

SOBRE EL ERROR DE EXTRAPOLACIÓN EN LA CALIBRACIÓN DE TERMOPARES TIPO S

P. Giorgio¹, K. Garrity², M. Jiménez Rebagliati¹, J. García Skabar¹

¹ INTI Física y Metrología, Buenos Aires, Argentina

² NIST, Gaithersburg, MD, USA

patg@inti.gob.ar

OBJETIVO

Los termopares tipo S (Pt10%Rh-Pt), fueron usados en el rango [630 °C, 1064 °C], para definir la Escala Internacional de Temperatura de 1968. Es conocido que ellos no son estables, debido a la oxidación del platino y a la evaporación y migración del rodio [1]. Si bien en la nueva versión, es decir en la Escala Internacional de Temperatura de 1990 estos termopares no son considerados, ellos son usados como patrones secundarios, tanto en los laboratorios de metrología como en la industria. Aunque es sabido que los termopares de Pt-Pd poseen mejores características que los termopares Pt-PtRh [2-13], existen aún muchos laboratorios nacionales de metrología que no han comenzado a usar los termopares de Pt-Pd. También ocurre que, debido a limitaciones de presupuesto, algunos de estos laboratorios no poseen ni un horno de alta temperatura, ni los puntos fijos adecuados para calibrarlas. Para estos casos, la extrapolación de la calibración de un termopar tipo S puede entonces resultar una solución adecuada.

Este trabajo se ha focalizado en la estimación del error resultante de la aplicación del método de extrapolación.

DESCRIPCIÓN

Se aplicó el procedimiento de extrapolación a un conjunto de 10 termopares tipo S para calcular la ecuación de calibración aplicable hasta 1064 °C. Estos termopares fueron construidos en el National Institute of Standards and Technology (NIST) de EE UU, a partir de alambres de alta pureza ("gauge" 24) de Pt y de Pt10%Rh, obtenidos comercialmente. La longitud típica de los termopares es de 100 cm. Inicialmente, cada termopar fue expuesto a un proceso de estabilización térmica consistente en un recocido eléctrico de 45 min a 1450 °C y de 30 min a 750 °C, como se describe en [14]. El recocido a 1450 °C sirve para aliviar las tensiones mecánicas del empaquetado y del manipuleo previo a su construcción, como

también para remover la capa superficial de óxido de rodio. El recocido a 750 °C se realiza para estabilizar las vacancias de la red y producir una capa uniforme de óxido de rodio. Los termopares son también sometidos a un proceso final de recocido en un horno, descrito en [14].

Se construyeron seis termopares, con alambre de un mismo arrollamiento producido por la empresa Sigmund Cohn, identificados como SC 98-03, SC 98-04, SC 98-05, SC 98-06 SC 98-07 y SC 98-08. Además se construyeron cuatro termopares, con alambre de un mismo arrollamiento producido por la empresa Johnson Matthey, identificados como JM 88-19, JM 88-20, JM 88-21 y JM 88-22. Todos los alambres poseen un diámetro de 0,5 mm. Los termopares así construidos fueron calibrados en el NIST, en los puntos fijos de Zn, Al, Ag y Au, con una incertidumbre expandida ($k = 2$) menor que 0,10 °C [15].

La calibración consistió en un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa, las diferencias entre los valores de las fuerzas electromotrices medidas y los valores correspondientes a la monografía NIST 175 [16], fueron ajustadas por un polinomio de segundo orden con término independiente nulo. En la segunda etapa se construyó la curva de calibración como resultado de la suma de la curva ajustada más los valores respectivos, resultantes de la curva de referencia indicada en la monografía mencionada.

De la forma indicada en el párrafo precedente, se obtuvieron varias curvas de calibración utilizándose sucesivamente como temperatura más alta de referencia, a la temperatura de los puntos de solidificación del Au, de la Ag y del Al, respectivamente. Por ejemplo: a partir de las fuerzas electromotrices (FEMs) medidas en los puntos fijos de Au, Ag, Al y Zn se calculó la ecuación de calibración aplicable hasta 1064,18 °C, temperatura de solidificación del punto de oro, t_{Au} . Similarmente se determinó otra curva de calibración a partir de los mismos valores medidos en puntos de solidificación de

la Ag, el Al y el Zn. En este caso se evaluó el error de extrapolación en t_{Au} . Finalmente se obtuvo una tercera curva de calibración usando solamente las mediciones de FEMs correspondientes a los puntos fijos de Zn y de Al. Esta curva fue extrapolada hasta el valor de t_{Au} , lo que permite evaluar el error de extrapolación también para $t_{Ag}= 961,78$ °C.

Se consideraron dos formas de extrapolación, a partir del punto de calibración de mayor temperatura (PCMT) hasta 1100 °C: un polinomio de segundo grado (extrapolación parabólica) y un polinomio de primer grado (extrapolación lineal). En este último caso la recta obtenida toma el mismo valor, en el PCMT, para las diferencias y para su derivada que la curva obtenida por el proceso de las dos etapas.

En todos los casos el error de extrapolación fue evaluado como la diferencia entre el valor de la FEM obtenida de una calibración "incompleta" en puntos fijos y el correspondiente valor medido a la máxima temperatura de calibración, que no fue considerado en el cálculo de la curva de calibración.

RESULTADOS

Se calcularon los errores de extrapolación para el ajuste lineal evaluado sucesivamente desde la Ag y desde el Al. Se muestran los errores de extrapolación calculados en los puntos fijos que no se emplearon para la determinación de la curva de calibración correspondiente. Además se presentan las diferencias entre las dos formas de extrapolación, lineal y parabólica, hasta 1100 °C. Finalmente se describe la evaluación de la incertidumbre correspondiente.

Extrapolación desde el punto de la Ag

El error de extrapolación es evaluado a t_{Au} , como:

$$e_{ext}^{Ag}(t_{Au}) = FEM_{ext}^{Ag}(t_{Au}) - FEM_{med}(t_{Au}) \quad (1)$$

Donde $e_{ext}^{Ag}(t_{Au})$ es el error a t_{Au} resultante de la extrapolación desde el punto de Ag, $FEM_{ext}^{Ag}(t_{Au})$ es el valor de la fem extrapolada y $FEM_{med}(t_{Au})$ es el valor medido de la FEM, ambos en el punto fijo del Au.

La tabla 1 muestra los errores de extrapolación en el punto del Au, calculados mediante la ecuación (1).

Tabla 1: Error en t_{Au} correspondiente a la extrapolación lineal de la curva calculada mediante los puntos fijos de t_{Zn} , t_{Al} y t_{Ag} . * VME: Valor medio del error

Termopar	Error (t_{Au}) (°C)	VME* (°C)
JM 88-19	0,03	0,04
JM 88-20	0,06	
JM 88-21	0,04	
JM 88-22	0,02	
SC 98-3	0,06	0,07
SC 98-4	0,10	
SC 98-5	0,05	
SC 98-6	0,02	
SC 98-7	0,08	
SC 98-8	0,09	

Extrapolación desde el punto del Al

El error de extrapolación es evaluado a t_{Au} , como:

$$e_{ext}^{Al}(t_{Au}) = FEM_{ext}^{Al}(t_{Au}) - FEM_{med}(t_{Au}) \quad (2)$$

Donde $e_{ext}^{Al}(t_{Au})$ es el error a t_{Au} resultante de la extrapolación desde el punto de solidificación de la Ag, $FEM_{ext}^{Al}(t_{Au})$ es el valor de la FEM extrapolada y $FEM_{med}(t_{Au})$ es el valor medido de la FEM, ambos en el punto fijo del Au.

Similarmente el error de extrapolación evaluado en t_{Ag} es:

$$e_{ext}^{Al}(t_{Ag}) = FEM_{ext}^{Al}(t_{Ag}) - FEM_{med}(t_{Ag}) \quad (3)$$

Donde $e_{ext}^{Al}(t_{Ag})$ es el error a t_{Ag} resultante de la extrapolación desde el punto del Al, $FEM_{ext}^{Al}(t_{Ag})$ es el valor de la FEM extrapolada y $FEM_{med}(t_{Ag})$ es el valor medido de la FEM, ambos en el punto fijo de la Ag.

La tabla 2 muestra los errores de extrapolación en los valores de temperatura de los puntos fijos del Au y de la Ag, mediante el uso de las ecuaciones (2) y (3).

El rango de extrapolación es de 300 °C, para la extrapolación desde t_{Al} hasta t_{Ag} , y de 400 °C para la extrapolación desde t_{Al} hasta t_{Au} .

Tabla 2: Error E en t_{Au} y en t_{Ag} correspondiente a la extrapolación lineal de la curva calculada mediante los puntos fijos de t_{Zn} y t_{Al} .

Termopar	E (t_{Au}) (°C)	VME (°C)	E (t_{Ag}) (°C)	VME (°C)
JM 88-19	0,04	0,04	0,00	0,01
JM 88-20	0,09		0,03	
JM 88-21	0,06		0,01	
JM 88-22	0,04		0,01	
SC 98-3	-0,22	0,07	-0,21	-0,16
SC 98-4	-0,08		-0,12	
SC 98-5	-0,27		-0,25	
SC 98-6	-0,12		-0,09	
SC 98-7	-0,14		-0,15	
SC 98-8	-0,14		-0,16	

Extrapolación lineal vs. parabólica

En las figuras 1 y 2 se muestran las diferencias resultantes entre las aplicaciones de las extrapolaciones lineal y parabólica.

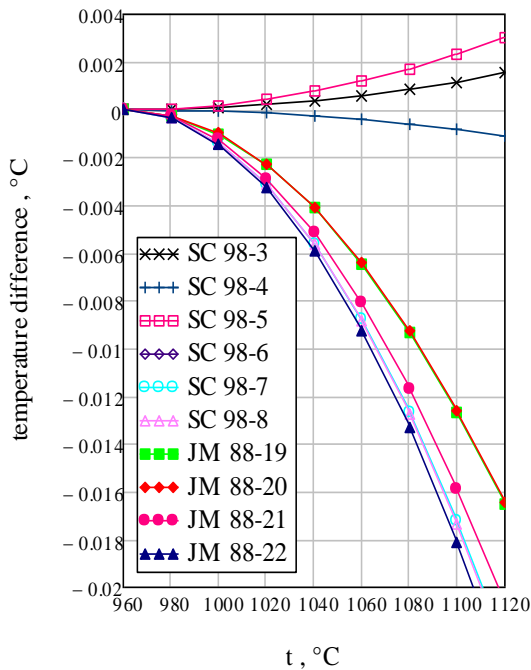


Figure 1. Diferencias entre las extrapolaciones parabólica y lineal, para la calibración en los puntos fijos de Zn, Al y Ag.

En la Fig. 1 se puede ver que para la extrapolación desde el punto de la Ag al punto del Au estas diferencias no superan 0,01 °C en valor absoluto. La Fig.2 muestra las diferencias para la extrapolación desde el punto del Al hasta el punto del Au, que no superan en valor absoluto a 0,14 °C.

De lo anterior resulta que para la extrapolación desde el punto de la Ag, la diferencia entre la

extrapolación lineal o parabólica es irrelevante, lo cual deja de ser cierto si la extrapolación se realiza desde el punto del Al.

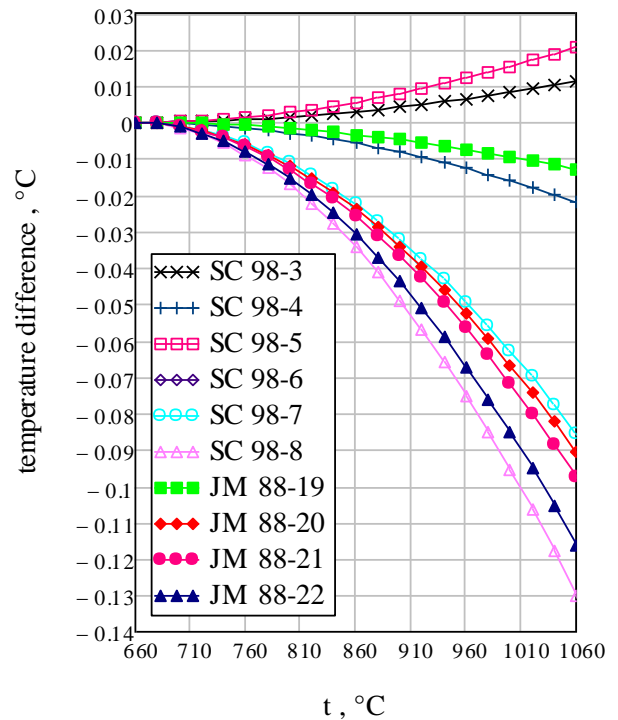


Figure 2. Diferencias entre las extrapolaciones parabólica y lineal, para la calibración en los puntos fijos de Zn y Al.

EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

La incertidumbre combinada ($k=1$), u , del error de extrapolación fue estimada para las ecuaciones (1), (2) y (3) como:

$$u \approx \sqrt{u_{extrap}^2 + u_{fp}^2 + u_{mod}^2}$$

Donde u_{extrap} es la incertidumbre asignada a la FEM extrapolada. Su valor fue determinado como se describe a continuación. Inicialmente para cada temperatura de punto fijo, se determinó por propagación una nueva curva de extrapolación, incrementado el valor de la FEM en su respectiva incertidumbre de calibración ($u_{fp} = 0,05 \text{ °C}$, $k = 1$). Las diferencias así obtenidas fueron sumadas en cuadratura para obtener u_{extrap} como una función de la temperatura. u_{fp} es la incertidumbre de medición en el punto fijo hasta donde se realiza la extrapolación. Se estimó la incertidumbre asociada a la extrapolación, u_{mod} , como la diferencia entre las funciones de extrapolación lineal y parabólica.

Los valores máximos absolutos del error de extrapolación, sus correspondientes valores de incertidumbre combinada y sus componentes se muestran en las tablas 3 y 4.

Tabla 3: Componentes de la incertidumbre combinada ($k=1$). En la columna Puntos Fijos se enumeran los puntos fijos utilizados para determinar la curva de calibración.

t (°C)	Puntos Fijos	u_{extrap} (°C)	u_{fp} (°C)	u_{mod} (°C)
1064,18	Zn, Al, Ag	0,07	0,05	0,01
1064,18	Zn, Al	0,18	0,05	0,08
961,78	Zn, Al	0,15	0,05	0,05

Tabla 4: Error máximo y su incertidumbre combinada ($k=1$). En la columna Puntos Fijos se enumeran los puntos fijos utilizados para determinar la curva de calibración.

t (°C)	Puntos fijos	Error (°C)	u (°C)
1064,18	Zn, Al, Ag	0,10	0,08
1064,18	Zn, Al	0,27	0,21
961,78	Zn, Al	0,25	0,16

CONCLUSIONES

Los resultados presentados sugieren que la ecuación de calibración, calculada a partir de las mediciones en los puntos fijos de Zn, Al y Ag, puede ser extrapolada 100 °C hasta el punto del Au con un error absoluto máximo de aprox. 0,10 °C ($u_{k=1} = 0,08$ °C). Cuando la calibración se realiza midiendo solamente en los puntos fijos de Zn y Al, se podría extrapolar 300 °C hasta el punto de la Ag o aún 400 °C hasta el punto del Au, con un error absoluto máximo de 0,25 °C ($u_{k=1} = 0,16$ °C) y 0,27 °C ($u_{k=1} = 0,21$ °C), respectivamente.

La elección de la extrapolación lineal o parabólica es irrelevante en términos del error de extrapolación desde el punto de la Ag hasta el del Au ($|\Delta t| < 0,01$ °C a t_{Au}). Se concluye que en este caso, por simplicidad, es preferible continuar con el polinomio de segundo grado, evitando el cálculo del de primer grado. La diferencia entre las dos formas de extrapolar se incrementa significativamente (0,14 °C a t_{Au}) cuando la extrapolación se realiza desde el punto del Al.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Dr. G. Strouse por entusiasmarnos a escribir sobre el trabajo realizado y por ayudarnos en su revisión.

REFERENCIAS

1. E. H. McLaren and E. G. Murdock, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, (1972), Vol. 4, Part 3, 1543-1560.
2. Edler F., Jung H. J., Maas H., Document CCT/93-5, submitted to the 18th Meeting of the CCT, 1993.
3. Crovini L., Actis A., Fericola V., Galleano R., Document CCT/93-17, submitted to the 18th Meeting of the CCT, 1993.
4. Rhee C., Chi D., Kang K. H., Gam K. S., Kim Y. G., Hahn J. W., Park S. N., Document CCT/93-31, submitted to the 18th Meeting of the CCT, 1993.
5. Pokhodun A. I., Matveyev M. S., Bonnier G., Ronsin H., Document CCT/96-34, submitted to the 19th Meeting of the CCT, 1996.
6. Burns G. W., Ripple D. C., Proc. TEMPMEKO '96, 6th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Turin, 1996, 171-176.
7. Battuello M., Ali K., Girard F., Proc. TEMPMEKO '96, 6th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Turin, 1996, 177-182.
8. Burns G., Ripple D., Battuello M., Metrologia, 1998, 35, 761-780.
9. Elgourdou M., Ronsin H., Renaot E., Bonnier G., TEMPBEIJING '97, Proc. International Conference of Temperature and Thermal Measurements, Beijing, 6-10 October 1997, 269-274.
10. Hill, K. D., Metrologia, 2002, 39, 51-58.
11. Astrua M., Battuello M., Girard F., Meas. Sci. Technol., 2006, 17, 2186-2190. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/17/8/018>
12. Ongrai O., Pearce J. V., Machin G., Sweeney J., "TEMPMEKO & ISHM 2010 Special Issue 1".
13. Kim Y.G., Kim B.H., Yang I., Metrologia, 47, 2010, 239-247.
14. Burns G. W., Scroger M. G., NIST SP250-35, 1989.
15. Ripple D, Burns G. W., Scroger M. G., NIST IR5340.
16. NIST Monograph 175, Burns G.W., Scroger M. G., Strouse G. F., Croarkin M. C., Guthrie W. F., 1993.