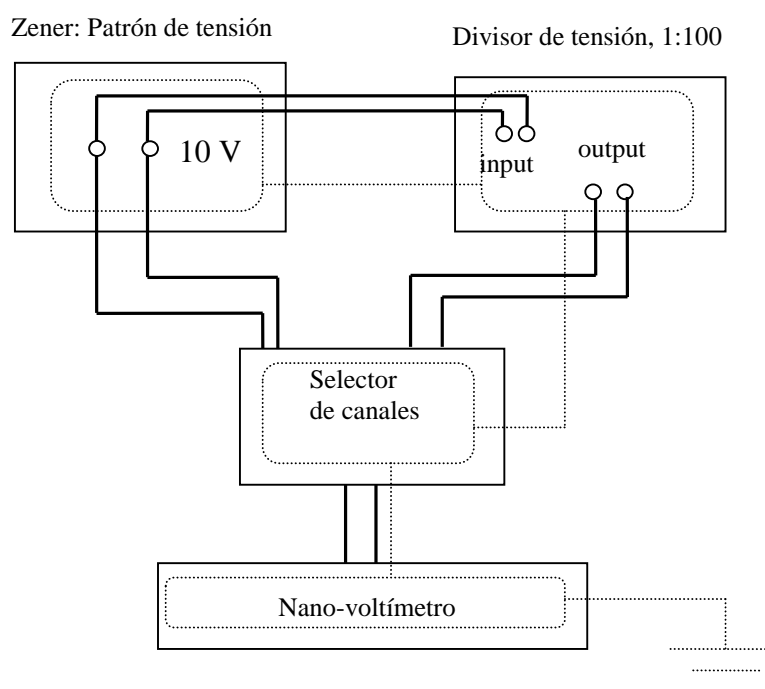


Figura 5.4. Montaje del sistema de adquisición de datos

Procedimiento de calibración de termopares

Las actividades a realizar para la calibración del voltímetro son:

5.2.2.1. Comprobación del selector de canales.

Antes de realizar cualquier medida se toma la precaución de medir los cortos del selector de canales periódicamente para comprobar que dicho equipo no introduce errores sistemáticos en la calibración del voltímetro. Se considera que el selector de canales es adecuado cuando las diferencias entre canales permanecen dentro del valor considerado en el cálculo de incertidumbres, 70 nV.

5.2.2.2. Calibración del divisor de tensiones.

El siguiente paso consiste en la calibración del divisor de tensiones, para ello se compara la tensión 10 V generada en el patrón de estado sólido y medida por el voltímetro, con esa misma tensión, pero tras pasar por el divisor de tensiones en la relación 1:100. Así quedará determinado el valor de la relación 1:100. El fundamento de la medida es la linealidad del voltímetro utilizado.

La utilización del valor 10 V del zener como referencia, y no de 1 V ó 1,018 V, que en principio parece más conveniente, viene impuesta por la constitución interna del zener, que por medio de dos divisores resistivos de fuerza electromotriz, divide la salida precisa de 10 V a 1 V y 1,018 V; así como por la baja impedancia de entrada del divisor en la relación 1:10, que modifican el valor del zener y que queda descrito en la figura 5.5.

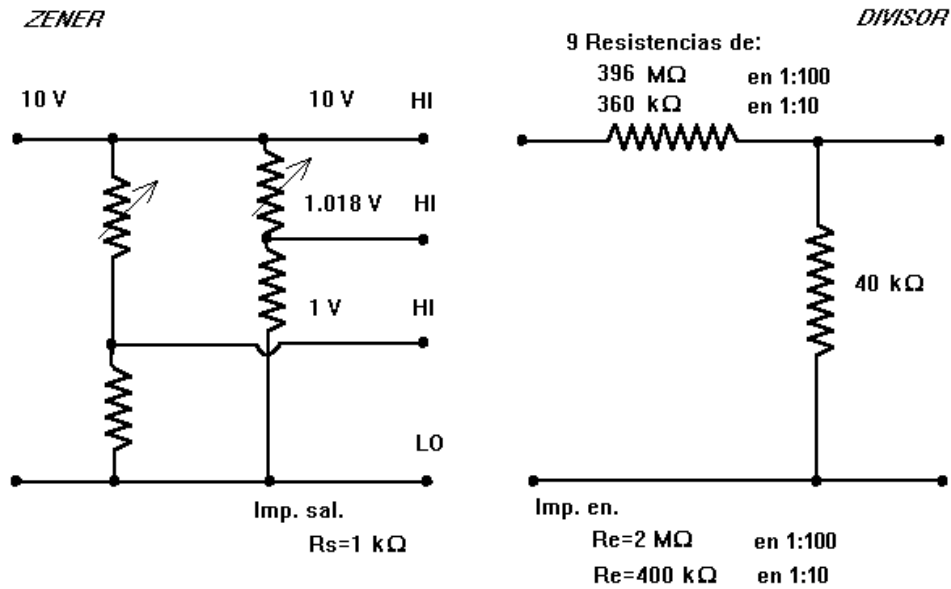


Figura 5.5. Esquemas eléctricos internos del zener y del divisor de tensiones

La impedancia de salida del zener (R_s) quedara en paralelo con la de entrada del divisor (R_e). Por tanto la resistencia total R_t :

$$\frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_e} \quad (5.6)$$

Despejando R_t en la ecuación (5.6):

$$R_t = R_s \cdot \left(\frac{1}{\frac{R_s}{R_e} + 1} \right) \quad (5.7)$$

Como $\frac{R_s}{R_e}$ tanto para la relación 1:10 como para la 1:100 son mucho menores que 1, aplicamos el desarrollo en serie de Taylor al segundo factor del segundo miembro de la ecuación (5.7) y quedándonos con los dos primeros elementos de la serie, obtenemos:

Procedimiento de calibración de termopares

$$R_t \approx R_s \cdot \left(1 - \frac{R_s}{R_e}\right) \quad (5.8)$$

Para la relación 1:10 los valores de impedancia de entrada y salida son:

$$R_s = 1 \text{ k}\Omega \quad R_e = 400 \text{ k}\Omega$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (5.8):

$$R_t \approx R_s \cdot (1 - 0,0025) \quad (5.9)$$

Para la relación 1:100 los valores de impedancia de entrada y salida son:

$$R_s = 1 \text{ k}\Omega \quad R_e = 2 \text{ M}\Omega$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (5.8):

$$R_t \approx R_s \cdot (1 - 5 \times 10^{-4}) \quad (5.10)$$

Por tanto, la resistencia a la salida del divisor de tensiones es un 0,25 % inferior respecto a la de salida del zener cuando la relación del divisor es 1:10, mientras que si la relación del divisor es 1:100 la resistencia de salida del zener se disminuye en un 0,05 % tras pasar por el divisor.

De aquí se infiere la necesidad del uso de 10 V como referencia, y del divisor en su relación 1:100. En este caso el divisor utilizado no carga al zener y por tanto no existe ese error.

5.2.2.3. Calibración del fondo de escala del voltímetro en el rango 0,1 V.

Una vez conocido el valor de la relación del divisor, se utilizarán los 10 V del zener a través del divisor (1:100), para obtener 0,1 V en el rango a calibrar. Usando el valor real del zener, dado por su certificado de calibración, podremos calcular el factor de

corrección del voltímetro, F , en el rango 0,1 V, que deberemos aplicar al hacer cualquier lectura de termopares.

El factor de corrección del voltímetro F , puede ser calculado mediante la expresión (5.11):

$$F \cong \frac{Z(\delta Z_c + \delta Z_d)}{L_{0,1}(0,1)} \cdot \frac{L_{10}(0,1)}{L_{10}(10)} \quad (5.11)$$

5.2.3. δE_e : Estabilidad de la lectura del termopar.

Para asegurar que el termopar ha alcanzado la temperatura del punto fijo y que proporciona una lectura estable, se realizarán 10 medidas del termopar y se estima que la lectura es estable cuando la desviación típica de la media de las 10 lecturas realizadas en cada meseta, sea inferior a 0,1 μV .

5.2.4. δE_0 : Realización de la junta fría.

Se comprobará que la junta fría del termopar no introduce errores adicionales, para ello y con ambas juntas de medida introducidas en un baño de hielo, se extrae la junta fría 2 cm y 4 cm y observando que no existan diferencias en los valores de fuerza electromotriz superiores a 0,5 μV . Para termopares tipo B y en el caso de que tuvieran junta fría, si hubiera alguna variación, deben considerarse e investigarse otras causas de error, pues la sensibilidad de este tipo de termopar alrededor de 0 °C es muy pequeña: -0,247 $\mu V/^\circ C$.

5.2.5. δE_h : Falta de homogeneidad del termopar

La corrección de la lectura del termopar asociada a la falta de homogeneidad de los termoelementos que forman el termopar es la más importante de todas las componentes debido a que en la mayoría de los casos es la que tiene un valor mayor.

Los métodos para determinar la inhomogeneidad de los hilos pueden clasificarse en dos grupos. En uno de ellos el termoelemento se introduce en una zona uniforme en temperatura, como una célula de un punto fijo, un baño con líquido agitado o en un horno de alta uniformidad vertical. La homogeneidad del termoelemento se determina midiendo la variación de f.e.m. generada por el termoelemento al cambiar su profundidad de inmersión en el medio isoterma. Este método presenta la limitación de que solo se puede medir la homogeneidad de un termopar en un rango pequeño de su longitud y no puede ser separado de otros cambios térmicos, como los efectos de conducción.

Otra manera de estudiar la homogeneidad de un termopar consiste en el desplazamiento a velocidad uniforme y por toda la longitud del termoelemento de un pequeño horno eléctrico a una determinada temperatura y por consiguiente la generación de un gradiente de temperatura controlado en el hilo.

En ambos casos, la falta de homogeneidad de los hilos de un termopar es recomendable que sea medida a la temperatura más alta posible.

En los casos en los que no sea posible medir la falta de homogeneidad de los hilos del termopar, la guía Euramet de calibración de termopares [33] recomienda considerar como componente de incertidumbre asociada para $k = 1$, el 20% de la tolerancia asociada a un termopar del mismo tipo, de clase 2, establecido en la norma UNE-EN 60584-2 [18]

5.2.6. δE_{rep} : Repetibilidad del termopar.

Para comprobar la repetibilidad del termopar, se obtendrán los valores de f.e.m. del termopar en calibración en dos mesetas distintas para cada uno de los puntos fijos, utilizando siempre el termopar de control para el inicio de las mismas. Las dos lecturas del termopar a calibrar en cada punto fijo no deberían diferir en más de $1 \mu\text{V}$. Si esta diferencia fuese superior, se puede realizar una tercera lectura del termopar en otra meseta o aumentar la incertidumbre de calibración del termopar por falta de repetibilidad.

5.2.7. δE_{mi} Otras causas.

Pueden existir causas adicionales de incertidumbre como por ejemplo la existencia de cables de extensión o de compensación, que se utilizan cuando en algunas situaciones prácticas se requiere que la junta de medida este alejada de la junta de referencia, es decir, se necesitarían termoelementos muy largos. Este aumento de longitud se consigue introduciendo entre la junta de medida y de referencia los denominados cables de extensión, que son hilos del mismo material que el termopar. En el caso de los termopares de metales nobles o puros, esta extensión de material aumenta el coste del termopar, por lo que se suelen introducir cables de compensación, que son hilos de distinto material.

La influencia de los cables de extensión o compensación es mínima si tanto estos hilos, como los conectores de unión con los hilos de termopar se sitúan en zonas isotermas. Aun así, son necesarios estudios sobre su influencia y una evaluación de la componente de incertidumbre asociada. El método de evaluación propuesto en este trabajo consiste en calentar la conexión existente entre los hilos del termopar y los cables de compensación o extensión, hasta al menos $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y registrar la influencia de este calentamiento en la lectura del termopar. Para asegurarnos de que la lectura del termopar está influenciada únicamente por el calentamiento de la conexión, se introducen en el punto del hielo tanto la junta de referencia como la de medida. La diferencia de f.e.m. leída por el termopar al calentar la conexión se incluirá en el cálculo de incertidumbres como magnitud de influencia adicional.

5.3. Evaluación de la incertidumbre asociada a la calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos

El primer paso para llevar a cabo una evaluación de incertidumbres es formular el modelo de medición que es una relación matemática entre todas las magnitudes que intervienen en el proceso de medición, en este caso la calibración del termopar en cada punto fijo. El modelo de medición (también llamando modelo matemático), transforma una serie de observaciones en el resultado de medida e incluye, generalmente, varias magnitudes de influencia no conocidas con exactitud. Este conocimiento imperfecto contribuye a la incertidumbre del resultado de medida, lo mismo que lo hacen las variaciones encontradas en las observaciones repetidas y en cualquier otra incertidumbre asociada al propio modelo de medición.

En la calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos, los modelos matemáticos ya han sido expuestos mediante las ecuaciones (5.1) y (5.3), donde se estima que las variaciones, δ , son nulas, no así sus incertidumbres.

Al igual que t y $E(t)$ se deducen a partir de una serie de magnitudes, conocidas como magnitudes de entrada, y que suelen ser medidas experimentales, las incertidumbres de t y de $E(t)$ pueden determinarse a partir de las incertidumbres de las magnitudes de entrada, denominándose incertidumbres típicas combinadas, u_c . Se trata de las desviaciones típicas estimadas asociadas a los resultados de t y de $E(t)$ y son iguales a la raíz cuadrada positiva de sus correspondientes varianzas combinadas, obtenidas a partir de todas las varianzas, σ_x , y covarianzas, $\sigma_{x,y}$, aplicando la ley de propagación de incertidumbres [17]. Dicha ley establece que para cualquier función con la forma:

$$z = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (5.12)$$

las incertidumbres de x_1, x_2, \dots, x_n se propagan de la siguiente manera:

$$\sigma_z^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} \right) \sigma_{x_i, x_j} \quad (5.13)$$

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres [17] a las ecuaciones (5.1) y (5.3) y suponiendo que las variables de entrada no están correlacionadas, es decir $\sigma_{x,y} = 0$:

$$u^2(t) = u^2(t_x) + u^2(\delta t) \quad (5.14)$$

$$u^2(E(t)) = u^2(E_x) + u^2(\delta E_e) + u^2(\delta E_0) + u^2(\delta E_h) + u^2(\delta E_{rep}) + u^2(\delta E_{mi}) + c_t^2 \cdot u^2(t) + c_t^2 \cdot u^2(t_x) \quad (5.15)$$

Por hipótesis inicial, t es la temperatura real del punto de calibración, desconocida siempre, a la que hemos asignado el valor t_x , por lo tanto $u^2(t)$ es nula y la ecuación (5.15) queda como sigue:

$$u^2(E) = u^2(E_x) + u^2(\delta E_e) + u^2(\delta E_0) + u^2(\delta E_h) + u^2(\delta E_{rep}) + u^2(\delta E_{mi}) + c_t^2 \cdot u^2(t_x) \quad (5.16)$$

Donde cada una de las componentes son:

5.3.1. t_x : Determinación de la incertidumbre asociada a la temperatura del punto fijo

Tal y como ya se ha indicado las células de los puntos fijos del estaño, zinc, aluminio y plata se calibran en el laboratorio primario de temperatura del Centro Español de Metrología y la incertidumbre asignada a cada una de las células de puntos fijos aparece en la tabla 5.1.

Por otro lado, la trazabilidad en el punto fijo del cobre proviene directamente de comparaciones internacionales. Para determinar la incertidumbre asociada se parte de la ecuación (5.3), donde se estima que todas las variaciones son nulas, no así sus incertidumbres y además no correlacionadas. Por lo tanto, aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (5.3):

$$u^2(t) = u^2(t_x) + u^2(\delta t_{imp}) + u^2(\delta t_m) \quad (5.17)$$

Donde:

Procedimiento de calibración de termopares

$u^2(t_x)$ es nula, pues por definición no existe incertidumbre en la asignación de temperatura a un punto fijo en la EIT-90.

δt_{imp} : la componente de incertidumbre asociada a las impurezas de la célula de cobre, se estima a partir de la diferencia entre el principio de la meseta de solidificación y el final de la meseta de fusión. De la figura 5.3 se puede asignar un valor máximo para esta componente de $1 \mu V$.

δt_m : La componente de la incertidumbre asociada a la determinación de la meseta se valora a partir de la máxima pendiente encontrada a lo largo de las mesetas de solidificación o de fusión durante el tiempo útil para realizar calibraciones (4 o 5 horas). Se puede estimar que esta variación es inferior a $1 \mu V$ (figura 5.3)

Trasladando esta información a la ecuación (5.17) y expresándolo en forma de tabla (tabla 5.3), obtenemos la incertidumbre de la temperatura del punto fijo del cobre:

Componente	Límite superior de error	Desviación típica	Distribución de probabilidad	Divisor	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada
δt_{imp} : Impurezas	$1 \mu V$	-	rectangular	$\sqrt{3}$	1	$0,58 \mu V$
δt_m : Determinación de la meseta	$1 \mu V$	-	rectangular	$\sqrt{3}$	1	$0,58 \mu V$

Incert. combinada	$0,82 \mu V$
Incert. expandida asignada ($k = 2$)	$1,64 \mu V$
Incert. expandida asignada ($^{\circ}C$) ($k = 2$)	$0,17 ^{\circ}C$

Tabla 5.3. Incertidumbre de la temperatura de fusión/solidificación de la célula de cobre

5.3.2. E_x : Lectura del termopar por el sistema de adquisición de datos

Partiendo de la ecuación (5.5) y considerando que las variaciones, δ , son nulas, no así sus incertidumbres y suponiendo que no existe correlación entre las variables, tendremos que aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (5.5):

$$u^2(E_x) = u^2(F) \cdot L_{0,1}^2(j) + u^2(\delta V_0) + u^2(\delta V_s) + u^2(\delta V_1) \quad (5.18)$$

Para calcular la incertidumbre $u^2(F)$ del factor de corrección del voltímetro F , partimos de la ecuación (5.11). Por el hecho de utilizar siempre el mismo sistema de adquisición de datos en las medidas, las lecturas $L_i(j)$ estarán correlacionadas, con un factor de correlación que estimamos máximo: +1. Por tanto aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (5.11), tendremos que:

$$\begin{aligned} u^2(F) = & c_1^2 \cdot u^2(\delta Z_c) + c_1^2 \cdot u^2(\delta Z_d) + c_2^2 \cdot u^2(L_{0,1}(0,1)) + \\ & + c_3^2 \cdot u^2(L_{10}(0,1)) + c_4^2 \cdot u^2(L_{10}(10)) + \\ & + 2 \cdot c_2 \cdot c_3 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(0,1)) + \\ & + 2 \cdot c_2 \cdot c_4 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10)) + \\ & + 2 \cdot c_3 \cdot c_4 \cdot u(L_{10}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10)) \end{aligned} \quad (5.19)$$

Donde los coeficientes de sensibilidad son:

$$c_1 = \frac{\partial F}{\partial \delta Z_c} = \frac{\partial F}{\partial \delta Z_d} = \frac{L_{10}(0,1)}{L_{10}(10) \cdot L_{0,1}(0,1)} \quad (5.20)$$

$$c_2 = \frac{\partial F}{\partial L_{0,1}(0,1)} = - \frac{Z \cdot L_{10}(0,1)}{L_{10}(10) \cdot (L_{0,1}(0,1))^2} \quad (5.21)$$

$$c_3 = \frac{\partial F}{\partial L_{10}(0,1)} = - \frac{Z}{L_{10}(10) \cdot L_{0,1}(0,1)} \quad (5.22)$$

Procedimiento de calibración de termopares

$$c_4 = \frac{\partial F}{\partial L_{10}(10)} = - \frac{Z \cdot L_{10}(0,1)}{L_{0,1}(0,1) \cdot (L_{10}(10))^2} \quad (5.23)$$

Sustituyendo valores:

$$c_1 \cong 0,1 \text{ V}^{-1}, c_2 \cong -10 \text{ V}^{-1}, c_3 \cong 10 \text{ V}^{-1} \text{ y } c_4 \cong -0,1 \text{ V}^{-1}$$

Teniendo en cuenta estos valores de los coeficientes de sensibilidad, la ecuación (5.19) queda como sigue:

$$\begin{aligned} u^2(F) = & 0,01 \cdot [u^2(\delta Z_c) + c_1^2 \cdot u^2(\delta Z_d)] + 100 \cdot [u^2(L_{0,1}(0,1)) + u^2(L_{10}(0,1))] \\ & + 0,01 \cdot u^2(L_{10}(10)) - 200 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(0,1)) + \\ & + 2 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10)) - 2 \cdot u(L_{10}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10)) \end{aligned} \quad (5.24)$$

Operando con los términos cruzados, correspondientes a las correlaciones, tendremos:

$$\begin{aligned} & - 200 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(0,1)) + 2 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10)) - \\ & - 2 \cdot u(L_{10}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10)) = \\ & = 2 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10)) \cdot \left[\frac{- 200 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(0,1))}{2 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10))} \right] + \\ & + 2 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10)) \cdot \left[1 - \frac{2 \cdot u(L_{10}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10))}{2 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10))} \right] = \\ & = 2 \cdot u(L_{0,1}(0,1)) \cdot u(L_{10}(10)) \cdot \left[- 100 \cdot \frac{u(L_{10}(0,1))}{u(L_{10}(10))} + 1 - \frac{u(L_{10}(0,1))}{u(L_{0,1}(0,1))} \right] < 0 \end{aligned} \quad (5.25)$$

Donde hemos utilizado que $u(L_{10}(0,1)) > u(L_{0,1}(0,1))$, por lo que los términos correspondientes a las correlaciones son inferiores que cero, con lo que obtendremos una incertidumbre mayorada si consideramos que los términos correspondientes a la correlación son nulos:

$$\begin{aligned} u^2(F) = & 0,01 \cdot [u^2(\delta Z_c) + c_1^2 \cdot u^2(\delta Z_d)] + 100 \cdot [u^2(L_{0,1}(0,1)) + u^2(L_{10}(0,1))] \\ & + 0,01 \cdot u^2(L_{10}(10)) \end{aligned} \quad (5.26)$$

La incertidumbre asociada al factor de corrección del voltímetro, F , se expresa mediante el cuadro resumen de la tabla 5.4, donde aparece el cálculo numérico de cada una de las componentes incertidumbre seguido de unas notas aclaratorias sobre la estimación de cada una de las componentes:

Variable	Límite superior de error	Desviación típica	Distribución de probabilidad	Divisor	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada
δZ_c : Calibración del zener. (Nota 1)	--	5×10^{-7} V	normal	2	$0,1 \text{ V}^{-1}$	$2,5 \times 10^{-8}$ V
δZ_d : Deriva del zener. (Nota 2).	2×10^{-5} V	— —	rectangular	$\sqrt{3}$	$0,1 \text{ V}^{-1}$	$1,1 \times 10^{-6}$ V
$L_{0,1}(0,1)$: Lectura de 0,1 V en rango 0,1 V . (Nota 3)	--	$5,6 \times 10^{-7}$ V	normal	1	10 V^{-1}	$5,6 \times 10^{-6}$ V
$L_{10}(0,1)$: Lectura de 0,1 V en rango 10 V . (Nota 4)	--	$7,6 \times 10^{-7}$ V	normal	1	10 V^{-1}	$7,6 \times 10^{-6}$ V
$L_{10}(10)$: Lectura de 10 V en rango 10 V . (Nota 5)	--	$6,7 \times 10^{-6}$ V	normal	1	$0,1 \text{ V}^{-1}$	$6,7 \times 10^{-7}$ V
					$u(F) =$	$9,5 \times 10^{-6}$ V

Tabla 5.4. Incertidumbre del factor del voltímetro, F para $k = 1$

Procedimiento de calibración de termopares

Nota 1: La incertidumbre de calibración del valor del zener, dado en su certificado de calibración, es de $5 \times 10^{-7} \text{ V}$ para $k = 2$.

Nota 2: Tras sucesivas calibraciones del zener, se observa una deriva lineal de $20 \mu\text{V/año}$. Suponemos este valor como cota máxima y asignamos una distribución rectangular.

Nota 3: Lectura del voltímetro de 0,1 V en el rango de 0,1 V. Las incertidumbres de lectura en el voltímetro, estarán compuestas (según información del manual del voltímetro utilizado) de dos causas: una la precisión del voltímetro a 24 h, que es de 2,5 partes por millón de la lectura más 3 partes por millón del rango y la otra el ruido y la ganancia para el tiempo de integración utilizado (50 ciclos en nuestro caso), que son 0,02 partes por millón del rango y 0,1 partes por millón de la lectura respectivamente, con lo que:

$$u(L_{0,1}(0,1)) = (2,5 \times 10^{-6} + 3 \times 10^{-6} + 0,02 \times 10^{-6} + 0,1 \times 10^{-6}) \times (0,1) = 0,56 \times 10^{-6} \quad (5.27)$$

Nota 4: Lectura del voltímetro de 0,1 V en el rango de 10 V. Las incertidumbres de lectura en el voltímetro, estarán compuestas (según información del manual) de dos causas: una la precisión del voltímetro a 24 h, que es de 0,5 partes por millón de la lectura más 0,05 partes por millón del rango y la otra el ruido y la ganancia para el tiempo de integración utilizado (50 ciclos en nuestro caso), que son 0,02 partes por millón del rango y 0,1 partes por millón de la lectura respectivamente, con lo que:

$$u(L_{10}(0,1)) = (0,5 \times 10^{-6} + 0,1 \times 10^{-6}) \times 0,1 + (0,05 \times 10^{-6} + 0,02 \times 10^{-6}) \times 10 = 0,76 \times 10^{-6} \quad (5.28)$$

Nota 5: Lectura del voltímetro de 10 V en el rango de 10 V. Las incertidumbres de lectura en el voltímetro, estarán compuestas (según información del manual) de dos causas: una la precisión del voltímetro a 24 h, que es de 0,5 partes por millón de la lectura más 0,05 partes por millón del rango y la otra el ruido y la ganancia para el tiempo de

integración utilizado (50 ciclos en nuestro caso), que son 0,02 partes por millón del rango y 0,1 partes por millón de la lectura respectivamente, con lo que:

$$u(L_{10}(0,1)) = (0,5 \times 10^{-6} + 0,05 \times 10^{-6} + 0,02 \times 10^{-6} + 0,1 \times 10^{-6}) \times 10 = 6,7 \times 10^{-6} \quad (5.29)$$

Una vez determinada la incertidumbre de calibración del voltímetro, se calcula la incertidumbre de lectura de los termopares por el sistema de adquisición de datos mediante la ecuación (5.18), suponiendo que las variaciones de f.e.m, δ , son nulas, pero no sus incertidumbres, y que las variables no están correlacionadas. Para simplificar los cálculos, consideramos una lectura ($L_{0,1}(j)$) del orden de 11 700 μV correspondiente a un termopar tipo R en el punto fijo del cobre. A continuación aparece un cuadro resumen de los cálculos numéricos:

Procedimiento de calibración de termopares

Variable	Límite superior de error	Desviación típica	Distribución de probabilidad	Divisor	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada
F: Calibración						
del voltímetro. (Nota 6)	--	$9,5 \times 10^{-6} \text{ V}$	normal	1	$1,17 \times 10^{-2}$	$0,11 \mu\text{V}$
δV_0 : Variaciones del cero. (Nota 7).	--	$3,2 \times 10^{-2} \mu\text{V}$	normal	1	1	$3,2 \times 10^{-2} \mu\text{V}$
δV_s : Variaciones entre canales. (Nota 8)	$7 \times 10^{-2} \mu\text{V}$	--	rectangular	$\sqrt{3}$	1	$4 \times 10^{-2} \mu\text{V}$
δV_l : Linealidad del voltímetro. (Nota 9)	$0,44 \mu\text{V}$	--	rectangular	$\sqrt{3}$	1	$0,25 \mu\text{V}$
					$u(E_x) =$	$0,28 \mu\text{V}$
					$U(E_x) =$	$0,56 \mu\text{V}$

Tabla 5.5. Incertidumbre de lectura de f.e.m. por el sistema de adquisición de datos

Nota 6: Incertidumbre calculada en la tabla 5.4.

Nota 7: Según estudios realizados en el laboratorio, se aceptan $3,2 \times 10^{-2} \mu\text{V}$ como desviación típica de las variaciones del cero para una lectura.

Nota 8: Se asigna una diferencia máxima entre canales de 70 nV . Asignamos una distribución de probabilidad rectangular por ser cota máxima.

Nota 9: De la última caracterización realizada al voltímetro, consideramos como incertidumbre debida a la falta de linealidad del voltímetro, la máxima diferencia entre la fuerza electromotriz real y la medida por el voltímetro corregido por el cero. Asignamos una distribución de probabilidad rectangular por ser cota máxima.

Una vez conocida la componente de incertidumbre asociada a la lectura del termopar por el sistema de adquisición de datos, se determina la incertidumbre final de la f.e.m. del termopar en calibración, con sus valores numéricos correspondientes. Dicho cálculo se describe en la tabla 5.6, donde hay una serie de notas aclaratorias al cálculo de incertidumbres que expone brevemente la forma de estimación de cada una de ellas.

Componente	Límite superior de error	Desviación típica	Distribución de probabilidad	Divisor	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada
<u>INCERTIDUMBRES DEL SISTEMA</u>						
E_x : (Nota 10)	--	0,30 μV	combinada	1	1	0,30 μV
t_x : (Nota 11)	-	$U(t_x)$	combinada	2	c_t	$c_t \cdot U(t_x)/2$
<u>INCERTIDUMBRES DEL TERMOPAR</u>						
δE_e : (Nota 12)	-	0,10 μV	combinada	1		0,10 μV
δE_o : (Nota 13)	0,5 μV	-	rectangular	$\sqrt{3}$		0,29 μV
δE_h : (Nota 14)	1,0 μV	-	rectangular	$\sqrt{3}$		0,58 μV
δE_{rep} : (Nota 15)	1,0 μV	-	rectangular	$\sqrt{3}$		0,58 μV
δE_{mi} : (Nota 16)						

Tabla 5.6. Resumen de las componentes de incertidumbre en la calibración de termopares en puntos fijos

Nota10: Lectura del termopar por el sistema de adquisición de datos. La incertidumbre asociada a la lectura de termopares se determina a partir de tres componentes. Por un

Procedimiento de calibración de termopares

lado la asociada al sistema de adquisición de datos de termopares según la ecuación (5.18) y la tabla 5.5, y por otro la resolución y deriva del voltímetro utilizado.

Componente	Límite superior de error	Desviación típica	Distribución de probabilidad	Divisor	Coeficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada
Sistema de lectura del termopar (tabla 5.5)	-	0,28 μV	combinada	1	1	0,28 μV
Resolución del voltímetro	0,05 μV	-	rectangular	$\sqrt{3}$	1	0,03 μV
Deriva del voltímetro	0,11 μV	-	rectangular	$\sqrt{3}$	1	0,06 μV
Incertidumbre combinada ($k = 1$)						0,29 μV
Incertidumbre combinada asignada ($k = 1$)						0,30 μV

Tabla 5.7. Incertidumbre asociada a la lectura del termopar por el voltímetro

Nota 11: Determinación de la temperatura. Se considera la incertidumbre de la temperatura de las células de puntos fijos, que se determina en la tabla 5.1 para los puntos fijos del estaño, zinc, aluminio y plata y en la tabla 5.3 para el punto fijo del cobre.

Nota 12: Estabilidad de la lectura del termopar. Para asegurar que el termopar proporciona una lectura estable, se estima que la desviación típica de la media, de las 10 lecturas realizadas en cada meseta, nunca es superior a 0,1 μV .

Nota 13: Realización de la junta fría. Se considera una variación máxima de 0,5 μV asociada a la profundidad de inmersión de la junta fría del termopar.

Nota 14: Falta de homogeneidad del termopar. En este cálculo de incertidumbres se estima una variación máxima debida a la falta de homogeneidad del termopar de 1 μV , determinado en las pruebas de uniformidad realizadas en el punto fijo de la plata o del cobre.

Nota 15: Repetibilidad del termopar. Se considera que la diferencia máxima permitida entre las dos lecturas de un termopar, para un mismo punto fijo y en mesetas distintas es de $1 \mu\text{V}$. En el caso de que esta diferencia fuese superior se utiliza el valor obtenido para realizar un nuevo cálculo de incertidumbres.

Nota 16: Otras causas. En este apartado se incluyen otras características del termopar que puedan aumentar la incertidumbre de su calibración, por ejemplo la existencia de cables de compensación.

Al realizar los cálculos para cada uno de los puntos fijos, siempre que se cumplan las condiciones impuestas para la homogeneidad de los hilos ($1 \mu\text{V}$), para la junta fría ($0,5 \mu\text{V}$), para la repetibilidad y estabilidad del termopar y que el termopar no posea causas adicionales de incertidumbre, se obtienen los siguientes valores para la incertidumbre expandida (tabla 5.8). El cálculo de la incertidumbre expandida en unidades de temperatura se obtiene a partir de la incertidumbre asignada de la tabla 5.8, dividiendo por el coeficiente de sensibilidad correspondiente a cada tipo de termopar y a cada temperatura. La tabla 5.9 muestra el resultado obtenido, en el caso de que el termopar soporte las incertidumbres de la tabla 5.6.

Procedimiento de calibración de termopares

		Tipo R, S y B	Tipo Au/Pt	Tipo Pt/Pd
P.F. Estaño	U calculada	1,84 μV	1,84 μV	1,84 μV
	U asignada	2,0 μV	2,0 μV	2,0 μV
P.F. Zinc	U calculada	1,84 μV	1,85 μV	1,84 μV
	U asignada	2,0 μV	2,0 μV	2,0 μV
P.F. Aluminio	U calculada	1,86 μV	1,88 μV	1,86 μV
	U asignada	2,0 μV	2,0 μV	2,0 μV
P.F. Plata	U calculada	1,91 μV	2,07 μV	1,98 μV
	U asignada	2,0 μV	2,5 μV	2,0 μV
P.F. Cobre	U calculada	2,95 μV	-	4,0 μV
	U asignada	4,0 μV	-	4,0 μV

Tabla 5.8. Incertidumbres expandidas ($k = 2$) de la calibración de un termopar en puntos fijos en unidades eléctricas

	Tipo R y S	Tipo B	Tipo Au/Pt	Tipo Pt/Pd
P.F. Estaño	0,23 $^{\circ}\text{C}$	0,86 $^{\circ}\text{C}$	0,16 $^{\circ}\text{C}$	0,28 $^{\circ}\text{C}$
P.F. Zinc	0,21 $^{\circ}\text{C}$	0,47 $^{\circ}\text{C}$	0,12 $^{\circ}\text{C}$	0,21 $^{\circ}\text{C}$
P.F. Aluminio	0,19 $^{\circ}\text{C}$	0,31 $^{\circ}\text{C}$	0,10 $^{\circ}\text{C}$	0,14 $^{\circ}\text{C}$
P.F. Plata	0,18 $^{\circ}\text{C}$	0,23 $^{\circ}\text{C}$	0,10 $^{\circ}\text{C}$	0,10 $^{\circ}\text{C}$
P.F. Cobre	0,34 $^{\circ}\text{C}$	0,41 $^{\circ}\text{C}$		0,19 $^{\circ}\text{C}$

Tabla 5.8. Incertidumbres expandidas ($k = 2$) en unidades de temperatura

5.4. Aplicaciones prácticas del procedimiento

El procedimiento de calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos ha sido aplicado en diversas situaciones.

Por un lado, el procedimiento explicado es el que se aplica a las calibraciones de termopares de metales nobles en el CEM. Este procedimiento, ha sido el utilizado para justificar las mejores capacidades de medida del Centro Español de Metrología, dentro de Acuerdo de reconocimiento mutuo, (<http://kcdb.bipm.org/appendixC/search.asp?reset=1&met=T>)

Siguiendo las indicaciones del procedimiento descrito, se ha participado en tres comparaciones internacionales a nivel europeo de termopares, dos de ellas ya finalizada [9] [32] y otra de ellas en proceso; proyecto Euramet T-S3 [10]

Además se han organizado dos comparaciones nacionales de termopares para los laboratorios nacionales acreditados por ENAC, o en vías de acreditación. Una de las comparaciones fue de termopares de metales nobles (SCTC11-2009-1) y la segunda comparación es de termopares de metales comunes (SCTC11-2015-1).

Por último se ha utilizado el procedimiento desarrollado en este capítulo se ha aplicado al estudio de nuevos termopares dentro de proyectos de investigación europeos dentro del marco de los programas EMRP y EMPIR (www.empir.org). Los termopares estudiados son, termopares de Mo/Nb [5], [6] y [7], termopares Pt-40%Rh/Pt-20%Rh [2], así como para intentar mejorar el comportamiento de los termopares de Au/Pt y buscar una nueva función de referencia para este tipo de termopares [8].

5.5. Conclusiones

- i. Se ha desarrollado un sistema de adquisición de datos y un procedimiento para la determinación de la incertidumbre de calibración de termopares de metales nobles y metales puros en puntos fijos.

- ii. Se ha validado el método de calibración de termopares de metales nobles con la participación del Centro Español de Metrología en comparaciones internacionales, donde se observa la equivalencia de las calibraciones realizadas en el Centro Español de Metrología y otros Institutos Nacionales de Metrología [2], [9], [10] y [32].

- iii. Las incertidumbres calculadas en este capítulo ha sido aceptadas para su inclusión como *Mejores Capacidades de Medida* en el apéndice C del Acuerdo de reconocimiento mutuo del BIPM. (<http://kcdb.bipm.org/appendixC/search.asp?reset=1&met=T>).

Capítulo 6

Optimización de la Ecuación de Interpolación

Optimización de la ecuación de interpolación

6.1 Objetivo

El objetivo de este capítulo es encontrar la ecuación de interpolación óptima que mejor describa el comportamiento real de los termopares, por medio de la determinación de la combinación óptima de puntos fijos de calibración, ente 0 °C y 1084,62 °C, que generen una incertidumbre de la curva de interpolación lo más pequeña posible. Para ello, se estudian los métodos para producir interpolaciones y se analizan las incertidumbres asociadas, donde la incertidumbre de la lectura del termopar en cada uno de los puntos de calibración, desarrollado en el capítulo 5, juega un papel fundamental.

Una herramienta informática en Excel Basic, “cal_tpar.xls” fue desarrollada dentro de este trabajo. Ésta realiza el tratamiento de datos de la calibración de termopares en los puntos fijos, el cálculo de diferentes ecuaciones de interpolación, cálculo de incertidumbres del termopar en los puntos de calibración y cálculo de la incertidumbre de las distintas ecuaciones de interpolación. Dicho programa se utiliza para obtener diversas ecuaciones de interpolación basadas en distintas combinaciones de puntos fijos de calibración con objeto de buscar la combinación óptima que permita obtener un valor aceptable de incertidumbre de la ecuación de interpolación con el menor número de puntos de calibración.

Este estudio se aborda desde dos puntos de vista, por un lado teóricamente y por otro, mediante el análisis de los resultados reales de la calibración de 30 termopares de la familia de Pt/Rh, tipos R y S, realizadas en el CEM. Se analiza las diferentes ecuaciones de interpolación de estos 30 termopares, calculadas por mínimos cuadrados, considerando cuatro o cinco puntos de calibración y por el método de interpolación de Lagrange. La idoneidad de cada ecuación de interpolación se determina por medio de las diferencias entre los valores medidos por cada uno de los termopares en cada uno de los puntos fijos y los valores obtenidos en las ecuaciones de interpolación para esos valores de temperatura. Además se estudia la propagación de incertidumbres para cada una de las interpolaciones con el objetivo de establecer las menores incertidumbres de interpolación para el mínimo número de puntos de calibración [3].

6.2. Introducción

La interpolación es fundamental en la mayoría de los sistemas físicos de medida. En la mayor parte de los casos, los instrumentos utilizados para medir una determinada magnitud física, se calibran o ajustan en varios puntos de la escala de medida del instrumento. Para conocer el comportamiento del instrumento entre los puntos de calibración se utilizan las ecuaciones de interpolación.

En el Centro Español de Metrología y en la mayoría de los centros nacionales de metrología, los termopares de metales nobles y puros se calibran de forma habitual en los puntos fijos de definición de la EIT-90 [16] del estaño (231,928 °C), zinc (419,527 °C), aluminio (660,323 °C), plata (961,78 °C) y cobre (1084, 62 °C). En cada uno de estos puntos de calibración, t_i , se obtiene la fuerza electromotriz generada en el termopar, E_i . A las diferencias entre los valores de la f.e.m. obtenida en la calibración y los valores de referencia, dados en los documentos [18], [19] o [20], se les ajusta, por mínimos cuadrados, a un polinomio de tercer grado con o sin término independiente:

$$\hat{E}_d(t) = E_i - E_{ri} = a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t \quad (6.1)$$

$$\hat{E}_d(t) = E_i - E_{ri} = a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t + d \quad (6.2)$$

Donde la función $\hat{E}_d(t)$ representa la desviación del comportamiento del termopar respecto al ideal, indicado en los documentos [18], [19] o [20].

La incertidumbre de medida del instrumento entre los puntos de calibración depende de las incertidumbres del instrumento de medida en los propios puntos de calibración, de la ecuación de interpolación seleccionada y de las cualidades de interpolación del propio instrumento de medida. La expresión de la propagación de las incertidumbres de los puntos de calibración se obtiene de una forma muy sencilla, siempre que la función de interpolación, pueda expresarse como (6.3).

Pueden distinguirse dos posibilidades: cuando el número de puntos de calibración, N , es mayor que el número de coeficientes de ajuste, M , $N > M$, que es el caso en el que los coeficientes se calculan por el método de los mínimos cuadrados y cuando el número de puntos de calibración es igual al número de coeficientes de la ecuación de ajuste, $N = M$, en cuyo caso la ecuación de interpolación pasa por todos los puntos y se puede calcular mediante interpolación de Lagrange en que el valor de dichos coeficientes se calcula a partir de los polinomios de Lagrange.

$$\hat{E}_d(x) = \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot f_i(t, t_1, \dots, t_N) \quad (6.3)$$

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (6.3), suponiendo que sólo las variables dependientes, es decir E_{di} , tienen incertidumbre y que además no existe correlación, se obtiene (6.4) mediante la aplicación de la ley de propagación de incertidumbres [17], [34], [35], [36] y [37]:

$$u^2(\hat{E}_d) = \sum_{i=1}^N f_i^2(t, t_1, \dots, t_N) \cdot u^2(E_{di}) \quad (6.4)$$

En la calibración de termopares en puntos fijos las mayores incertidumbres vienen del propio termopar (falta de homogeneidad) y de la medida de f.e.m. pequeñas y no de la determinación de la temperatura. Por lo que podemos considerar que nos encontramos en el caso en que solo las variables dependientes, E_{di} , presentan incertidumbre y por lo tanto la aplicación de (6.4) es posible.

6.3. Procedimientos de interpolación

6.3.1. Ajuste por mínimos cuadrados.

El ajuste por mínimos cuadrados consiste en minimizar el cuadrado de la diferencia entre los valores de los puntos experimentales y los calculados con la ecuación de interpolación. Para realizar este tipo de ajuste es necesario que el número de puntos de calibración sea, como mínimo, uno más que el número de coeficientes a determinar.

6.3.1.1. Función de interpolación con 3 coeficientes

En este caso la función a minimizar es:

$$S = \sum_{i=1}^N (E_{di} - a \cdot t_i^3 - b \cdot t_i^2 - c \cdot t_i)^2 \quad (6.5)$$

Para minimizar (6.5) se imponen las condiciones $\frac{\partial S}{\partial a} = 0$, $\frac{\partial S}{\partial b} = 0$ y $\frac{\partial S}{\partial c} = 0$, obteniéndose

las ecuaciones normales:

$$c \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^2 \right) + b \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^3 \right) + a \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^4 \right) = \sum_{i=1}^N (E_{di} \cdot t_i) \quad (6.6)$$

$$c \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^3 \right) + b \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^4 \right) + a \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^5 \right) = \sum_{i=1}^N (E_{di} \cdot t_i^2) \quad (6.7)$$

$$c \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^4 \right) + b \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^5 \right) + a \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^6 \right) = \sum_{i=1}^N (E_{di} \cdot t_i^3) \quad (6.8)$$

Expresándolas en forma matricial:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{X} = \mathbf{C} \quad (6.9)$$

Donde:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N t_i^2 & \sum_{i=1}^N t_i^3 & \sum_{i=1}^N t_i^4 \\ \sum_{i=1}^N t_i^3 & \sum_{i=1}^N t_i^4 & \sum_{i=1}^N t_i^5 \\ \sum_{i=1}^N t_i^4 & \sum_{i=1}^N t_i^5 & \sum_{i=1}^N t_i^6 \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} c \\ b \\ a \end{pmatrix} \quad (6.11)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \\ \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \\ \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

Resolviendo (6.9):

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{C} \quad (6.13)$$

$$a = \frac{\alpha_{31}}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \right) + \frac{\alpha_{32}}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \right) + \frac{\alpha_{33}}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \right) \quad (6.14)$$

$$b = \frac{\alpha_{21}}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \right) + \frac{\alpha_{22}}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \right) + \frac{\alpha_{23}}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \right) \quad (6.15)$$

$$c = \frac{\alpha_{11}}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \right) + \frac{\alpha_{12}}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \right) + \frac{\alpha_{13}}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \right) \quad (6.16)$$

Donde α_{ij} es el cofactor ij de la matriz \mathbf{A} , definido como:

$$\alpha_{ij} = (-1)^{i+j} \cdot A_{ij} \quad (6.17)$$

Optimización de la ecuación de interpolación

Con A_{ij} el determinante de la matriz resultante de suprimir la fila i y la columna j de la matriz \mathbf{A} .

Estos resultados permiten expresar la ecuación de interpolación (6.1) de la forma (6.3).

$$\hat{E}_d(t) = a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t = \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot (f_{1i} \cdot t^3 + f_{2i} \cdot t^2 + f_{3i} \cdot t) \quad (6.18)$$

Donde:

$$f_{1i} = \frac{\alpha_{31} \cdot t_i + \alpha_{32} \cdot t_i^2 + \alpha_{33} \cdot t_i^3}{\det(\mathbf{A})} \quad (6.19)$$

$$f_{2i} = \frac{\alpha_{21} \cdot t_i + \alpha_{22} \cdot t_i^2 + \alpha_{23} \cdot t_i^3}{\det(\mathbf{A})} \quad (6.20)$$

$$f_{3i} = \frac{\alpha_{11} \cdot t_i + \alpha_{12} \cdot t_i^2 + \alpha_{13} \cdot t_i^3}{\det(\mathbf{A})} \quad (6.21)$$

En el caso de ajuste por mínimos cuadrados, con tres coeficientes solo es necesario tener cuatro puntos de calibración. La figura 6.1 representa un ejemplo real de un termopar tipo R (caso A) concreto en el que pueden observarse las distintas ecuaciones de interpolación y las lecturas en los puntos de calibración. En este caso, hay poca dependencia de los puntos de calibración seleccionados en la ecuación de ajuste obtenida. Sin embargo, un caso más dramático (caso B) puede observarse en la figura 6.2, para este termopar sí existe una clara dependencia de la forma de la ecuación de los puntos de calibración elegidos, por lo que resulta crítico determinar qué puntos de calibración influyen más en la forma de la ecuación de interpolación..

De las diferencias entre los valores medidos y los valores interpolados (o ajustados) para cada una de las temperaturas de calibración y la desviación típica de los residuos de cada uno de los ajustes que aparecen en la tabla 6.1 para el caso A y en la tabla 6.2 para el caso B, puede deducirse que la combinación óptima de puntos de calibración para estos dos termopares es Estaño, Aluminio, Plata y Cobre.

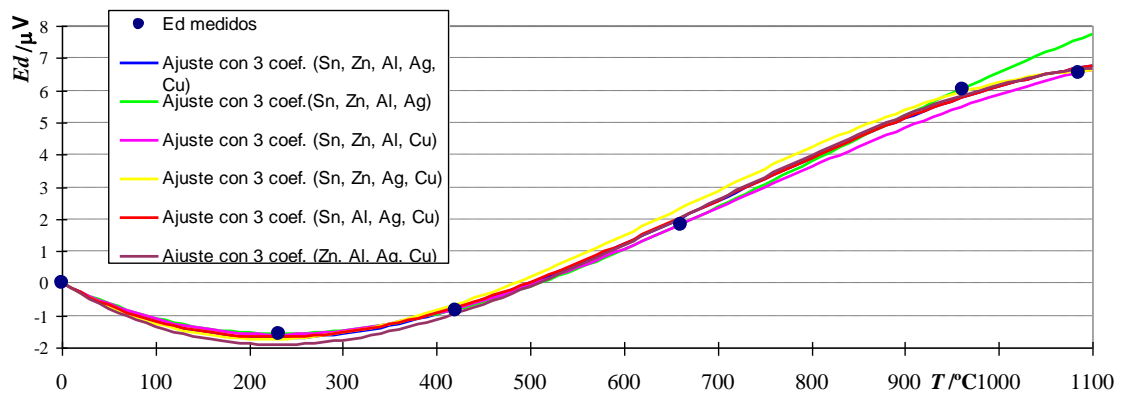


Figura 6.1. E_d medidos y funciones de desviación según ajuste seleccionado de un termopar tipo R. caso A.

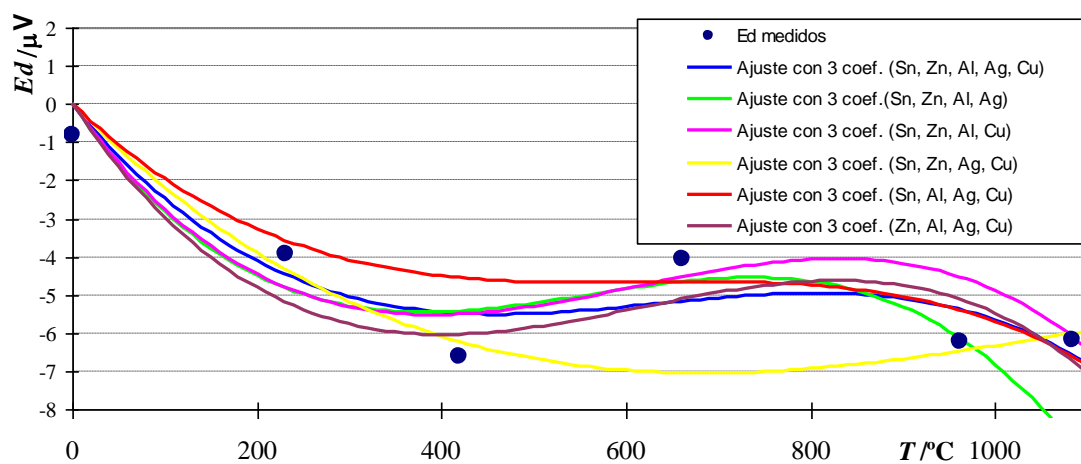


Figura 6.2. E_d medidos y funciones de desviación según ajuste seleccionado de un termopar tipo R. caso B

Residuos ajuste: $Edi - (a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t) / \xi V$

Puntos para ajuste

	Sn, Zn, Al, Ag, Cu	Sn, Zn, Al, Ag	Sn, Zn, Al, Cu	Sn, Zn, Ag, Cu	Sn, Al, Ag, Cu	Zn, Al, Ag, Cu
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
231,928	0,15	0,02	0,04	0,17	0,12	0,35
419,527	-0,04	-0,02	-0,05	-0,16	-0,08	0,11
660,323	-0,18	0,01	0,02	-0,49	-0,20	-0,20
961,78	0,28	0,00	0,55	0,10	0,28	0,21
1084,62	-0,15	-1,03	0,00	-0,06	-0,15	-0,11
desv. típica de residuos:	0,18	0,42	0,23	0,23	0,18	0,20

Tabla 6.1. Diferencia entre valores reales y valores interpolados. Caso A

Optimización de la ecuación de interpolación

Este estudio se amplió a 30 termopares con el objetivo de realizar un análisis estadístico de la combinación óptima de puntos de calibración. Todos los termopares fueron calibrados en el CEM, entre los que se incluyen termopares contruidos por diferentes fabricantes y termopares contruidos en el CEM.

La selección de termopares se basó en 4 principales criterios. El primero se refiere a la homogeneidad de cada termopar, medida en el punto fijo de la plata. Esta falta de homogeneidad debe ser mejor que $1 \mu\text{V}$, lo que implica el cumplimiento de los valores de incertidumbre de la tabla 6.3 en cada punto de calibración.

El segundo criterio se refiere al histórico de cada uno de los termopares, así, la deriva de los termopares seleccionados entre calibraciones se encuentra dentro de los límites de la incertidumbre de calibración para cada punto de calibración (tabla 6.3). El tercer criterio se refiere a la fuerza electromotriz generada cuando la junta de medida y la de referencia están en el baño de hielo. En esta situación la fuerza electromotriz generada debe ser inferior a $1 \mu\text{V}$ y por último el cuarto criterio es que la ecuación de ajuste cuando se consideran todos los puntos de calibración, debe presentar una desviación típica de los residuos inferior a $1 \mu\text{V}$.

El objetivo de establecer estos criterios es que los termopares elegidos fueran lo suficientemente buenos para que los resultados del estudio estadístico no dependiesen de la calidad de los termopares seleccionados.

Las cinco posibles ecuaciones de interpolación, utilizando cuatro puntos de calibración, fueron calculadas para cada termopar de la manera ya descrita en este apartado. Donde, a pesar de que consideramos termopares de características similares en lo referente a los criterios a cumplir, se observó que algunos de los termopares se ajustaban bastante bien a cada una de las curvas de interpolación (caso A, figura 6.1), mientras que otros termopares no presentaban un comportamiento tan bueno en este sentido (caso B figura 6.2), con una fuerte dependencia de los puntos de calibración seleccionados.

Las diferencias entre las fuerzas electromotrices medidas e interpoladas en el punto fijo no considerado en el ajuste fueron calculadas. Las figuras 6.3 y 6.4 presentan estas diferencias para termopares tipo R y S respectivamente, donde cada símbolo representa el resultado para un termopar específico.

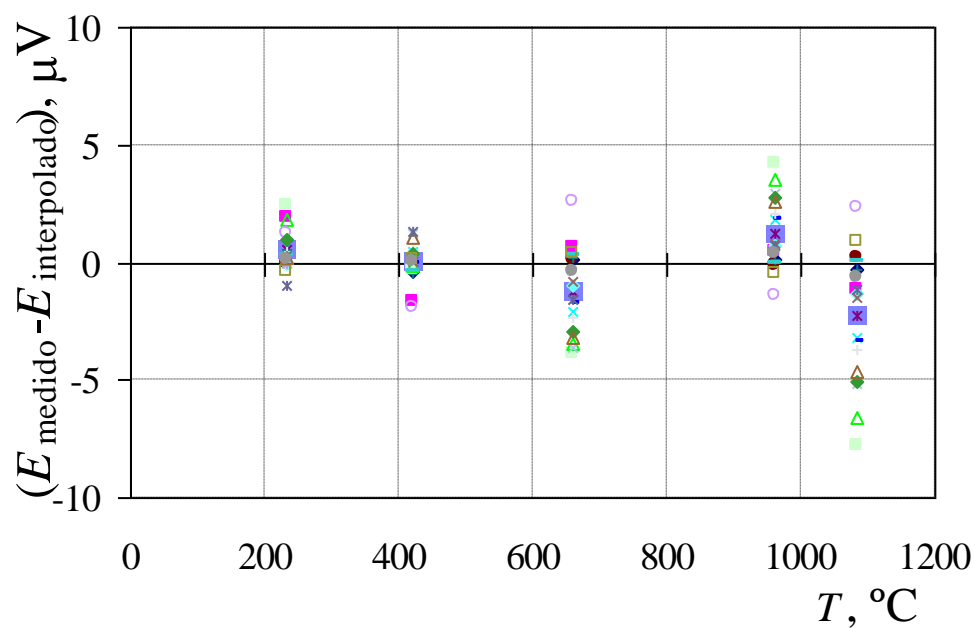


Figura 6.3. Termopares tipo R. Diferencias entre f.e.m. medidas e interpoladas en los puntos fijos no incluidos en el cálculo de la ecuación de ajuste, obtenida por mínimos cuadrados y con cuatro puntos de calibración.

Optimización de la ecuación de interpolación

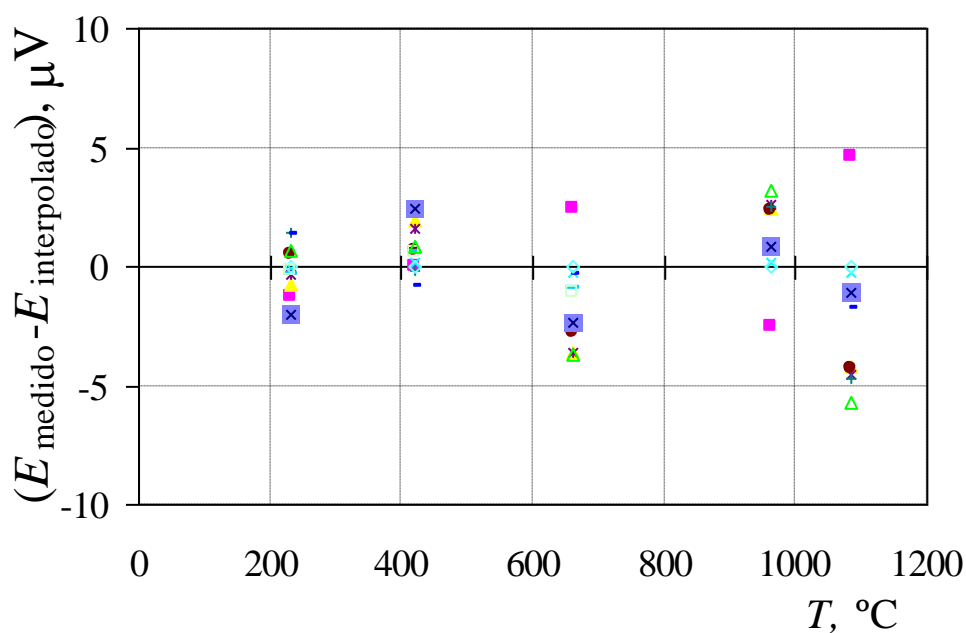


Figura 6.4. Termopares tipo S. Diferencias entre f.e.m. medidas e interpoladas en los puntos fijos no incluidos en el cálculo de la ecuación de ajuste, obtenida por mínimos cuadrados y con cuatro puntos de calibración.

La tabla 6.3 presenta las diferencias máximas, en valor absoluto y las medias de las diferencias entre los valores de f.e.m. medida e interpolada en los puntos fijos no considerados en el cálculo de la ecuación de ajuste.

	Punto fijo no considerado				
	Sn	Zn	Al	Ag	Cu
tipo termopar					
Máxima diferencia / μV					
R	1,9	1,9	3,6	2,9	5,1
S	2,0	2,4	3,7	3,2	5,8
Diferencia promedio/ μV					
R	0,5	0,0	-0,9	0,9	-1,7
S	-0,1	0,7	-1,7	1,3	-2,2

Tabla 6.3 Diferencias máximas, en valor absoluto, y diferencias medias entre las f.e.m. medidas e interpoladas a las temperaturas de los puntos fijos no considerados para calcular la curva de interpolación, por mínimos cuadrados, con cuatro puntos de calibración.

De los resultados mostrados en la tabla 6.3 se puede deducir, por un lado que los valores de las máximas diferencias son muy similares para los termopares tipo R y tipo S, pero la utilización de cuatro puntos de calibración para generar las ecuaciones de interpolación provoca, en promedio, mayores errores de interpolación en los termopares tipo S. Por otro lado, el impacto de no considerar los puntos fijos del Sn o del Zn como puntos de calibración tiene un efecto similar a temperaturas bajas (0 °C, 420 °C).

En el rango medio (420 °C, 962 °C), el impacto de no considerar el punto fijo del aluminio es ligeramente superior que cuando no se considera el punto fijo de la plata. Esto puede deberse a que la distribución de puntos de calibración en el rango de calibración (0 °C, 1100 °C) es más homogénea si se considera el Al en vez de la Ag. Por último, a temperaturas superiores a 962 °C, la extrapolación hasta el punto fijo del Cu genera errores 2 veces superiores a los generados en el rango de temperaturas medias y bajas.

Se puede concluir, por tanto, que la no selección del Estaño como punto de calibración y en el cálculo de la ecuación de ajuste, generaría menores errores de interpolación.

6.3.1.1. Función de interpolación con 4 coeficientes

En este caso la función a minimizar es:

$$S = \sum_{i=1}^N \left(E_{di} - a \cdot t_i^3 - b \cdot t_i^2 - c \cdot t_i - d \right)^2 \quad (6.22)$$

Para ello se imponen las condiciones $\frac{\partial S}{\partial a} = 0$, $\frac{\partial S}{\partial b} = 0$, $\frac{\partial S}{\partial c} = 0$ y $\frac{\partial S}{\partial d} = 0$, obteniéndose:

$$d \cdot N + c \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i \right) + b \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^2 \right) + a \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^3 \right) = \sum_{i=1}^N E_{di} \quad (6.23)$$

$$d \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i \right) + c \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^2 \right) + b \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^3 \right) + a \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^4 \right) = \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \quad (6.24)$$

Optimización de la ecuación de interpolación

$$d \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^2 \right) + c \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^3 \right) + b \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^4 \right) + a \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^5 \right) = \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \quad (6.25)$$

$$d \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^3 \right) + c \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^4 \right) + b \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^5 \right) + a \cdot \left(\sum_{i=1}^N t_i^6 \right) = \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \quad (6.26)$$

Su expresión en forma matricial es (5.9), pero en este caso las matrices son:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} N & \sum_{i=1}^N t_i & \sum_{i=1}^N t_i^2 & \sum_{i=1}^N t_i^3 \\ \sum_{i=1}^N t_i & \sum_{i=1}^N t_i^2 & \sum_{i=1}^N t_i^3 & \sum_{i=1}^N t_i^4 \\ \sum_{i=1}^N t_i^2 & \sum_{i=1}^N t_i^3 & \sum_{i=1}^N t_i^4 & \sum_{i=1}^N t_i^5 \\ \sum_{i=1}^N t_i^3 & \sum_{i=1}^N t_i^4 & \sum_{i=1}^N t_i^5 & \sum_{i=1}^N t_i^6 \end{pmatrix} \quad (6.27)$$

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} d \\ c \\ b \\ a \end{pmatrix} \quad (6.28)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N E_{di} \\ \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \\ \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \\ \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \end{pmatrix} \quad (6.29)$$

La solución de la ecuación (5.9) es (5.13), y en este caso los coeficientes del ajuste son:

$$a = \frac{1}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\alpha_{41} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \right) + \alpha_{42} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \right) + \alpha_{43} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \right) + \alpha_{44} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \right) \right) \quad (6.30)$$

$$b = \frac{1}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\alpha_{31} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \right) + \alpha_{32} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \right) + \alpha_{33} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \right) + \alpha_{34} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \right) \right) \quad (6.31)$$

$$c = \frac{1}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\alpha_{21} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \right) + \alpha_{22} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \right) + \alpha_{23} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \right) + \alpha_{24} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \right) \right) \quad (6.32)$$

$$d = \frac{1}{\det(\mathbf{A})} \cdot \left(\alpha_{11} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \right) + \alpha_{12} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i \right) + \alpha_{13} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^2 \right) + \alpha_{14} \cdot \left(\sum_{i=1}^N E_{di} \cdot t_i^3 \right) \right) \quad (6.33)$$

Dónde α_{ij} son los cofactores cuya expresión es (6.9)

Estos resultados permiten expresar la ecuación de interpolación (6.2) de la forma (6.3).

$$\hat{E}_d(t) = a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t + d = \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot (f_{1i} \cdot t^3 + f_{2i} \cdot t^2 + f_{3i} \cdot t + f_{4i}) \quad (6.34)$$

Donde:

$$f_{1i} = \frac{1}{\det(\mathbf{A})} \cdot (\alpha_{41} + \alpha_{42} \cdot t_i + \alpha_{43} \cdot t_i^2 + \alpha_{44} \cdot t_i^3) \quad (6.35)$$

$$f_{2i} = \frac{1}{\det(\mathbf{A})} \cdot (\alpha_{31} + \alpha_{32} \cdot t_i + \alpha_{33} \cdot t_i^2 + \alpha_{34} \cdot t_i^3) \quad (6.36)$$

$$f_{3i} = \frac{1}{\det(\mathbf{A})} \cdot (\alpha_{21} + \alpha_{22} \cdot t_i + \alpha_{23} \cdot t_i^2 + \alpha_{24} \cdot t_i^3) \quad (6.37)$$

$$f_{4i} = \frac{1}{\det(\mathbf{A})} \cdot (\alpha_{11} + \alpha_{12} \cdot t_i + \alpha_{13} \cdot t_i^2 + \alpha_{14} \cdot t_i^3) \quad (6.38)$$

Optimización de la ecuación de interpolación

La figura 6.5 presenta un ejemplo de ecuación de ajuste con y sin término independiente de un termopar con un valor de f.e.m anómalo en el punto de fusión del hielo, de donde se puede deducir que una mala construcción (o un mal estado) de la junta fría del termopar provoca errores de interpolación a temperaturas bajas, despreciables por encima de 200 °C, por lo que sería aconsejable utilizar una ecuación de interpolación con término independiente si se pretende utilizar estos termopares para la medida de bajas temperaturas

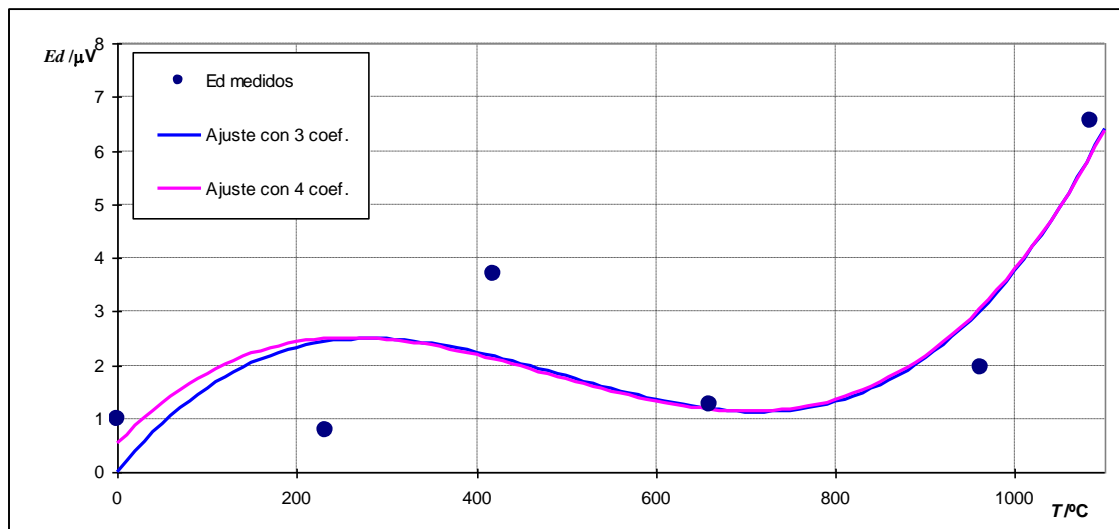


Figura 6.5. Ejemplo de calibración de un termopar. E_d medidos y funciones de desviación obtenidas con ajuste por mínimos cuadrados

5.3.2 Ajuste por interpolación de Lagrange

Es posible obtener una ecuación de ajuste de la forma (6.1) con tan solo tres puntos de calibración mediante la interpolación polinómica en forma de Lagrange.

Supongamos que conocemos los valores de una función $\hat{E}_d(t)$ en $N+1$ puntos distintos t_0, t_1, \dots, t_n y buscamos un polinomio P de interpolación de grado $\leq N$ que satisfaga:

$$P(t_0) = E_d(t_0), P(t_1) = E_d(t_1), P(t_2) = E_d(t_2), \dots, P(t_n) = E_d(t_n) \quad (6.39)$$

Este polinomio hace mínima la distancia de $\hat{E}_d(t)$ a P :

$$|\hat{E}_d(t) - P(t)| = \sum_{k=0}^N |E_d(t_k) - P(t_k)| \quad (6.40)$$

Esta distancia es 0 si P verifica (6.39), luego P es el polinomio de aproximación óptima. $P(t)$ puede construirse de varias maneras, a continuación se expone el método basado en los polinomios de Lagrange.

Consideremos el polinomio $A(t)$:

$$A(t) = (t - t_0) \cdot (t - t_1) \cdot \dots \cdot (t - t_n) = \prod_{j=0}^N (t - t_j) \quad (6.41)$$

Este polinomio tiene un cero simple en cada uno de los puntos t_j . Sea ahora $A_i(t)$ el polinomio de grado N obtenido del $A(t)$ por la supresión del factor $(t - t_i)$:

$$A_i(t) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N (t - t_j) \quad (6.42)$$

Este polinomio tiene un cero simple en cada punto $t_j \neq t_i$. Para el punto t_i tenemos:

$$A_i(t_i) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N (t_i - t_j) \quad (6.43)$$

El polinomio $L_i(t)$, conocido como polinomio de Lagrange con la forma (6.44), toma el valor 1 cuando $t = t_i$ y el valor 0 cuando $t = t_j$ para $t_j \neq t_i$.

$$L_i(t) = \frac{A_i(t)}{A_i(t_i)} \quad (6.44)$$

Considerando $P(t)$:

Optimización de la ecuación de interpolación

$$\hat{E}_d(t) = P(t) = \sum_{i=0}^N E_d(t_i) L(t) = \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot \frac{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N (t - t_j)}{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N (t_i - t_j)} = \sum_{i=1}^N E_{di} \cdot f(t, t_1, t_2, \dots, t_N) \quad (6.45)$$

Cada término de esta serie se anula excepto cuando $t = t_j$, que toma el valor E_{dj} . Por consiguiente $\hat{E}_d(t_j) = P(t_j) = E_d(t_j) = E_{dj}$ para cada j . Puesto que cada término de esta suma es un polinomio de grado N , la suma es, a su vez, un polinomio de grado $\leq N$.

En el caso de la calibración de termopares en puntos fijos y hasta 1100 °C, se pueden realizar interpolaciones por Lagrange con tres y con cuatro puntos de calibración.

5.3.2.1. Interpolación Lagrangiana de tercer orden

En este caso vamos a estudiar las distintas posibilidades de ecuaciones de ajuste utilizando tres puntos de calibración, como ejemplo las figuras 6.6 y 6.7 representan las distintas ecuaciones de interpolación, para los termopares de los casos A y B respectivamente, generadas a partir de tres puntos de calibración y los valores de f.e.m medidos en los distintos puntos fijos de calibración, donde además se han incluido las ecuaciones de ajuste por mínimos cuadrados calculadas a partir de los cinco puntos de calibración. Las figuras 6.8 y 6.9 son una ampliación de lo representado en las figuras 6.6 y 6.7 y las tablas 6.4 y 6.5 muestran los valores numéricos de los residuos y desviación típica de los residuos para los termopares de los casos A y B respectivamente.

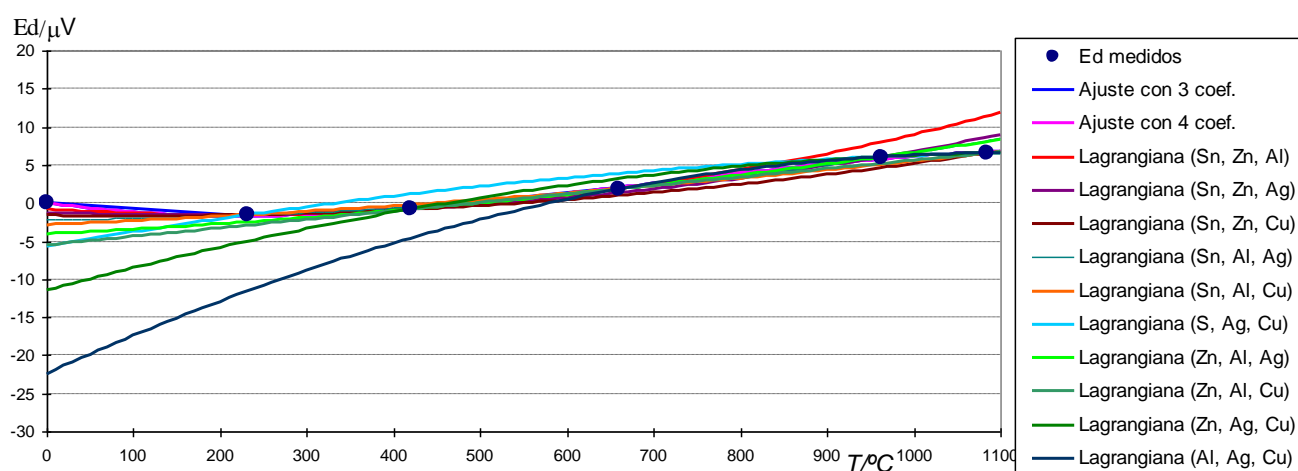


Figura 6.6. E_d medidos y funciones de desviación según ajuste seleccionado de un termopar tipo R. Caso A.

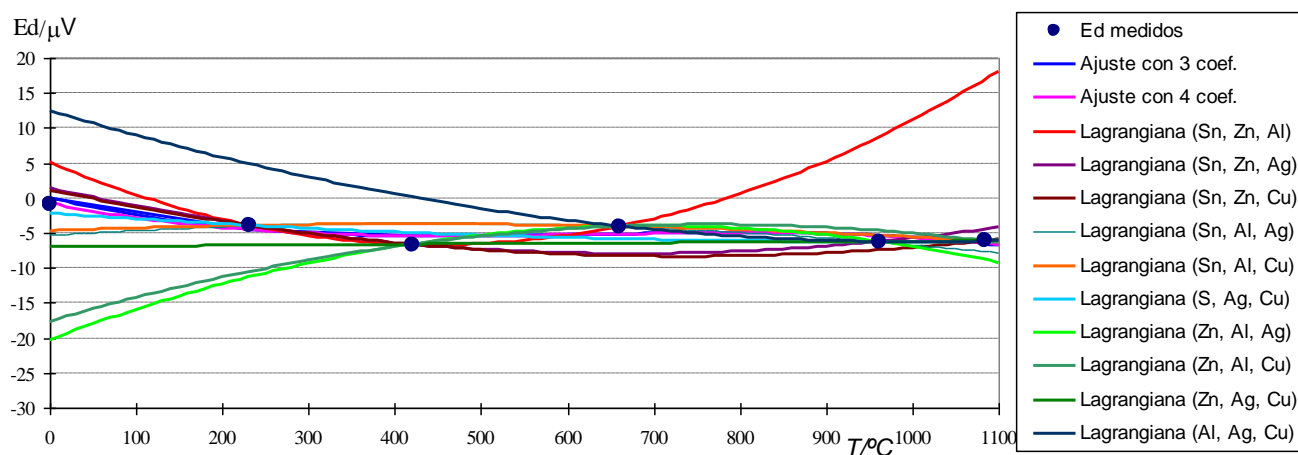


Figura 6.7. E_d medidos y funciones de desviación según ajuste seleccionado de un termopar tipo R. Caso B

Optimización de la ecuación de interpolación

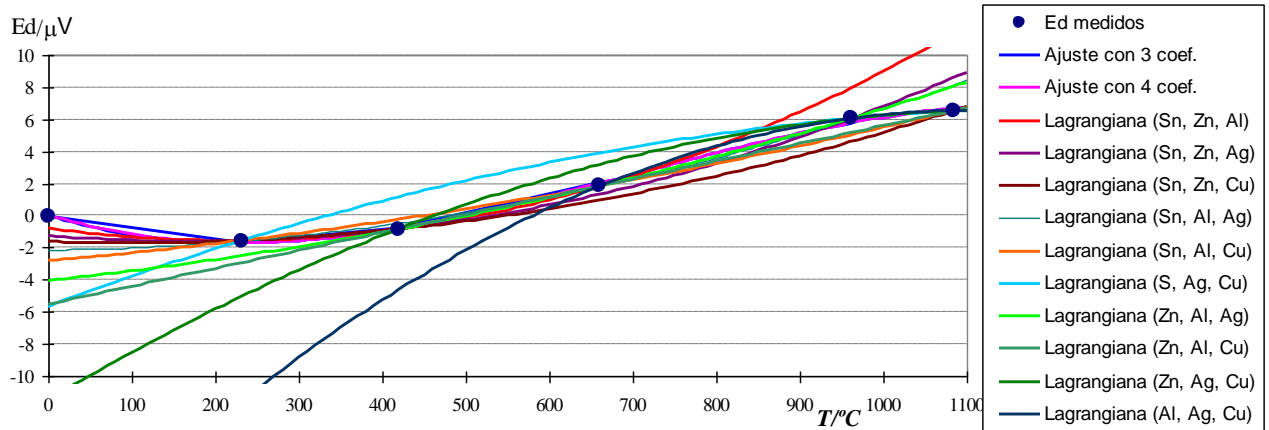


Figura 6.8. E_d medidos y funciones de desviación según ajuste seleccionado de un termopar tipo R. Caso A.

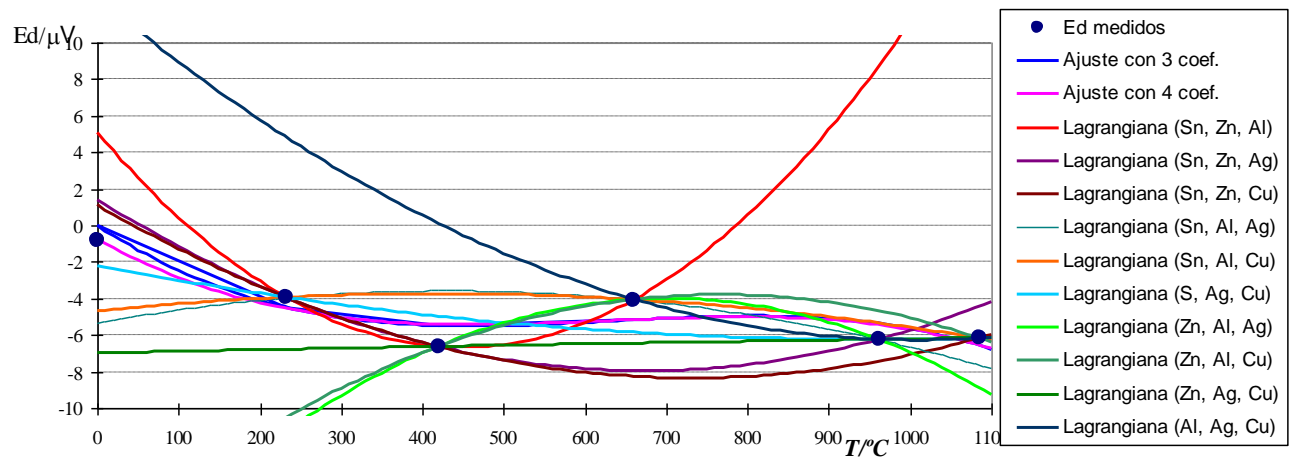


Figura 6.9. E_d medidos y funciones de desviación según ajuste seleccionado de un termopar tipo R. Caso B.

Residuos ajuste: $Edi - (a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t) / \square V$

Puntos para ajuste

	Sn, Zn, Al, Ag, Cu	lagrange/SN, ZN, AL	lagrange/SN, ZN, AG	lagrange/SN, ZN, CU	lagrange/SN, AL, AG
0	0,00	0,78	1,26	1,61	2,12
231,928	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
419,527	-0,04	0,00	0,00	0,00	-0,39
660,323	-0,18	0,00	0,50	0,88	0,00
961,78	0,28	-1,92	0,00	1,45	0,00
1084,62	-0,15	-4,83	-2,07	0,00	-1,67
desv. típica de residuos:					
	0,18	2,08	1,11	0,76	1,22

Residuos ajuste: $Edi - (a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t) / \square V$

Puntos para ajuste

	lagrange/SN, AG, CU	lagrange/ZN, AL, AG	lagrange/ZN, AL, CU	lagrange/ZN, AG, CU	lagrange/AL, AG, CU
0	5,67	4,04	5,52	11,50	22,44
231,928	0,00	0,94	1,37	3,47	10,00
419,527	-2,01	0,00	0,00	0,00	3,78
660,323	-2,06	0,00	0,00	-1,34	0,00
961,78	0,00	0,00	0,87	0,00	0,00
1084,62	0,00	-1,51	0,00	0,00	0,00
desv. típica de residuos:					
	2,83	1,87	2,15	4,80	8,93

Tabla 6.4. Diferencia entre valores reales y valores interpolados por Lagrange. Caso A

Residuos ajuste: Edi - (a*t^3+b*t^2+c*t)/≡V						
Puntos para ajuste						
	Sn, Zn, Al, Ag, Cu	lagrange/SN, ZN, AL	lagrange/SN, ZN, AG	lagrange/SN, ZN, CU	lagrange/SN, AL, AG	
0	-0,84	-5,92	-2,24	-1,95	4,49	
231,928	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	
419,527	-1,14	0,00	0,00	0,00	-3,07	
660,323	1,12	0,00	3,90	4,21	0,00	
961,78	-0,86	-14,95	0,00	1,19	0,00	
1084,62	0,41	-23,12	-1,70	0,00	1,46	
desv. típica de residuos:						
	0,93	9,70	2,15	2,05	2,46	

Residuos ajuste: Edi - (a*t^3+b*t^2+c*t)/≡V						
Puntos para ajuste						
	lagrange/SN, AG, CU	lagrange/ZN, AL, AG	lagrange/ZN, AL, CU	lagrange/ZN, AG, CU	lagrange/AL, AG, CU	
0	1,37	19,42	16,78	6,15	-13,33	
231,928	0,00	7,35	6,59	2,85	-8,77	
419,527	-1,65	0,00	0,00	0,00	-6,73	
660,323	1,80	0,00	0,00	2,39	0,00	
961,78	0,00	0,00	-1,56	0,00	0,00	
1084,62	0,00	2,69	0,00	0,00	0,00	
desv. típica de residuos:						
	1,22	7,66	7,04	2,45	5,68	

Tabla 6.5. Diferencia entre valores reales y valores interpolados por Lagrange. Caso B

Al ser posible establecer una ecuación de interpolación con tan solo tres puntos de calibración, la pregunta es cuáles son los puntos de calibración que generan unos errores de interpolación menores. Para resolver esta cuestión se ha realizado un estudio sobre los mismos 30 termopares utilizados en el estudio del ajuste por mínimos cuadrados. Para ello se han calculado todas las ecuaciones de interpolación con las combinaciones posibles de tres puntos de calibración. El punto fijo del cobre fue considerado en todas las ecuaciones de interpolación, debido a que, tal y como muestra las tablas 6.4 y 6.5 los errores de extrapolación hasta el punto fijo del cobre son demasiado grandes.

Las figuras 6.10 y 6.11 muestran los resultados de dicho estudio con la población de 30 termopares tipo R y S. Se representan las diferencias entre las fuerzas electromotrices medidas e interpoladas en los puntos fijos no considerados para el cálculo de la ecuación de ajuste, donde cada símbolo representa un termopar en las distintas combinaciones de parejas de puntos fijos no considerados en el ajuste.

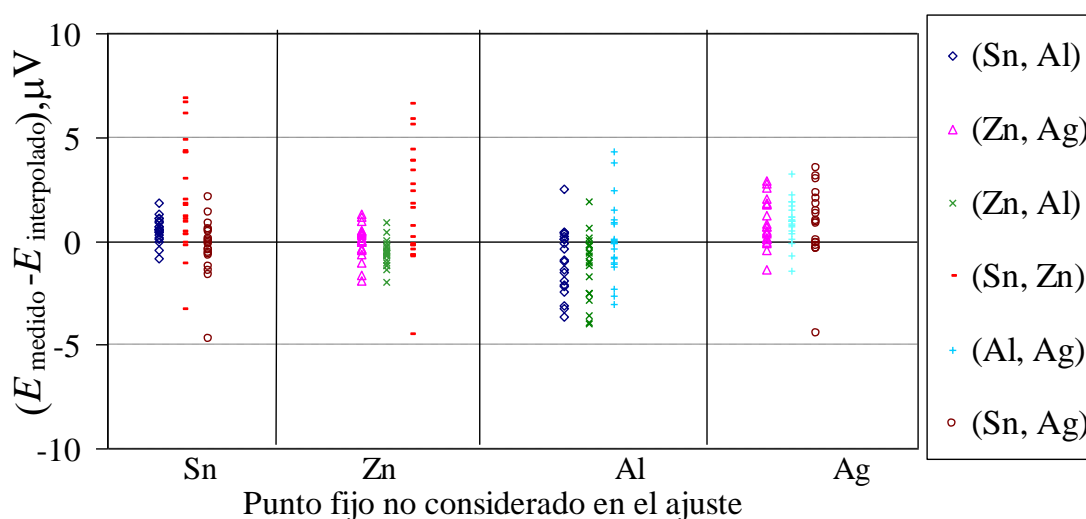


Figura 6.10. Termopar tipo R. Diferencias entre f.e.m. medidas e interpoladas a las temperaturas de los puntos fijos no incluidos en el cálculo de la ecuación de ajuste, para cada termopar en estudio, obtenidas por Lagrange con tres puntos de calibración.

Optimización de la ecuación de interpolación

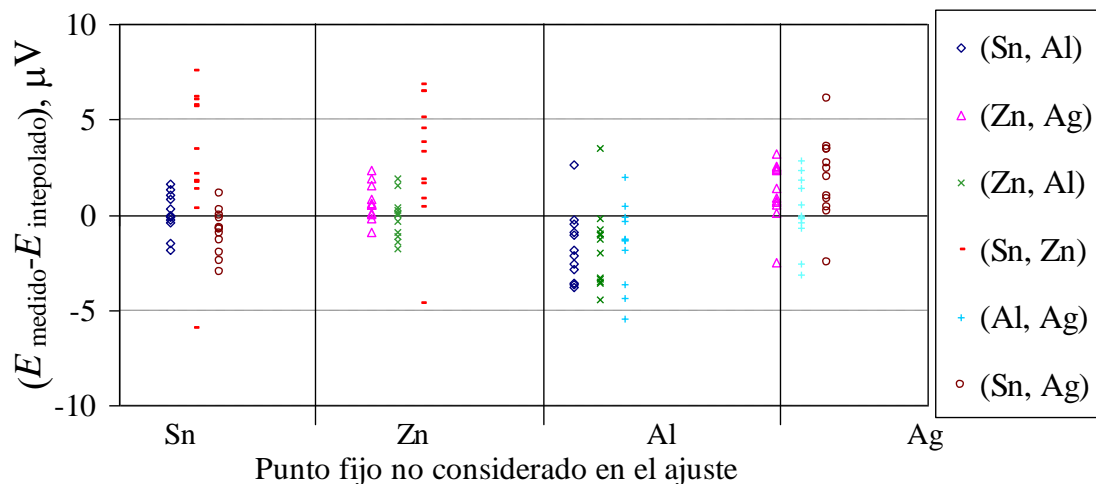


Figura 6.11. Termopar tipo S. Diferencias entre f.e.m. medidas e interpoladas a las temperaturas de los puntos fijos no incluidos en el cálculo de la ecuación de ajuste, para cada termopar en estudio, obtenidas por Lagrange y con tres puntos de calibración.

Como en el caso de ajuste por mínimos cuadrados y considerando los valores de la tabla 6.6, se puede deducir que el error máximo es independiente del tipo de termopar, mientras que en promedio, los termopares tipo R presentan menores errores de interpolación.

De la tabla 6.6 se puede concluir asimismo que los puntos fijos del Zn y Ag son los dos puntos fijos que generan unos errores de interpolación menores cuando no son considerados para el cálculo de la ecuación de ajuste. Por otro lado la no inclusión del Sn y del Zn como puntos de calibración genera los mayores errores de interpolación. Esto significa que Sn, Al y Cu sería la combinación óptima de puntos de calibración para generar ecuaciones de ajuste por Lagrange con tres puntos de calibración. Esta elección, por un lado, corresponde a la distribución de puntos de calibración más homogénea en el rango de calibración y, por otro, disminuye los errores de extrapolación.

	Punto fijo no considerado			Punto fijo no considerado			Punto fijo no considerado			Punto fijo no considerado				
	Sn	Al	Zn	Ag	Zn	Ag	Zn	Al	Sn	Zn	Al	Ag	Sn	Ag
tipo termopar														
Máxima diferencia / μV														
R	1,9	3,7	1,9	2,9	2,0	4,0	6,6	4,3	6,8	3,2	1,9	3,7	1,9	3,7
S	1,8	3,8	2,4	3,2	1,9	4,4	6,8	5,5	7,6	3,2	3,0	6,1	3,0	6,1
Diferencia promedio/ μV														
R	0,5	-0,9	0,0	0,0	-0,6	-1,3	1,7	0,1	2,1	0,9	-0,3	0,8	-0,3	0,8
S	0,1	-1,7	0,7	1,3	-0,1	-1,7	3,0	-1,5	3,0	0,2	-0,9	2,0	-0,9	2,0

Tabla 6.6. Máximas diferencias, en valor absoluto, y diferencias medias entre las f.e.m. medidas e interpoladas a las temperaturas de los puntos fijos no considerados para obtener la curva de interpolación, realizada por Lagrange con tres puntos de calibración.

5.3.2.2. Interpolación Lagrangiana de cuarto orden

Para analizar cuáles son los puntos de calibración óptimos para generar ecuaciones de interpolación de Lagrange con cuatro puntos de calibración, se han utilizado los mismos termopares que en los casos anteriores. Las figuras 6.12 y 6.13 muestran las diferencias entre las f.e.m. medidas e interpoladas en los puntos fijos que no han sido considerados para calcular la ecuación de ajuste.

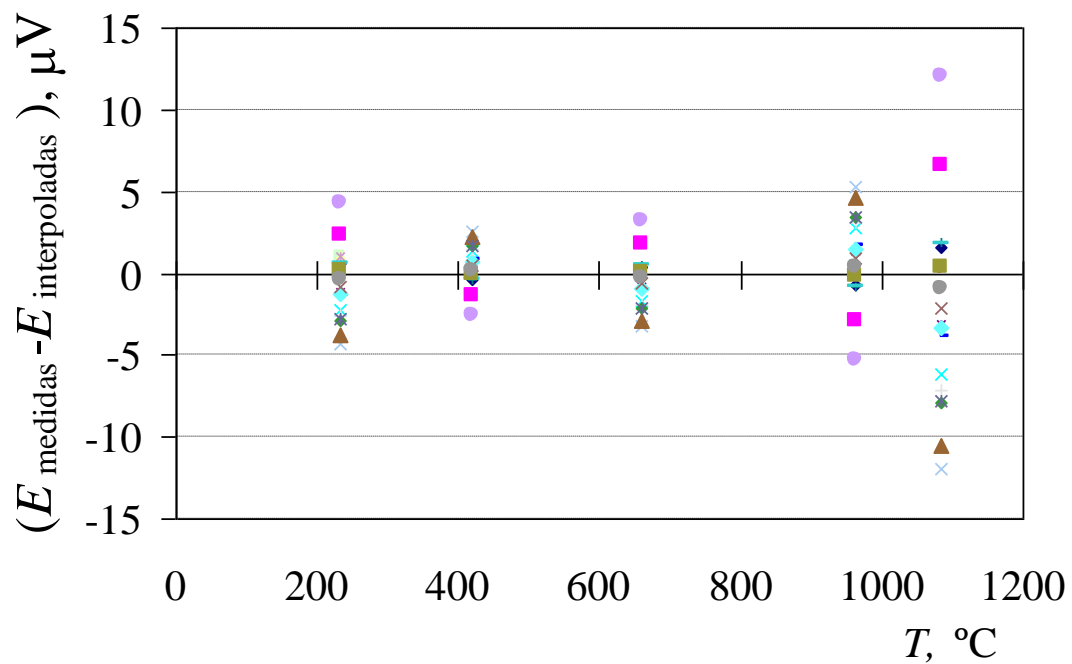


Figura 6.12. Termopar tipo R. Diferencias entre f.e.m. medidas e interpoladas a las temperaturas no incluidas en el cálculo de la ecuación de ajuste, obtenidas por Lagrange y con cuatro puntos de calibración

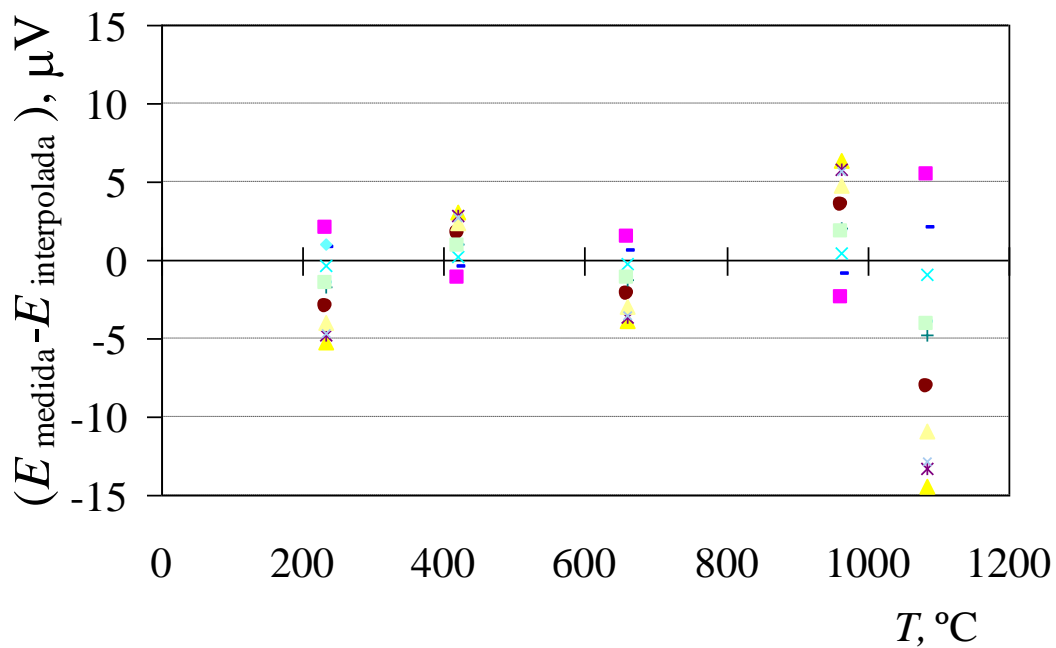


Figura 6.13. Termopar tipo S. Diferencias entre f.e.m. medidas e interpoladas a las temperaturas no incluidas en el cálculo de la ecuación de ajuste, obtenidas por Lagrange y con tres puntos de calibración.

	Punto fijo no considerado				
	Sn	Zn	Al	Ag	Cu
tipo termopar					
Máxima diferencia / μV					
R	4,3	2,6	3,3	5,3	12,0
S	5,2	3,1	3,9	6,3	14,4
Diferencia promedio/ μV					
R	-0,7	0,4	-0,5	0,8	-1,9
S	-2,2	1,3	-1,6	2,6	-6,0

Tabla 6.7. Máximas diferencias, en valor absoluto y diferencias medias entre las f.e.m. medidas e interpoladas a las temperaturas de los puntos fijos no considerados para calcular la curva de interpolación, obtenida por Lagrange con cuatro puntos de calibración.

Optimización de la ecuación de interpolación

Comparando por un lado figuras 6.10 y 6.11 con las figuras 6.12 y 6.13 y por otro lado comparando las tablas 6.6 y 6.7 revela que el uso de ecuaciones de interpolación de cuarto orden de Lagrange aumenta significativamente los errores de interpolación, especialmente en el caso de los termopares tipo S, que parecen ser más sensibles a la ecuación de interpolación elegida.

6.4. Incertidumbre de la función de interpolación

En el análisis de la incertidumbre de la ecuación de interpolación tendremos que considerar dos aspectos, por un lado la propagación de las incertidumbres de los puntos de calibración, y por otro lado algún parámetro que cuantifique la bondad de la ecuación de ajuste seleccionada.

$$u^2(\hat{E}) = u^2(\hat{E}_d) + s_r^2 \quad (6.46)$$

donde:

$u(\hat{E}_d)$: La incertidumbre típica debida a la propagación de las incertidumbres del termopar en los puntos de calibración, se calcula como se ha descrito en el punto 6.2 de este capítulo, siempre que la ecuación de interpolación se puede expresar de la forma (6.3). En el caso de la calibración de termopares, como las mayores componentes de incertidumbre de calibración provienen del propio termopar y de la medida de la f.e.m. generada y no de la temperatura del punto fijo, consideraremos el caso en el que las incertidumbres están únicamente en la variable dependiente [35]. $u(\hat{E}_d)$ es independiente del tipo de termopar a calibrar y depende únicamente de los puntos de calibración seleccionados

s_r : La incertidumbre típica debida al tipo de ecuación de ajuste seleccionada que caracteriza lo idóneo de la ecuación de ajuste seleccionada. En este trabajo y para el caso de ajuste por mínimos cuadrados se considera que este parámetro es la desviación típica de los residuos del ajuste.

6.4.1. Ajuste por mínimos cuadrados.

6.4.1.1. Función de interpolación con 3 coeficientes

En el caso de calibraciones de termopares en puntos fijos, la función de interpolación de tres coeficientes y obtenida por mínimos cuadrados puede expresarse de la forma (6.3). Para calcular la propagación de las incertidumbres de los puntos de calibración podemos utilizar la expresión (6.4). Las figuras 6.14 y 6.15 representan las diferentes curvas de propagación obtenidas para las diferentes combinaciones de puntos de calibración, considerando correlación nula y máxima correlación entre todas las variables respectivamente. La consideración de máxima correlación está totalmente justificada, debido a que la lectura del termopar en cada punto de calibración se ha tomado con el mismo sistema de medida y además, la principal fuente de incertidumbre es la propia homogeneidad de los hilos, presente en cada medida. En el cálculo de dichas propagaciones de incertidumbres se ha considerado que el termopar en los puntos de calibración tiene las incertidumbres, para un factor de cobertura $k = 1$, que aparecen en la tabla 6.8., calculadas tal y como se ha explicado en el capítulo 4.

	Termopar R, S y B	Termopar Au/Pt	Termopar Pt/Pd
P.F. Estaño	1 μV	1 μV	1 μV
P.F. Zinc	1 μV	1 μV	1 μV
P.F. Aluminio	1 μV	1 μV	1 μV
P.F. Plata	1 μV	1,25 μV	1 μV
P.F. Cobre	2 μV	-	2 μV

Tabla 6.8. Incertidumbre de calibración de termopares de metales nobles y metales puros en los puntos fijos de calibración para $k = 1$

Optimización de la ecuación de interpolación

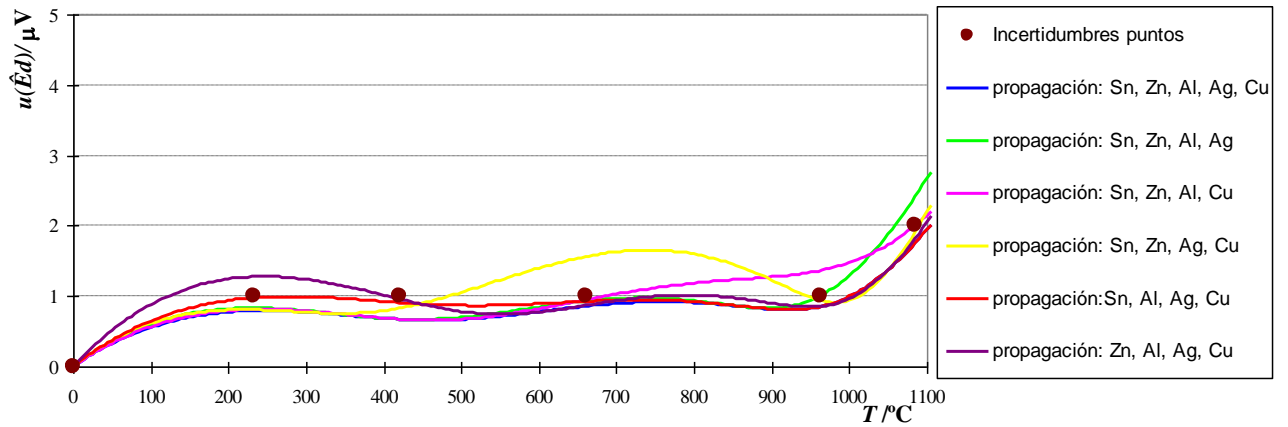


Figura 6.14. Incertidumbre de los puntos de calibración y propagación de las incertidumbres (considerando todas las variables independientes) para las diversas combinaciones de dichos puntos, correspondientes a ecuaciones de interpolación de tres coeficientes calculadas por mínimos cuadrados.

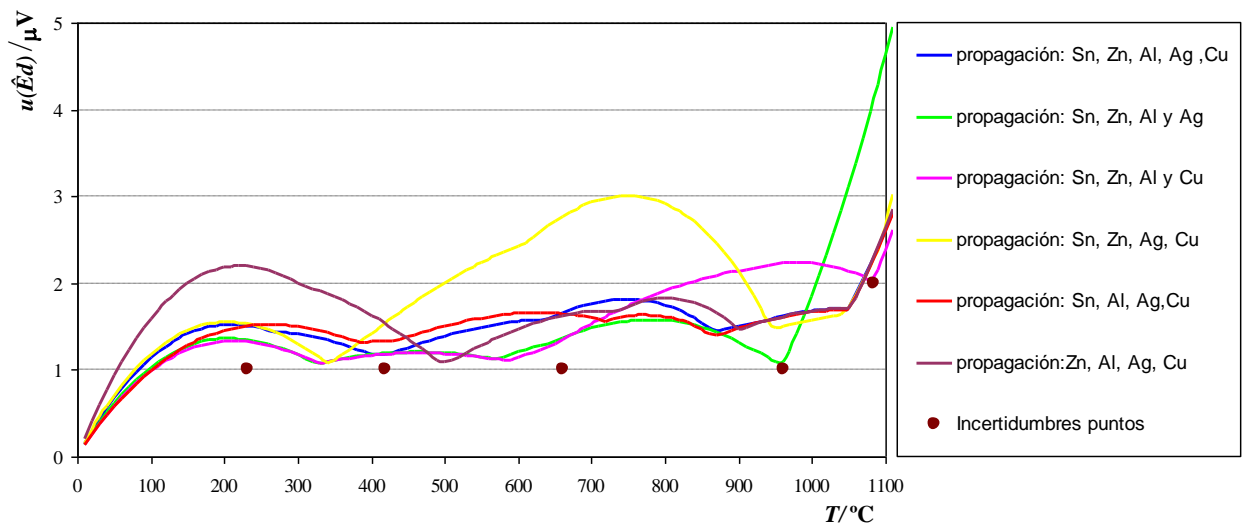


Figura 6.15. Incertidumbre de los puntos de calibración y propagación de las incertidumbres (considerando correlación total de las variables) para las diversas combinaciones de dichos puntos, correspondientes a ecuaciones de interpolación de tres coeficientes calculadas por mínimos cuadrados.

Comparando los resultados de la tabla 6.3 con la propagación de incertidumbres de las figura 6.14 y 6.15, se deduce que si no se considera correlación entre las variables (figura 6.14) las diferencias promedio entre los valores medidos e interpolados para cada temperatura están dentro de los límites de la incertidumbre propagada. Al considerar la correlación máxima, casi todas las máximas diferencias entre los valores medidos e interpolados para cada una de las temperaturas están también entre los límites de la incertidumbre propagada. La tabla 6.3 también muestra que el efecto de suprimir el Sn o el Zn como punto de calibración es similar, pero la propagación de incertidumbres cambia. Las figuras 6.14 y 6.15 revelan que el efecto de disgregar el Sn como punto de calibración es mayor que el efecto de disgregar el Zn. Lo que lleva a la conclusión de que la combinación óptima de puntos de calibración que genera un menor valor de incertidumbre en todo el rango es: Sn, Al, Ag y Cu.

La incertidumbre total de una curva de interpolación calculada por mínimos cuadrados debe incluir un factor que determine la idoneidad del ajuste. Se ha considerado que dicho factor es la desviación típica de los residuos del ajuste. Para el caso de una interpolación con bajos residuos, caso A del apartado 6.3.1, la incertidumbre total de la ecuación de interpolación viene representada en las figuras 6.16 en unidades eléctricas y 6.17 en unidades de temperatura. Mientras que en el caso de una interpolación con residuos elevados, caso B del apartado 6.3.1, la incertidumbre de la ecuación de interpolación viene representada en las figura 6.18 para unidades eléctricas y en la figura 6.19 para unidades de temperatura.

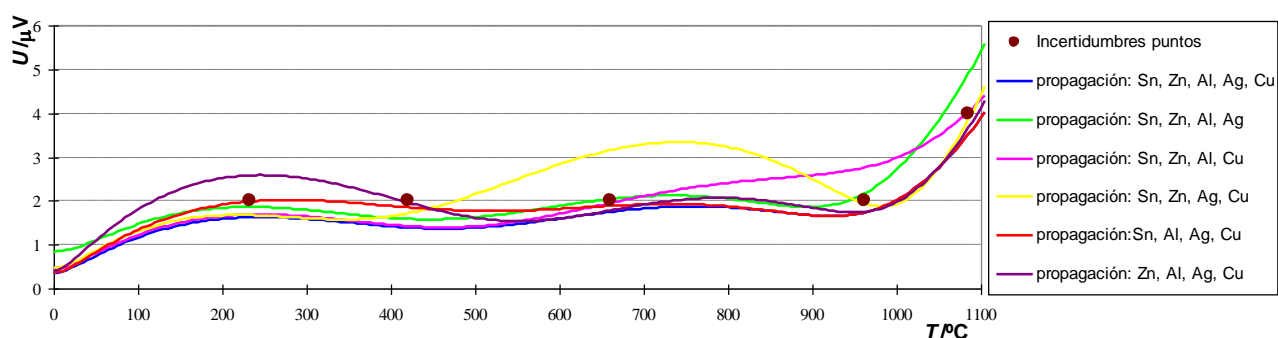


Figura 6.16. Incertidumbre expandida ($k = 2$) de la curva de ajuste del termopar (μV).

Caso A

Optimización de la ecuación de interpolación

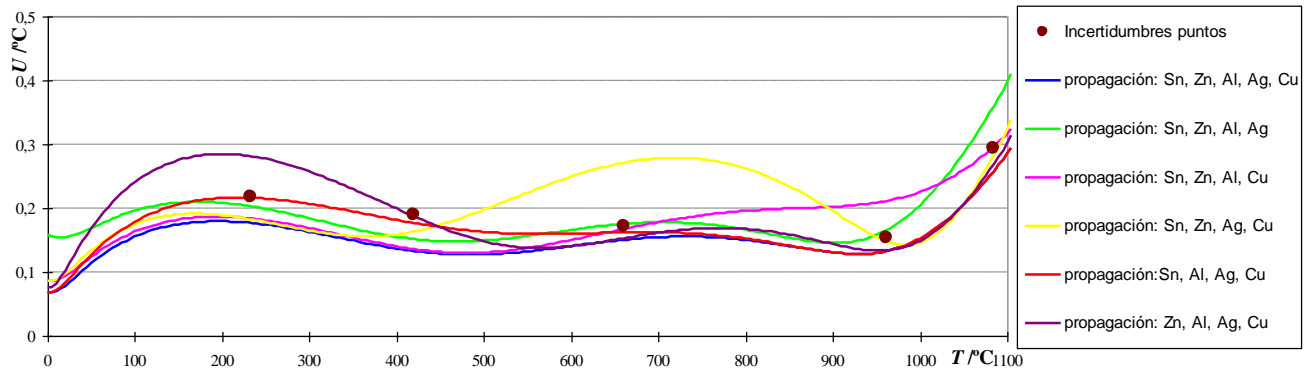


Figura 6.17. Incertidumbre expandida ($k = 2$) de la curva de ajuste del termopar ($^{\circ}\text{C}$).

Caso A.

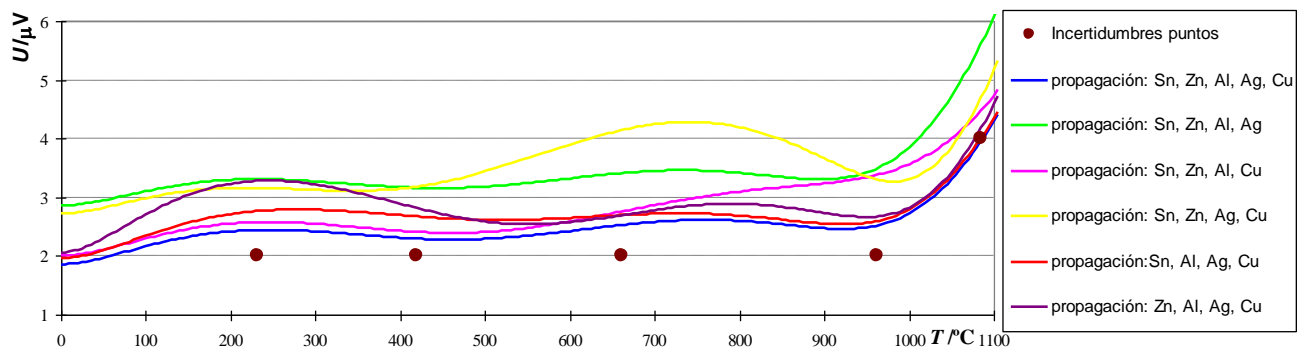


Figura 6.18. Incertidumbre expandida ($k = 2$) de la curva de ajuste del termopar (μV).

Caso B

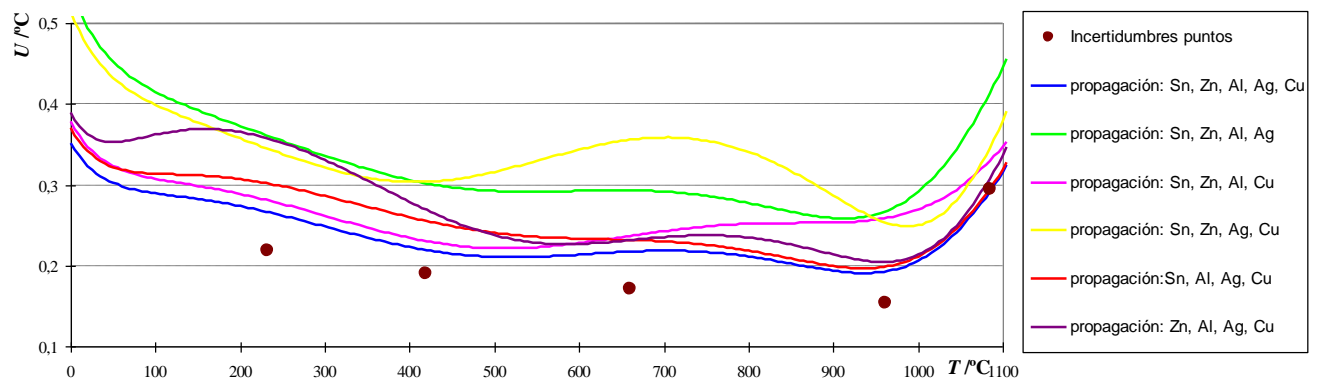


Figura 6.19. Incertidumbre expandida ($k = 2$) de la curva de ajuste del termopar ($^{\circ}\text{C}$).

Caso B.

6.4.2 Ajuste por interpolación de Lagrange

En el caso de interpolación por Lagrange, la expresión de ajuste (6.45) tiene la forma (6.3), por lo que la propagación de incertidumbre puede expresarse en la forma (6.4).

$$u^2(\hat{E}_d(t)) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N (t - t_j)}{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N (t_i - t_j)} \right)^2 \cdot u^2(E_{di}) = \sum_{i=1}^N f^2(t, t_1, t_2, \dots, t_N) \cdot u^2(E_{di}) \quad (6.47)$$

Las figuras 6.20 y 6.21 son equivalentes a las figuras 6.14 y 6.15, pero en este caso se trata de interpolaciones Lagrangianas con tres puntos de calibración y donde también se ha incluido el resultado correspondiente a la propagación de las incertidumbres para el ajuste por mínimos cuadrados con tres coeficientes y cinco puntos de calibración para su comparación. En los cálculos, se han considerado de nuevo las incertidumbres para $k = 1$, representadas en la tabla 6.8., calculadas tal y como se ha explicado en el capítulo 5.

Comparando los gráficos 6.20 y 6.21 con la tabla 6.6 se llega a la misma conclusión que para el caso de la ecuación de ajuste por mínimos cuadrados: Si no se considera correlación entre las variables, las diferencias promedio entre las f.e.m. medidas e interpoladas se encuentran dentro de la incertidumbre propagada y si se considera que existe una correlación máxima entre las variables, las máximas diferencias encontradas entre la f.e.m. medida e interpolada, esta, en casi todos los casos, dentro de la incertidumbre interpolada.

Optimización de la ecuación de interpolación

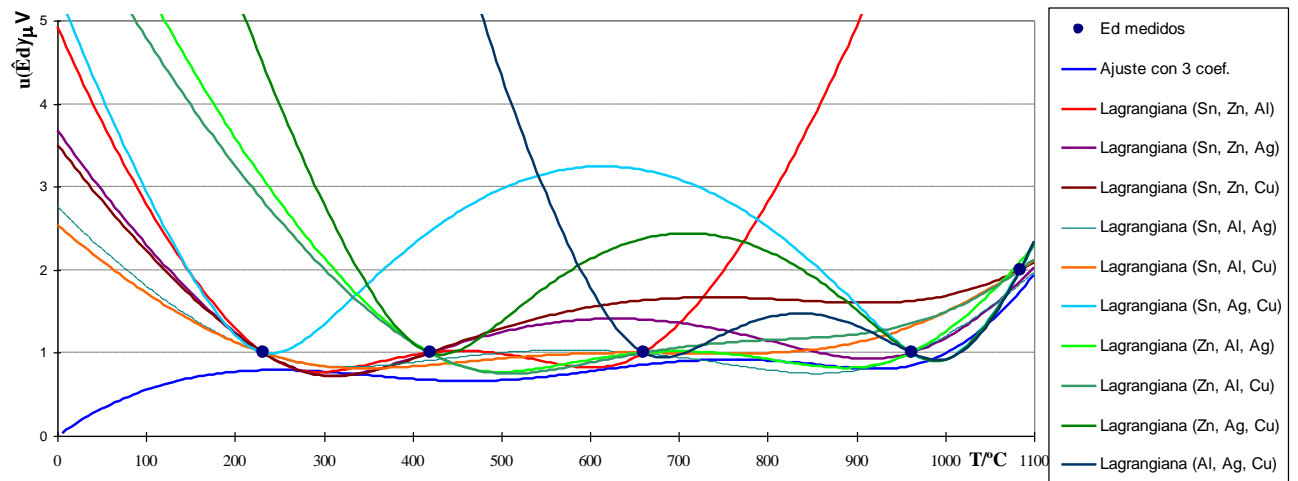


Figura 6.20. Incertidumbre de los puntos de calibración y su propagación para las distintas ecuaciones de interpolación Lagrangiana de tercer orden considerando todas las variables independientes.

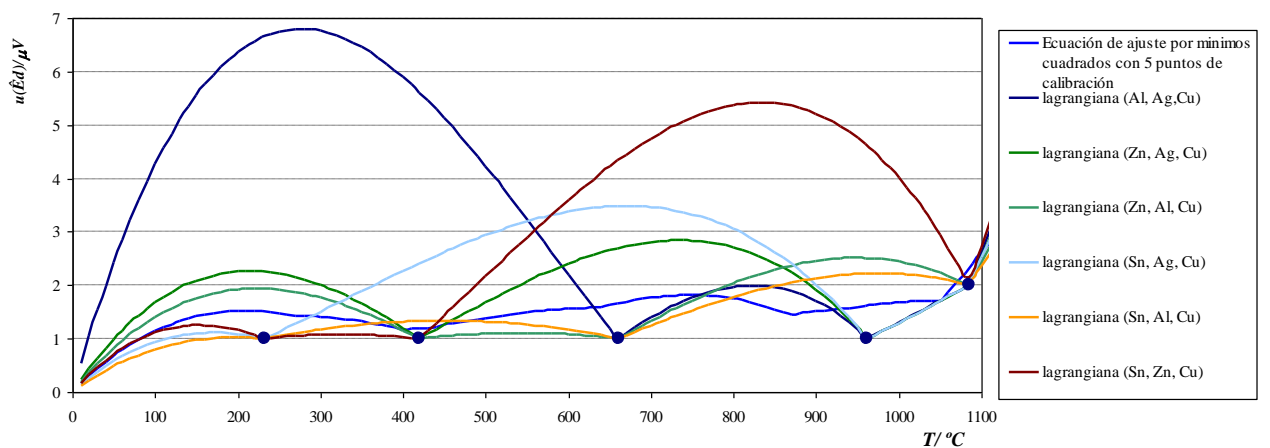


Figura 6.21. Incertidumbre de los puntos de calibración y su propagación para las distintas ecuaciones de interpolación Lagrangiana de tercer orden considerando todas las variables con correlación máxima.

De las figuras 6.20 y 6.21 puede concluirse que los puntos de calibración óptimos para una interpolación por Lagrange de tercer orden son Sn, Al y Cu.

A la hora de calcular la incertidumbre debida a la bondad del propio ajuste elegido, en el caso de un ajuste basado en la interpolación de Lagrange esta incertidumbre puede determinarse teóricamente, mediante la utilización de un modelo para predecir la respuesta a la interpolación, o bien por métodos experimentales utilizando los resultados presentados en la tabla 6.6.

6.5. Conclusiones

i. En este capítulo se realiza un estudio sobre la idoneidad de diversas ecuaciones de interpolación más comúnmente utilizadas en la calibración de termopares en puntos fijos. Así como el estudio de los puntos de calibración que generan una menor incertidumbre en dicha ecuación de interpolación [3].

ii. Las diferencias entre los valores medidos y los interpolados según distintas ecuaciones de ajuste para unos 30 termopares tipo R y S han sido analizadas y se ha determinado la propagación de las incertidumbres de calibración en los puntos fijos. Los resultados de ambos análisis muestran que un procedimiento de calibración con cuatro puntos fijos de calibración en vez de cinco puntos de calibración no mayor en exceso la incertidumbre de la ecuación de interpolación del termopar a calibrar. En el caso de cuatro puntos de calibración se ha llegado a la conclusión de que la mejor elección son los puntos fijos del Estaño, Aluminio, Plata y Cobre.

iii. En el caso de que la calibración de termopares se realice en tres puntos fijos, la selección de los puntos fijos adecuados es más crítica que en el caso anterior, ya que una mala elección puede generar una incertidumbre de la curva de interpolación dos o tres veces superior a la de la ecuación de interpolación óptima. Los resultados de este trabajo muestran que la combinación óptima de puntos fijos de calibración es Estaño, Aluminio y Cobre.

Capítulo 7

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

7.1. Objetivo

En el Centro Español de Metrología, se realizan calibraciones de termopares de metales nobles y metales puros para temperaturas superiores a la del punto fijo de cobre (1084,62 °C). Estas calibraciones se realizan por comparación a un termómetro de radiación en un horno horizontal que trabaja hasta 1550 °C. Las mejores incertidumbres alcanzadas mediante este método van desde 1,0 °C hasta 1,5 °C.

Con el objeto de mejorar estas incertidumbres se ha diseñado, construido y puesto en funcionamiento un horno vertical, donde se realizará el punto de equilibrio sólido-líquido del sistema eutéctico de Co-C (1324 °C) en una célula vertical. La asignación de valor de temperatura al cambio de fase de dicha célula se realiza con un termómetro de radiación patrón, que trabaja en posición horizontal. Por esta razón fue necesario diseñar piezas complementarias a dicha célula, para permitir su calibración por comparación a un termómetro de radiación.

El objetivo de la actividad descrita en este capítulo es desarrollar la infraestructura necesaria para ampliar el margen de calibración de termopares de metales nobles y de metales puros en puntos fijos hasta 1324 °C, temperatura del punto fijo eutéctico del Co-C.

Para ello es necesario:

- Diseñar, construir, caracterizar y optimizar un nuevo horno.
- Construcción de termopares tipo B y termopares de Pt/Pd
- Asignación de valor de temperatura a la célula del punto fijo de Co-C [4].

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

7.2. Introducción

Los termopares de metales nobles y metales puros frecuentemente requieren ser calibrados en puntos fijos con el objetivo de tener unas incertidumbres de calibración pequeñas. La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90) [16] asigna valor de temperatura a los puntos fijos hasta el punto fijo del cobre, 1084,62 °C. Para temperaturas superiores, en la actualidad, se están utilizando puntos fijos basados en aleaciones binarias eutécticas o peritéticas de metales y carbono [38], no incluidos en la EIT-90. Los puntos fijos de metal-carbono se basan en la reacción eutéctica en la cual dos fases sólidas y una fase líquida coexisten (figura 7.1)

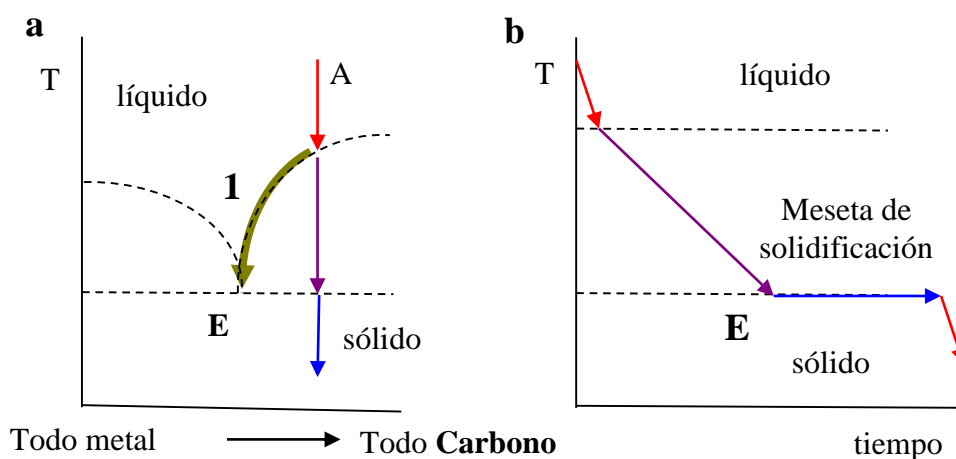


Figura 7.1. Representación de un diagrama de fases de una aleación y de su meseta de cambio de estado

En la figura 7.1.a se representa el diagrama de fase de un metal y del carbono. En la posición izquierda del diagrama **a** tenemos el metal puro y en la derecha hay carbono puro. Partiendo de una posición de aleación fundida, pero enriquecida en carbono (posición A), es decir, en la parte derecha del diagrama de fases (figura 7.1.a) y al enfriar dicha sustancia se empiezan a formar los primeros núcleos sólidos de carbono siguiendo la curva (1). A medida que el carbono se va enfriando, y por lo tanto, solidificando, va creciendo la cantidad relativa de metal en la mezcla líquida y disminuyendo la cantidad de carbono. Este proceso continua hasta que el líquido está saturado de metal y se empiezan a formar los núcleos sólidos de metal, es entonces cuando la solidificación del carbono y del metal empiezan a crecer juntas (E) generando la meseta. Tal y como

muestra la figura 7.1.a, la composición eutéctica corresponde a un mínimo en los diagramas de fases.

La realización de aleaciones binarias eutécticas de metales y carbono son utilizadas como puntos fijos de alta temperatura, en los que se pueden calibrar termopares con unas incertidumbres bajas. Los metales más utilizados en la actualidad para formar eutécticos con el carbono, junto con su temperatura de cambio de fase líquido/sólido son los que aparecen en la tabla 7.1.

Eutéctico de Metal-Carbono	Temperatura solidificación/fusión
Fe-C	1153 °C
Co-C	1324 °C
Ni-C	1329 °C
Pd-C	1492 °C
Rh-C	1657 °C
Pt-C	1738 °C
Ru-C	1954 °C
Ir-C	2292 °C
Re-C	2474 °C

Tabla 7.1. Puntos fijos eutécticos de metal-carbono

En este trabajo se ha elegido el punto fijo del Co-C y no otro, por el valor de su temperatura de cambio de fase. La temperatura del cambio de fase del Fe-C está relativamente cerca de la del punto fijo del cobre (1084,62 °C), por lo que no nos aportaría información adicional en la calibración de termopares. La temperatura del cambio de fase del Ni-C es muy próxima a la del Co-C, pero el níquel es altamente contaminante, lo que dificulta su utilización. La temperatura del cambio de fase del Pd-C está bastante alejada de la del cobre por lo que la elección del Co-C es la más adecuada.

Estos puntos fijos de alta temperatura no pertenecen a la EIT-90 y aún no tienen asignados valores de temperatura, por tanto, es necesario establecer su trazabilidad a

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

la EIT-90 [16]. Esta trazabilidad se ha obtenido para la célula de Co-C que posee el Cem, por dos métodos distintos. Un método se basa en la utilización de termopares tipo B y de Pt/Pd. El otro método asigna el valor de temperatura mediante un termómetro de radiación patrón [4]. En este trabajo, los resultados obtenidos por ambos métodos se comparan para validar y dar robustez al procedimiento de asignación de temperatura.

7.3. Dispositivos experimentales.

7.3.1 Célula de Co-C

El Centro Español de Metrología dispone de una célula de Co-C (Chino, modelo KT-D006Co) con un diseño específico para la calibración de termopares en posición vertical (Figura 7.2).

El Co-C está contenido en un crisol de grafito de 41 mm de diámetro exterior y 173 mm de longitud. La cantidad de Co-C en dicho crisol garantiza una altura del metal de 100 mm alrededor del pozo termométrico que tiene un diámetro de 9 mm.



Figura 7.2. Célula del punto fijo del Co-C

El crisol de grafito se encuentra alojado en un contenedor de alúmina de alta pureza (99%) cerrado en su parte superior por una pieza metálica con una válvula que permite

la entrada de gas inerte (Ar) y que debe rodear al crisol de grafito a temperaturas altas para evitar la oxidación de dicho crisol. Con el objetivo de que el contenedor de alúmina sea lo más estanco posible y evitar las fugas de gas, el cierre entre la pieza superior metálica y el contenedor de alúmina es mediante una junta tórica. Su degradación con la temperatura se evita mediante la refrigeración de la pieza metálica con agua (Figura 7.2).

7.3.2. Horno Vertical. Diseño, construcción, caracterización y optimización.

La materialización del punto fijo del Co-C implica diseñar, construir, caracterizar y optimizar un medio isoterma adecuado, es decir, un nuevo horno de alta temperatura. Dicho horno ha sido construido por una empresa española (ENERGON) y puede trabajar hasta una temperatura de 1550 °C

7.3.2.1. Diseño y construcción

La construcción de hornos de alta temperatura (> 1100 °C) es complicado debido a que a altas temperaturas los materiales se vuelven muy frágiles. En concreto, la fragilidad de los elementos calefactores implicados está relacionada con el número de horas de funcionamiento. Este hecho unido a una serie de complicaciones técnicas adicionales, que hace que estos equipos no sean comerciales.

El horno a diseñar debe cumplir ciertas características para permitir la calibración de termopares de metales nobles y puros, en puntos fijos, a temperaturas superiores a 1084,62 °C y con unas incertidumbres relativamente bajas.

- *horno de tres zonas*
- *trabajar en corriente continua*
- *permitir la entrada de argón*

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

Todas las células de puntos fijos utilizadas en la calibración de termopares deben poder realizar una interfase continua líquido - sólido que debe rodear la junta caliente del termopar. En concreto en las células de puntos fijos usadas en termometría de contacto, se inducen dos interfases, una externa que va creciendo lentamente según va solidificándose o fundiéndose la sustancia y otra interna, junto al pozo termométrico que permanece esencialmente estática. Es la temperatura de esta interfase interna la que es medida por el termopar. Es esencial que los gradientes de temperatura verticales en el horno donde se sitúa la célula sean lo suficientemente pequeños a lo largo de la célula, de forma que se asegure la correcta formación, duración y avance de la interfase. Además, es necesario evitar el someter a la célula del punto fijo a gradientes térmicos que podrían provocar la rotura del contenedor de grafito del punto fijo. Una forma de conseguir una buena uniformidad térmica en altura es utilizar hornos con tres zonas de resistencias de calentamiento dispuestas verticalmente.

En el horno diseñado (figura 7.3) cada una de las zonas de calentamiento está compuesta por 4 resistencias de MoSi_2 , que es un composite formado por materiales cerámicos y metálicos que, combinando las mejores propiedades de ambos elementos, pueden operar a altas temperaturas con un excelente rendimiento calorífico y con las siguientes ventajas:

- excelente comportamiento en ambientes oxidantes
- forman una capa protectora densa y adhesiva de cristal de cuarzo en su superficie
- no envejecen, por lo que solo se precisa sustituir la resistencia cuando está rota.
- fácil instalación, largo ciclo de vida y posibilidad de control automático
- no contaminan

Ahora bien, las resistencias de MoSi_2 presentan la gran desventaja de ser muy frágiles. Para posibilitar la sustitución de las resistencias rotas, el horno se ha diseñado con acceso a todas las resistencias de calentamiento, mediante su apertura, tal y como se muestra en la figura 7.4.

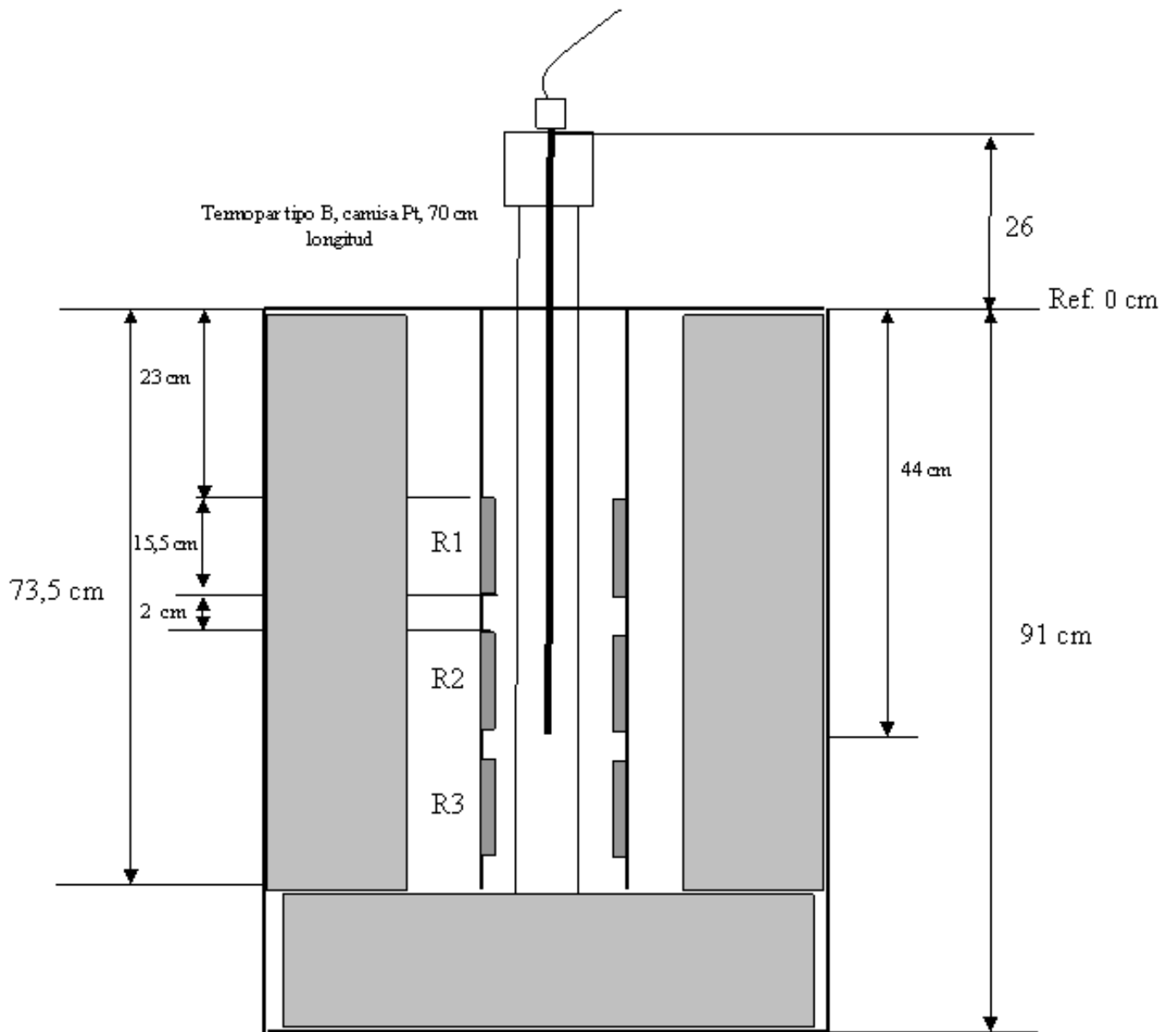


Figura 7.3. Diseño del horno vertical de alta temperatura

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)



Figura 7.4. Horno de alta temperatura abierto

A la hora de diseñar el horno también se ha considerado el hecho de que un termopar consiste en dos hilos de metales distintos. Cuando un termopar se introduce en un horno alimentado por corriente alterna, se producen corrientes inducidas que pueden provocar errores y ruido eléctrico en las lecturas del termopar. Este hecho se produce si el apantallamiento eléctrico del termopar no es el adecuado, lo que es tanto más difícil de conseguir cuanto más alta es la temperatura. Para evitar este efecto, en el horno diseñado, las resistencias de calentamiento son alimentadas con corriente continua.

La entrada de gases en el horno permitirá, en el futuro, la construcción de puntos fijos eutécticos o la calibración de termopares mediante el método del hilo en el punto fijo del Pd en atmósfera de Ar (1554,8 °C).

7.3.2.2. Caracterización y optimización

La caracterización de un horno de tres zonas consiste en determinar el voltaje que se debe aplicar a las resistencias que componen cada una de las zonas de calentamiento para que el gradiente térmico vertical del horno sea lo menor posible.

El horno se caracterizó mediante la utilización de un termopar tipo B con camisa de platino y de 70 cm de longitud (figura 7.5). Las medidas se realizaron introduciendo el termopar totalmente en el horno y tomando las lecturas del termopar extrayéndolo del horno en pasos de 2 cm. El voltaje aplicado a las resistencias se modificó de forma que la uniformidad térmica vertical fuese lo mejor posible.

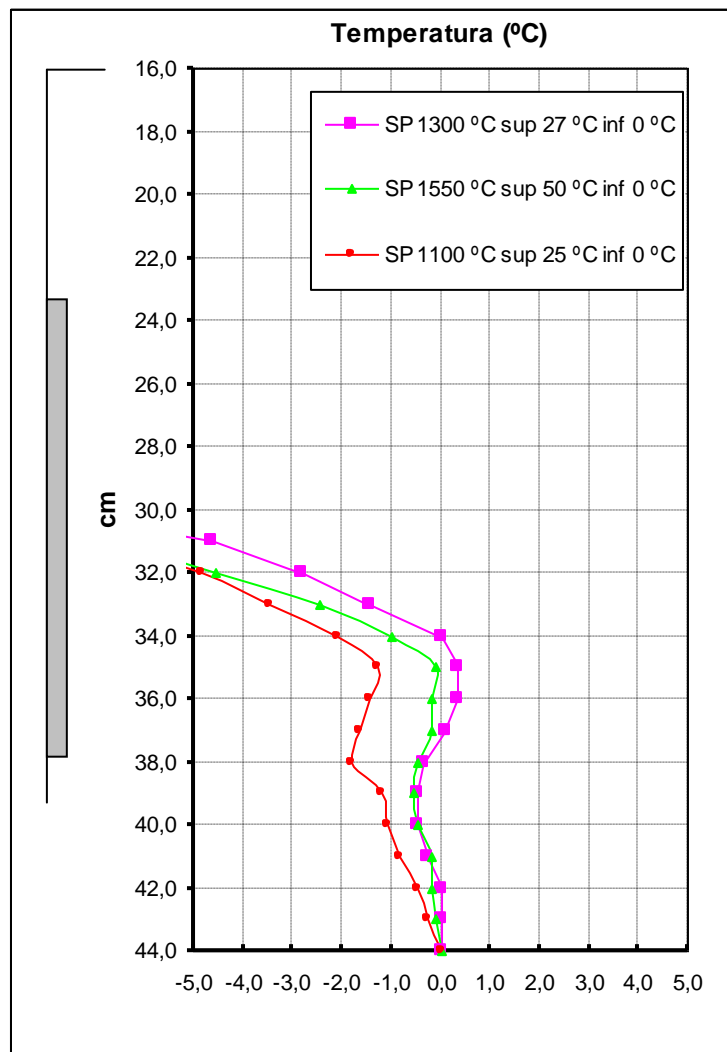


Figura 7.5. Caracterización del horno. Gradiente térmico vertical.

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

Durante la caracterización inicial del horno salió a la luz el primer error de diseño. Tal y como se muestra en la figura 7.3, el pozo del horno es un tubo cerámico que sobresale 26 cm del horno. Al final de dicho tubo se pensaba colocar la válvula de entrada de los gases inertes, que no debería situarse cerca de la superficie del horno con el objetivo de asegurar un cierre estanco y evitar fugas de dichos gases debido a las dilataciones producidas por el calor emitido por el propio horno. Esto limita de manera muy importante la utilización del horno para la calibración de termopares ya que necesariamente el termopar a calibrar va a tener que sobresalir como mínimo 26 cm del horno lo que puede producir errores en la lectura del termopar por conducción. Por otro lado, la célula del punto fijo no se puede sumergir lo suficientemente en el horno, así por ejemplo, para un termopar de 70 cm de largo, la célula del punto fijo debe situarse a tan solo 44 cm de profundidad de inmersión, lo que es insuficiente para este rango de temperaturas, ya que una inmersión del punto fijo en una zona de gradientes de temperatura podría provocar la rotura del crisol de grafito de la célula del punto fijo y en el mejor de los casos una duración muy corta de la meseta.

La calibración del termopar a 1324 °C debe realizarse a una profundidad de inmersión superior, lo que obligó a cortar el tubo cerámico en los 26 cm externos y a realizar la caracterización del horno a una mayor profundidad. La utilización de una válvula de entrada de gases debe ir refrigerada por agua y colocada a escasa distancia o sobre la superficie del horno.

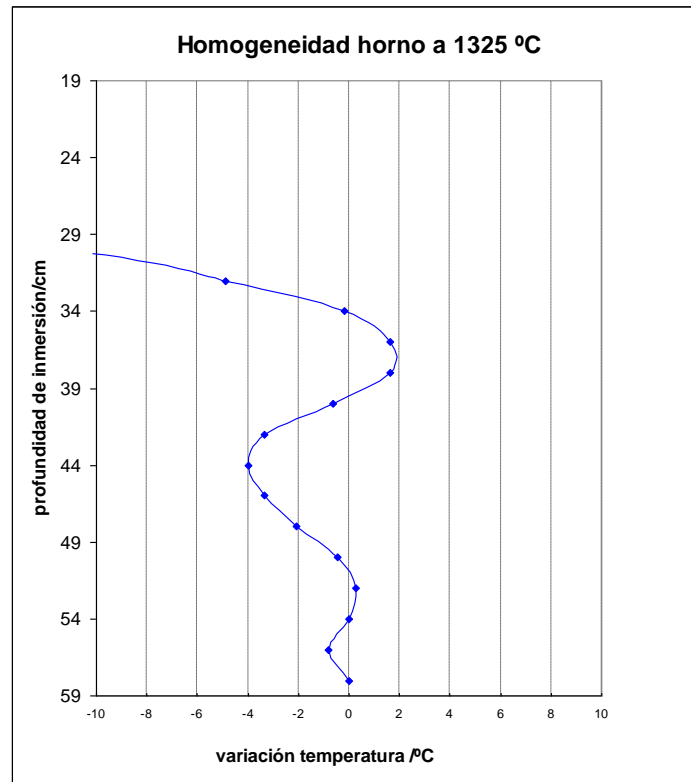


Figura 7.6. Caracterización del horno

7.3.3. Termopares

Uno de los métodos utilizados para la asignación del valor de temperatura EIT-90 al cambio de fase de la célula del punto fijo fue mediante dos termopares tipo B y un termopar de Pt/Pd [4] construidos en el Centro Español de Metrología [41].

7.3.3.1. Construcción termopares tipo B

Los hilos que forman los termopares tipo B son aleaciones de platino. Por un lado Pt-6%Rh y por otro lado Pt-30%Rh. Ambos hilos son de 0,5 mm de diámetro y recibieron el mismo tratamiento térmico, que consistió en el paso de una corriente eléctrica a través de ellos (figura 7.7), poniendo el hilo a una temperatura de 1450 °C durante 45 minutos y a continuación 30 minutos a 750 °C tras lo cual se anula el paso de corriente eléctrica.

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

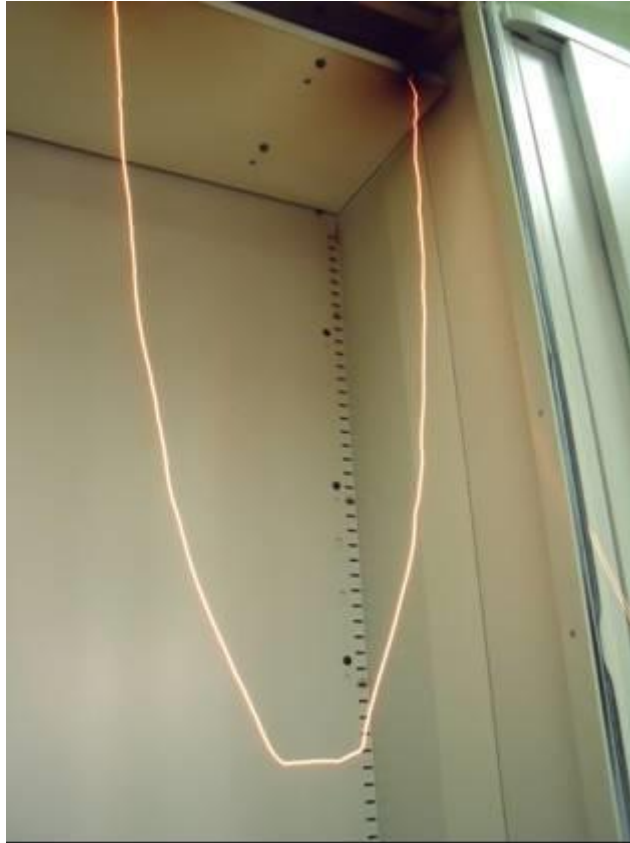


Figura 7.7. Hilo de Pt sometido a un tratamiento eléctrico

La temperatura de 1450 °C equivale al paso de una corriente eléctrica de 13,5 A, mientras que 750 °C equivale a 7,5 A. La relación intensidad de corriente en el hilo-temperatura, se midió con un pirómetro de desaparición de filamento calibrado en el Laboratorio de Termometría de Radiación.

Una vez tratados los hilos, estos se introducen en varillas aislantes de alúmina de 99,7% de pureza de 4,5 mm de diámetro, con dos orificios de 1,5 mm de diámetro cada uno. Las varillas aislantes se limpian con agua y ácido nítrico en un baño de ultrasonidos (figura 7.8) y se tratan térmicamente a 1550 °C durante 24 horas [21]. Una vez montado el termopar se somete a una temperatura de 1550 °C durante 24 horas. Tras lo cual se mide la homogeneidad de los termopares tipo B en el punto fijo de la plata (961,78 °C) (figura 7.9).



Figura 7.8. Limpieza de las varillas de alúmina en el baño de ultrasonidos

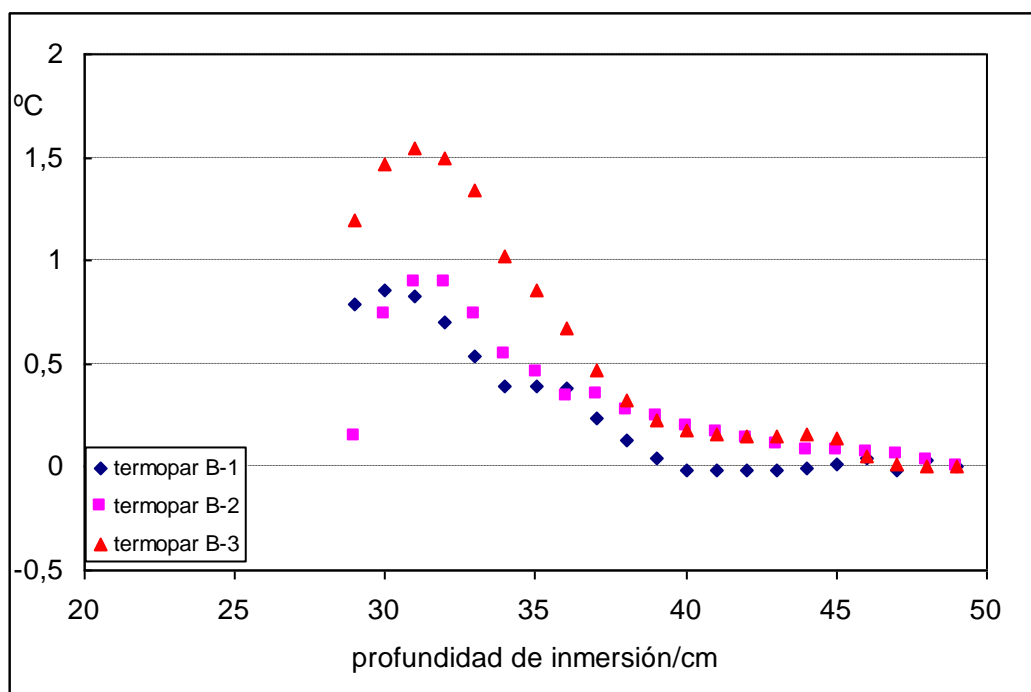


Figura 7.9. Homogeneidad de los termopares tipo B contruidos en el CEM, en el punto fijo de la plata 961,78 °C.

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

7.3.3.2. Construcción de termopares de Pt/Pd.

Los termopares de platino/paladio están demostrando ser una alternativa óptima a los clásicos termopares de metales nobles de la familia del platino-rodio. Poseen la ventaja de estar compuestos de dos hilos de elementos puros, lo que minimiza los problemas de deriva en la composición de sus hilos y los problemas por falta de homogeneidad del termopar a alta temperatura. Otra ventaja adicional de este tipo de termopares es su alta sensibilidad, del orden de $20 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ a 1100°C , es decir, aproximadamente el doble de la de un termopar tipo R o S. Este hecho disminuye la contribución a la incertidumbre de medida asociada a la lectura de fuerza electromotriz en comparación con los termopares de la familia del platino-rodio. Debido a estas ventajas, diversos Institutos Nacionales de Metrología están trabajando en desarrollar procedimientos de construcción para mejorar al máximo posible las características de estabilidad y homogeneidad de los mismos [39], [40]. El CEM se ha unido a estos esfuerzos y se ha conseguido desarrollar un procedimiento con el que se han fabricado termopares de platino/paladio con buenos resultados [41].

El primer paso en la construcción de los termopares es el proceso de limpieza. Tanto los hilos metálicos de 0,5 mm de diámetro (99,99+ % de pureza del paladio y 99,997 % del platino) como las varillas cerámicas de doble taladro (alúmina 99,7 % de pureza) en las que van alojados los hilos, se deben limpiar de forma adecuada.

Los hilos se limpian con etanol y agua destilada varias veces y las varillas con ácido nítrico y agua destilada haciendo uso de un baño de ultrasonidos (figura 7.8). Esto permite eliminar cualquier rastro de grasa en los hilos y de las impurezas metálicas superficiales de la alúmina, que podrían contaminar los hilos del termopar una vez montados.

Tras el proceso de limpieza se realizan los tratamientos térmicos o recocidos iniciales. Las varillas se mantienen durante un mínimo de 24 horas a 1500°C , mientras que los hilos desnudos tienen un tratamiento eléctrico independiente. Al paladio se le hace pasar una intensidad de corriente de 13 A durante 45 minutos (unos 1340°C), tras lo cual se reduce ésta a 11 A durante 1 hora (unos 1100°C). El tratamiento eléctrico del

platino es algo distinto: 1 hora a 11,5 A (unos 1340 °C) para pasar durante 30 minutos a 7 A (unos 750 °C) [39]. Tras estos tratamientos se monta el termopar.

El platino y el paladio tienen unos coeficientes de expansión muy diferentes, lo que hace que, cuando el termopar está montado, con los extremos de ambos hilos soldados y sometidos a alta temperatura, el hilo con menor coeficiente de dilatación se ve forzado a estirarse más de lo que le es normal debido a la dilatación del otro hilo, pudiendo incluso llegar a la rotura del hilo cuando el termopar se encuentre a altas temperaturas. O por el contrario, también se puede producir que el hilo de alto coeficiente de dilatación se curve debido a que el hilo de coeficiente de dilatación inferior no le permite expandirse libremente. En ambos casos se generan tensiones e inhomogeneidades en los hilos, aumentando, por lo tanto su incertidumbre de medida (figura 7.10)



Figura 7.10. Efecto de un termopar construido con hilos de muy diferente coeficiente de dilatación, cuando el termopar se encuentra a altas temperaturas.

Para reducir el impacto de los diferentes coeficientes de dilatación de los hilos que forman un termopar, se intercala un pequeño muelle de platino, de 0,1 mm de sección, en la junta de medida, entre los hilos que forman el termopar (figura 7.11), aumentando la fragilidad del termopar.



Figura 7.11. Imagen de la junta caliente de un termopar de Pt/Pd

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

El termopar totalmente montado se somete a tratamientos térmicos adicionales a 1350 °C hasta conseguir su estabilización.

La estabilidad y homogeneidad de los termopares montados se han determinado por medio de estudios de repetibilidad y de profundidad de inmersión en el punto fijo de la plata, materializado en un horno de tipo heat pipe. Las figuras 7.12 y 7.13 muestran, respectivamente, los resultados de estabilidad de dos de los termopares construidos en el CEM, así como los resultados de los ensayos de homogeneidad. Ambos estudios se realizaron a la temperatura del punto de la plata.

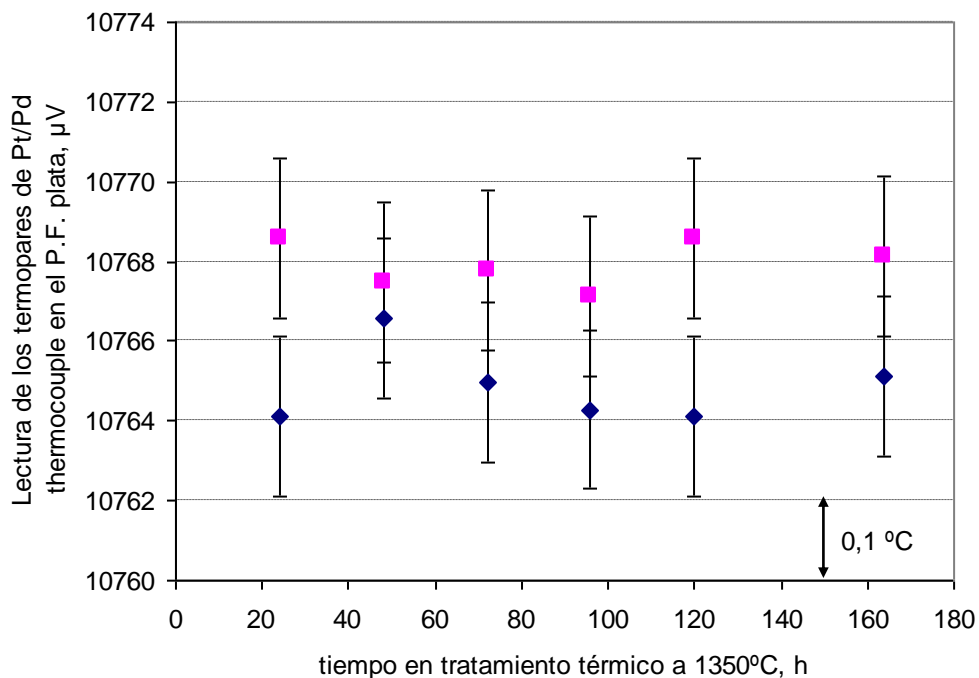


Figura 7.12. Estabilidad de los termopares de pt/pd construidos en el CEM en el punto fijo de la plata (961,78 °C) en función de la duración del tratamiento térmico a 1350 °C.

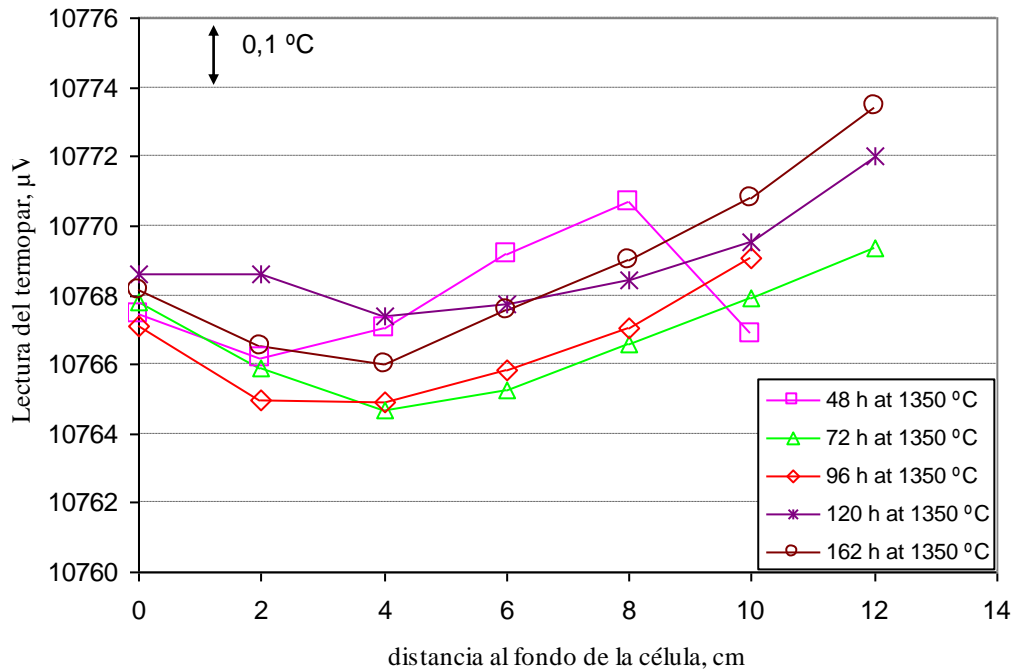


Figura 7.13. Homogeneidad de uno de los termopares de pt/pd construidos en el punto fijo de la plata tras tratamientos térmicos a 1350 °C.

Los termopares de platino/paladio construidos por el CEM han mostrado una repetibilidad en el punto fijo de la plata (961,728 °C) mejor que 0,05 °C tras más de 160 horas de tratamientos térmicos a 1350 °C. Los estudios de homogeneidad también demuestran que el hecho de estar formados por dos hilos de elementos de alta pureza minimiza la incertidumbre de medida del termopar, ya que la falta de homogeneidad de los hilos es una de las contribuciones dominantes.

Todo ello unido a su gran sensibilidad, permite que puedan ser calibrados con una incertidumbre aproximadamente dos veces inferior que la de los termopares de la familia del platino-rodio.

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

7.4. Asignación de valor de temperatura con termopares. Resultados

7.4.1. Medidas con termopares

7.4.1.1. Calibración de los termopares.

Para realizar la asignación del valor de temperatura por medio de los termopares, estos fueron calibrados a varias temperaturas con el objeto de obtener su curva de interpolación.

Los termopares tipo B se calibraron en el punto fijo del cobre y en tres puntos más por comparación con termómetros de radiación patrón (1325 °C, 1450 °C y 1550 °C), mientras que los termopares de pt/pd se calibraron en los puntos fijos de la plata, cobre y en dos puntos más por comparación a un termómetro de radiación patrón (1325 °C y 1450 °C).

La calibración por comparación se realizó gracias al laboratorio de termometría de radiación del CEM que utilizó como patrón un termómetro de radiación VEGA y un horno horizontal también diseñado y fabricado por el CEM.

Una vez determinada la lectura de los termopares en los distintos puntos de calibración se calcularon, por mínimos cuadrados, sus ecuaciones de interpolación como polinomios de tercer grado sin término independiente. Estas ecuaciones de ajuste expresan la diferencia respecto del comportamiento ideal de los termopares recogidas en [18] y [20]. La incertidumbre de las ecuaciones de interpolación fue calculada siguiendo el procedimiento detallado en los capítulos 5 y 6 de este trabajo. Ésta incertidumbre depende de la incertidumbre del termopar en los puntos de calibración, del tipo de ecuación de interpolación elegida y del grado de ajuste del termopar a la ecuación de interpolación, como ya ha sido comentado. La tabla 7.2 muestra las lecturas de los termopares en los puntos de calibración y la tabla 7.3 las incertidumbres de los termopares en cada uno de ellos, donde la mayor componente de incertidumbre fue la debida a la falta de homogeneidad de los hilos. Dos de los cuatro puntos de calibración

de los termopares de pt/pd fueron puntos fijos, con una incertidumbre significativamente menor que en los puntos de calibración por comparación. En el caso de los termopares tipo B tan solo uno de los puntos de calibración fue un punto fijo. Este hecho queda reflejado en la incertidumbre expandida ($k = 2$) de las curvas de interpolación, que es de 1,5 °C para el termopar de pt/pd y de 1,8 °C para los termopares tipo B.

	Temperatura de calibración				
	Plata (961.78) °C	Cobre (1084. 62) °C	~ 1325 °C	~ 1450 °C	~ 1550 °C
Pt/Pd 492	10 769,0 μV	13 224,6 μV	18 577 μV	21 587 μV	
Pt/Pd 493	10 775,9 μV	13 230,4 μV	18 557 μV	21 604 μV	
B 501		5 650,6 μV	8 154 μV	9 559 μV	10 731 μV
B 502		5 645,7 μV	8 148 μV	9 556 μV	10 723 μV

Tabla 7.2. Lecturas de los termopares a las temperaturas de calibración

	Temperatura de calibración				
	Plata (961,78) °C	Cobre (1084, 62) °C	~ 1325 °C	~ 1450 °C	~ 1550 °C
Pt/Pd	2,0 μV /0,10 °C	4,0 μV/ 0,20 °C	36 μV/ 1,5 °C	38 μV/1,5 °C	
B		4,0 μV /0,41 °C	16 μV /1,5 °C	18 μV/ 1,5 °C	18 μV /1,5 °C

Tabla 7.3. Incertidumbre expandida ($k = 2$) de los termopares en los puntos de calibración

7.4.1.2. Medidas del cambio de fase del Co-C con termopares.

La meseta del Co-C se materializó mediante el aumento de la temperatura del horno en rampa a una velocidad constante de 0,5 °C/min. La figura 7.14 muestra el registro realizado con un termopar de Pt/Pd de una de las mesetas de fusión seguida de una meseta de solidificación.

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

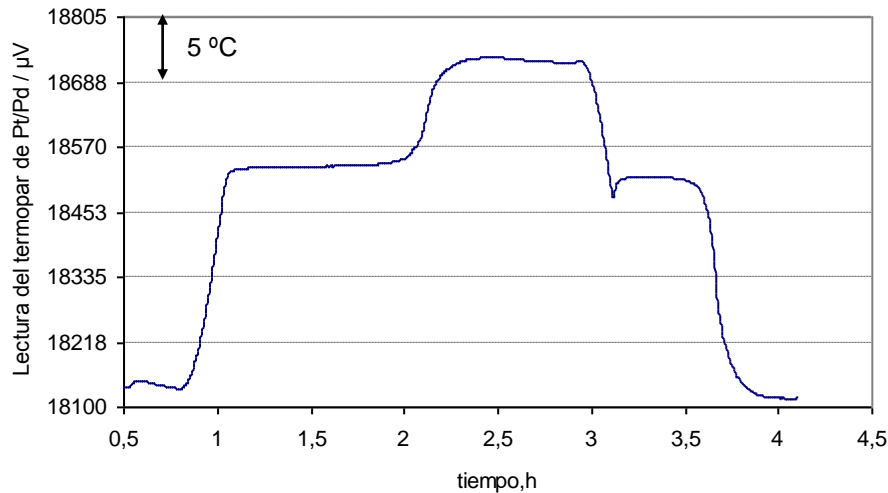


Figura 7.14. Meseta de fusión y de solidificación de la célula del Co-C

Para cada una de las lecturas de los termopares, la temperatura del punto fijo fue considerada como el punto de inflexión de la meseta de fusión, tras lo cual, la curva de interpolación calculada en la calibración de cada uno de los termopares nos proporcionó el valor de temperatura. El punto de inflexión de cada una de las lecturas de los termopares fue calculado mediante el ajuste de la curva de fusión a un polinomio de tercer grado e igualando a cero la segunda derivada. La temperatura medida por cada uno de los termopares se muestra en la figura 7.15 con su correspondiente incertidumbre expandida ($k = 2$)

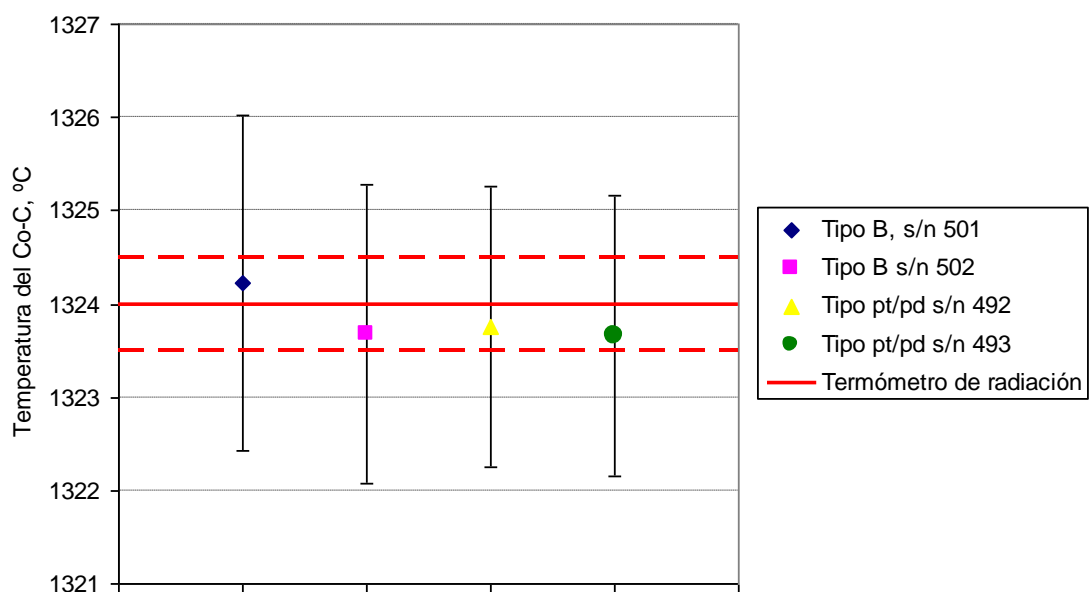


Figura 7.15. Temperatura del punto fijo medido por los dos métodos

7.4.2. Medidas por comparación a un termómetro de radiación.

La asignación del valor de temperatura EIT-90 a la célula del punto fijo de Co-C se realizó en colaboración con el laboratorio de termometría de radiación del CEM mediante un termómetro de radiación patrón, KE LP4 con un filtro de 650 nm, con trazabilidad a la EIT-90 [16] mediante su calibración en los puntos fijos de la plata (961,78 °C) y Co-C (1324 °C) para un mismo tamaño de apertura, de modo que la corrección por efecto del tamaño de la fuente no fue necesaria [4]. Dicho termómetro también fue caracterizado en linealidad, respuesta espectral relativa y efecto del tamaño de la fuente.

El resultado obtenido se muestra en la figura 7.15 y es:

$$t_{\text{Co-C, LP4}} = 1324,0 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C.}$$

Ampliación del Rango de Calibración de termopares hasta el punto fijo del Co-C (1324 °C)

7. 5. Conclusiones

i. Se ha diseñado, construido, caracterizado y optimizado un horno vertical para la calibración de termopares hasta el punto fijo Co-C (1324°C).

ii. Se han construido termopares de Pt/Pd y tipo B con una homogeneidad y repetibilidad adecuadas para asignar valor de temperatura al cambio de fase del Co-C [41]

iii. Se ha asignado valor de temperatura al cambio de fase de la célula de Co-C mediante un termómetro de radiación, obteniendo que ambas asignaciones son consistentes [4].

iv. Se ha desarrollado la infraestructura necesaria para calibrar termopares de metales nobles y puros en puntos fijos hasta 1324 °C, disminuyendo la incertidumbre de las calibraciones de termopares, realizada hasta ahora, por comparación a un termómetro de radiación.

Capítulo 8

Conclusiones

Conclusiones

8.1. Conclusiones

En este capítulo final se presentan las conclusiones a las que se ha llegado en este trabajo, con el desarrollo del procedimiento de la calibración de termopares de metales nobles en puntos fijos, con el estudio de los puntos fijos de calibración óptimos para generar una curva de interpolación con incertidumbre lo más pequeña posible y con el diseño, puesta a punto y validación de la infraestructura necesaria para la calibración de termopares de metales nobles y puros en puntos fijos hasta 1324 °C .

1. Se ha desarrollado un sistema de adquisición de datos y un procedimiento para la determinación de la incertidumbre de calibración de termopares de metales nobles y metales puros en puntos fijos.
2. Se ha validado el método de calibración de termopares de metales nobles con la participación del Centro Español de Metrología en comparaciones internacionales, donde se observa la equivalencia de las calibraciones realizadas en el Centro Español de Metrología y otros Institutos Nacionales de Metrología [2], [9], [10] y [32].
3. Las incertidumbres calculadas en este capítulo ha sido aceptadas para su inclusión como *Mejores Capacidades de Medida* en el apéndice C del Acuerdo de reconocimiento mutuo del BIPM. (<http://kcdb.bipm.org/appendixC/search.asp?reset=1&met=T>).
4. En este trabajo se realiza un estudio sobre la idoneidad de diversas ecuaciones de interpolación más comúnmente utilizadas en la calibración de termopares en puntos fijos. Así como el estudio de los puntos de calibración que generan una menos incertidumbre en dicha ecuación de interpolación [3].

Conclusiones

5. Las diferencias entre los valores medidos y los interpolados según distintas ecuaciones de ajuste para unos 30 termopares tipo R y S han sido analizados y se ha determinado la propagación de las incertidumbres de calibración en los puntos fijos. Los resultados de ambos análisis muestran que un procedimiento de calibración con cuatro puntos fijos de calibración en vez de cinco puntos de calibración no mayor en exceso la incertidumbre de la ecuación de interpolación del termopar a calibrar. En el caso de cuatro puntos de calibración se ha llegado a la conclusión de que la mejor elección son los puntos fijos del Estaño, Aluminio, Plata y Cobre.

6. En el caso de que la calibración de termopares se realice en tres puntos fijos, la selección de los puntos fijos adecuados es más crítica que en el caso anterior, ya que una mala elección puede generar una incertidumbre de la curva de interpolación dos o tres veces superior a la de la ecuación de interpolación óptima. Los resultados de este trabajo muestran que la combinación óptima de puntos fijos de calibración es Estaño, Aluminio y Cobre.

7. Se ha diseñado, construido, caracterizado y optimizado un horno vertical para la calibración de termopares hasta el punto fijo Co-C (1324°C).

8. Se han construido termopares de Pt/Pd y tipo B con una homogeneidad y repetibilidad adecuadas para asignar valor de temperatura al cambio de fase del Co-C [41]

9. Se ha asignado valor de temperatura al cambio de fase de la célula de Co-C mediante un termómetro de radiación, obteniendo que ambas asignaciones son consistentes [4].

Bibliografía

Bibliografía

- [1] G.Machi, J. Bojkovski, D. del Campo, A.K. Dogan, J. Fischer, Y. Hermier, A. Merlone, J. Nielsen, A.Peruzzi, J. Ranostaj, R. Sornad, A “*European Roadmap for Thermometry*” , Int J Thermophys (2014) **35**:385-394. doi [10.1007/s10765-013-1554-4](https://doi.org/10.1007/s10765-013-1554-4).
- [2] J V Pearce, C J Elliott, A Greenen, D del Campo, M J Martin, C. Garcia Izquierdo, P Pavlasek, P Nemecek, G Failleau, T Deuzé, M Sadli and G Machin; “*A pan-European investigation of the Pt-40%Rh/Pt-20%Rh (Land–Jewell) thermocouple reference function*”. Meas. Sci. Technol., 2015, **26**(1): 015101 (10pp). doi:[10.1088/0957-0233/26/1/015101](https://doi.org/10.1088/0957-0233/26/1/015101).
- [3] D. del Campo and C. García; “*A study about the fitting curves for the calibration of the Pt/Rh family thermocouples in fixed points*”. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, **Vol 8**. AIP Conf. Proc. 1552, 492-497 (2013). doi: [10.1063/1.4819590](https://doi.org/10.1063/1.4819590)
- [4] C. García Izquierdo · M. J. Martín, J. M. Mantilla · D. del Campo; “*Assignment of T90 Temperature to a Vertical Co–C Cell for Thermocouple Calibration*”. Int J Thermophys (2015) **36**:413–422. doi [10.1007/s10765-014-1781-3](https://doi.org/10.1007/s10765-014-1781-3)
- [5] Sadli M., del Campo D., de Podesta M., Failleau G., Elliott C.J., Fourrez S., Garcia C., Pearce J.V., “*MetroFission: New High-Temperature References and Sensors for the Nuclear Industry*”, Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry: **Vol 8** AIP Conf. Proc. 1552, 1003 (2013).
- [6] M. Sadli, M. de Podesta, D. del Campo, T. Deuze, G. Edwards, C. J. Elliott, G. Failleau, S. Fourre, C. Garcia Izquierdo, M. Laurie, others “*New Temperature References and Sensors for the Next Generation of Nuclear Power Plants*”, Conference paper, doi: [10.1109/ANIMMA.2013.6727925](https://doi.org/10.1109/ANIMMA.2013.6727925)
- [7] Mohamed Sadli, Dolores del Campo, Michael de Modesta, Guillaume Failleau, Stéphane Fourrez, Carmen Garcia, Jonathan Pearce, Cathie Rae, Michele Scervini,

Bibliografía

“Improving High Temperature Measurements for the Nuclear Industry at the European level”, Conference paper ANNIMA, Oct 2015.

[8] F. Edler, N. Arifovic, G. Atance, C. Dinu, C.J. Elliott, C. Garcia Izquierdo, N. Hodzic, S. Kalisz, J.V. Pearce, S. Simic, R. Strnad, D. Taubert, “Thermoelectric properties of currently available Au/Pt thermocouples related to the valid reference function”, *International Journal of Metrology and Quality Engineering* 6(3):303 · January 2015, doi: [10.1051/ijmqe/2015016](https://doi.org/10.1051/ijmqe/2015016)

[9] F. Edler, M. Anagnostou, J. Bojkovski, S. Gaita, C. García, E. Grudniewicz, F. Helgesen, J. Ivarsson, A. Pauza, P. Rosenkranz, M. Smid, T. Weckström, D. Zvizdic, “Intercomparison of Copper Fixed-Point Cells by Using Pt/Pd Thermocouples”, Jan 2008, *International Journal of Thermophysics*. (2008), **29**:171–180. DOI: 10.1007/s10765-007-0282-z

[10] https://www.euramet.org/research-innovation/search-research-projects/details/?eurametCtcp_project_show%5Bproject%5D=1042&eurametCtcp_project%5Bback%5D=434&eurametCtcp_person_show%5Bperson%5D=94&eurametCtcp_person%5Bback%5D=418&cHash=da977839e44885754471eecff90854a5

[11] *The International System of Units*, 8th edition 2006 Organisation intergouvernementale de la Convention du Mètre.
<http://www.bipm.org/en/publications/si-brochure/>

[12] *Temperatura*, T.J. Quinn, 1990, 2nd edition, Academic press

[13] *Principles and Methods of Temperature Measurement*, T.D. McGee, 1988, John Wiley & Sons

[14] *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Herbert B. Callen, 1985, 2nd edition, John Wiley & Sons

- [15] *Traceable Temperatures*, J.V. Nicholas and D.R. White, 2001, 2nd edition, John Wiley & Sons.
- [16] *Escala Internacional de Temperatura de 1990* (EIT-90; 2^a Ed.; Tres Cantos; CEM 2000
- [17] *Guía para la expresión de la incertidumbre de medida*; 2^a ed. ; Tres Cantos; CEM; 2000.
- [18] Norma UNE-EN 60584. Termopares; 1^a ed 1997, 1^a modificación 2001; Aenor
- [19] Norma ASTM E 1751-95. *Standard Guide for temperature Electromotive Force (EMF) Tables for Non-Letter Designated Thermocouple Combinations*; 1^a ed 1995, 1^a modificación 1997; ASTM Committee E-20 on Temperature Measurement.
- [20] EUROMET *Guidelines for the construction and use of platinum versus palladium thermocouples*; 1^a Ed ; CCT; 1999.
- [21] E.H. McLaren y E.G. Murdock; *“Properties of some noble and base metal thermocouples at fixed points in the range 0-1 100 °C ”*; 1982; *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*; **Vol 5** AIP Conf. Proc :pag 953-974.
- [22] F.Edler and P. Ederer, *“Thermoelectric homogeneity and stability of platinum-rhodium alloyed thermoelements of different compositions”* 2013; *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*; **Vol 8** AIP Conf. Proc : 1552, 532-537.
- [13] McLaren, E.H. & Murdock, E.G., *“The Au/Pt thermocouple, Part I: Essential Performance, PartII: Preparatpry Heat Treatment, Wire Comparisons and Provisional Scale”*, National Research Council Canada, Publication NRCC/27703

Bibliografía

- [14] Burns G.W., Strouse, G.F., Liu, B.M., and Magnum, B.W. *“Gold versus platinum thermocouples: performance data and an ITS-90 reference function”*. 1992, *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, **Vol 6**, pp. 531-536.
- [25] F. Edler, H. Lehmann, *“Mechanical stability of Pt/Pd thermocouples”*, In: Tempmeko 04, The 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Zagreb, Croatia, Editor in chief Davor Zvizdic, Published: LPM/FSB 2005, pp 625-630.
- [26] K. D. Hill. *“An investigation of palladium oxidation in the platinum/palladium thermocouple system”*, *Metrología*, 2002, **39**, 51-58
- [17] Yong-Gyoo Kim, Kee Sool Gam and Jeong Hoon Lee 1997 *“The thermoelectric inhomogeneity of palladium wire”* *Meas. Sci. Technol.* **8** 317-321.
- [28] G.W. Burns, D.C. Ripple and M. Battuello. *“Platinum versus palladium thermocouples: and emf-temperature reference function for the range 0 °C to 1500 °C”* *Metrología*, 1998, **35**, 761-780.
- [29] J. F. Villard, S. Fourrez, D. Fourmentel and A. Legrand *“Improving High-Temperature Measurements in Nuclear Reactors with Mo/Nb Thermocouples”* *Int J Thermophys* (2008), **29**: 1848-1857.
- [30] G. W. Burns, G. F. Strouse, B. M. Liu, and B. W. Mangum, *“Au versus Platinum Thermocouples: Performance Data and an ITS-90 Based Reference Function, in Temperature”: Its Measurement and Control in Science and Industry*, **Vol. 6** (Ed. By J. F. Schooley), New York, AIP, 1992, p. 531-536.

- [31] *C. García, D. del Campo, F. Raso, "Measurement of AC and DC Insulation Leakage in Platinum Resistance Thermometers up to 960 °C", (2011), International Journal of Thermophysics, 32, 1399-1408. DOI: 10.1007/s10765-011-0949-3*
- [32] F. Edler, M. Albrecht, V.Chimenti, D. del Campo, A. Duke, D. Head, P. Marcarino, P.P.M. Steur, R. Dematteis, M. Megharfi, I. Didialaoui
"Intercomparison of Pt/Pd Thermocouples calibrated at the freezing points of Cooper and Silver".
- [33] EURAMET cg-8 "Calibration of thermocouples".
<http://www.euramet.org/publications-media-centre/calibration-guides-and-technical-guides/>
- [34] D. R. White; *"The propagation of uncertainty with non-Lagrangian interpolation"*; 2001; Metrología, **38**, págs. 63.69.
- [35] D.R. White; *"On the use of least-squares and redundant fixed-points with ITS-90 SPRT interpolations"*; 2001; CCT Meeting.
- [36] *-The propagation of uncertainty in the ITS-90*; D.R. White; NMI Tempmeko'99 Proceedings, 169-174.
- [37] *-The propagation of uncertainty on interpolated scales, with examples from thermometry*; D.R. White and P. Saunders, Metrologia, 2000, **37**, 285-293.
- [38] G. Machin, *"Twelve Years of High Temperature Fixed point research : A Review"*. *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol 8*. AIP Conf. Proc. 1552, 305-316 (2013).
- [39] Renaot E., Elgourdou M., Bonnier G., Battuello M., Rusby R. L., Edler F., Albrecht M. Tegeler E., *"EUROMET Guidelines for the construction and use of platinum versus palladium thermocouples"*. Comité Consultivo de Termometría, documento CCT99-08.

Bibliografía

[40] S. G. Petkovic, H.D.Vieira, K.N.Quelhas, R.da Silva, E.T.Teves, F.Edler, *“Manufacturing and performance of platinum-palladium thermocouples”*. Actas del Congreso TEMPEKO 2007.

[41] C. García Izquierdo, D. del Campo, *“ Construcción de termopares de platino/paladio en el Centro Español de Metrología”* Actas del 4º Congreso Español de Metrología (2009).