

El Punto de Fusión del Paladio (Pd) como referencia termométrica de alta temperatura.

The melting point of Palladium (Pd) as a high temperature thermometric reference.

J. García Skabar, M. Tischler

Centro de Física y Metrología - INTI
Parque Tecnológico Miguelete, Avenida General Paz 5445, San Martín, Prov. de Buenos Aires
e-mail: jskabar@inti.gov.ar

Se estudia una técnica para calibración de termómetros, en este caso termómetros termoelectrónicos (termocuplas), en el rango de temperaturas de 0°C (Punto de fusión del hielo a 1atm y saturado en aire) a 1553,8°C (Punto de fusión del Pd a 1atm y saturado en aire)

La técnica estudiada, basada en la utilización de puntos fijos miniatura, es una alternativa económica desarrollada originalmente en el INTI para aproximar la escala internacional de temperatura vigente (ITS-90).

Como uno de los objetivos de esta investigación se busca evaluar la factibilidad de desarrollar un sistema de calibración de termocuplas hasta altas temperaturas utilizando puntos fijos miniatura. La importancia de este desarrollo radica, en la posibilidad de obtener un método práctico para ampliar el rango de temperaturas de calibración para termocuplas de nuestro laboratorio.

Palabras claves: Termometría, transiciones de fase, punto de fusión del paladio, calibración de termocuplas, 1500 °C.

We study a technique for the calibration of thermometers, in this case thermoelectric thermometers (thermocouples), in the range of temperatures from 0°C (melting point of ice at 1 atm and saturated in air) to 1553,8°C (melting point of Pd at 1 atm and saturated in air).

The technique we use, based in the utilization of miniature fixed points, is an economic alternative originally developed at INTI for the approximation of the current international temperature scale. (ITS-90).

As one of the aims of this investigation we have thought to evaluate the possibility of developing a system to calibrate thermocouples up to high temperatures using miniature fixed points. The importance of this development lies in the possibility of obtaining a useful method to widen the range of temperatures of thermocouples calibration at our laboratory.

Key words: Thermometry, phase transition, melting point of Pd, thermocouples calibration, 1500 °C.

INTRODUCCIÓN

La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90 o ITS-90) ⁽¹⁾ actualmente vigente, fue aprobada por la 18ª Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) en 1987, de acuerdo con esto fue adoptada en 1989 por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) y se hizo efectiva a partir del 1º de enero de 1990. La ITS-90 es una representación práctica de la Escala Termodinámica de Temperatura propuesta por Kelvin (ETT) ⁽²⁾, en el sentido de permitir mediciones más exactas y precisas con mucho menor costo y esfuerzo. Aunque la ETT solamente requiere un punto fijo de referencia para definir “*el tamaño del grado*” al asignar por convención la temperatura 273,16K (0,01°C) al punto triple del agua, para medir una temperatura requiere el uso de termómetros basados en leyes teóricas (ley de radiación de Planck, gases ideales, etc.) muy difíciles de llevar a la práctica con alta exactitud, debido a que deben introducirse correcciones por efectos de emisividad, imperfecciones ópticas, interacciones moleculares, adsorción y absorción en paredes de recipientes, etc. Por el contrario, la ITS-90, a primera vista más compleja,

pues utiliza 17 puntos fijos (transiciones de fase o puntos triples), varios termómetros interpoladores (termómetros de gas y de vapor de He, termorresistencias de platino, pirómetros de radiación) y ecuaciones de interpolación, permite medir sistemáticamente un valor de temperatura con mucho menor esfuerzo que la ETT, para un mismo nivel de incertidumbre.

La industria, la tecnología y ciencia en general, utilizan muy frecuentemente como alternativa termocuplas (TCs) calibradas en una serie de puntos fijos termométricos, con ecuaciones de interpolación relativamente sencillas para medir temperaturas con aún menos dificultad que la ITS-90, aunque con una incertidumbre mayor, pero suficiente para objetivos específicos. En esos ámbitos, es relativamente frecuente, por su practicidad, utilizar TCs de platino (Pt) y aleaciones con rodio (Rh) para medir temperaturas entre 0°C y 1500°C. Se utilizan para calibrar estas TCs los puntos de fusión o solidificación de materiales puros (Ga, In, Sn, Zn, Al, Ag, Au, Cu) cubriendo la gama de temperaturas entre el punto triple del agua (0,01°C) y el punto de solidificación del cobre a presión atmosférica en argón (1084,32°C). Midiendo la

fuerza electromotriz que generan las TCs en esos puntos fijos termométricos, se determinan los coeficientes de un polinomio que permite interpolar entre los puntos fijos utilizados (0°C y ~1100°C) y extrapolar hasta 1500°C. Las incertidumbres mínimas asociadas con este procedimiento varían entre $\pm 0,3^\circ\text{C}$ en el extremo de temperatura inferior, $\pm 0,5^\circ\text{C}$ en $\sim 1100^\circ\text{C}$ y $\pm 2,5^\circ\text{C}$ en el extremo superior. Esta última incertidumbre, relativamente alta, es consecuencia de utilizar una extrapolación. Si se pudiera utilizar, sin gran dificultad, puntos fijos cercanos a 1500°C , se podría interpolar y reducir la incertidumbre de medición.

Desde hace ya muchos años se ha desarrollado en el INTI una técnica de calibración de TCs y termorresistencias basada en puntos fijos termométricos miniatura ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾ y ⁽⁶⁾. Estos son crisoles de grafito (C) o de alúmina (Al_2O_3) que contienen del orden de 20mm^3 de metal, pequeños en comparación con la técnica mundialmente empleada, en que se usan del orden de 500cm^3 de metal, a los que llamamos puntos fijos grandes.

Como consecuencia de la realización exitosa del punto de paladio en puntos fijos miniatura y/o micro puntos fijos, se espera determinar la factibilidad de/o desarrollar un sistema de calibración de TCs hasta altas temperaturas reduciendo las incertidumbres habituales mediante la inclusión del punto fijo del paladio (Pd, $1553,8^\circ\text{C}$) para la interpolación de las curvas de calibración. La importancia de este desarrollo radica en que se obtendría un método económico para reducir las incertidumbres en la calibración de TCs a altas temperaturas.

Esto es un aporte de interés para el centro de física y metrología del INTI debido a que ampliaría su capacidad en el apoyo a industrias tales como el vidrio, el acero y los cerámicos en donde son requeridas mediciones precisas de temperatura en el orden de los 1500°C . La realización de los puntos de fusión y solidificación de materiales puros en puntos fijos miniatura ha sido desarrollada en el INTI durante las últimas dos décadas ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾ y ⁽⁶⁾. Si bien esta técnica no reemplaza a las calibraciones en puntos fijos de la ITS-90, cuando se calibran termorresistencias, ya que tiene mayor incertidumbre, resulta superior para calibraciones de TCs insitu.

REFERENCIAS TERMOMÉTRICAS, PUNTOS FIJOS (PF), PUNTOS FIJOS MINIATURA (PFM) Y TERMOMETROS TERMOELECTRICOS DE PUNTO FIJO (TTPF)

En termometría se utilizan las transiciones de fase de sólido – líquido y líquido – sólido de metales puros como puntos fijos de alta temperatura. Esto se materializa mediante la construcción de celdas de puntos fijos (ver Fig.1). La exactitud y repetibilidad de estos procesos dependen, de la pureza de los materiales utilizados, su estabilidad química y de la presión a que ocurre la transición de fase. Por estos motivos la construcción de celdas de PF requiera cuidados especiales. El diseño de las celdas de PF varía un poco según el material, cuya transición se usa de referencia. Para temperaturas entre -40°C y hasta 1084°C se utiliza como referencia la

transición de fase de metales muy puros y químicamente estables, encerrados en un contenedor dentro del cual serán fundidos, que se llama crisol. El crisol esta construido en algún material que no reaccione químicamente con el que contiene, no se altere por la temperatura a que se lo expone y sea buen conductor del calor; generalmente se utiliza grafito de pureza espectrográfica. En el caso más frecuente el crisol con el metal se lo encierra en una ampolla de cuarzo dentro de la cual hay una atmósfera controlada de un gas inerte (Ar) cuya presión se ajusta en el momento en que se cierra la celda, de modo que alcance 1atm a la temperatura de transición de fase. Las celdas de PF contienen aproximadamente 1Kg con entre 99.999% y 99.9999% de pureza del metal al comenzar la construcción.

Los costos de equipamiento necesario y las dificultades para la realización de la ITS-90 justifica que se trabaje en el desarrollo de técnicas para poder aproximarla. En la publicación del BIMP sobre el tema, Techniques for approximating the international temperature scale of 1990 ⁽⁷⁾, se describen varias de estas técnicas con las que se logra niveles de precisión adecuados para la mayoría de las aplicaciones. Una de estas técnicas es la utilización de puntos fijos miniatura (PFM) como referencia de temperatura para la calibración de termocuplas, originalmente desarrollada en el INTI ⁽³⁾ y ⁽⁴⁾. (ver Fig.2).

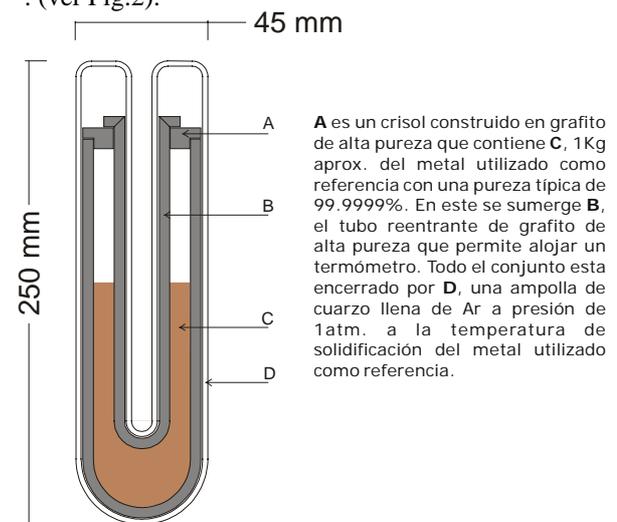


Fig.1: Esquema de una celda de punto fijo.

Los PFM se basan en la misma propiedad de transición de la fase sólida a la fase líquida o viceversa de los metales que las celdas de PF comerciales, pero su tamaño y por ende la masa de metal utilizado de referencia es unas 1000 veces menor. Todo el PFM pesa menos de 1g, por este motivo el acoplamiento térmico entre el sensor y el PFM va a ser menor que en el caso de las celdas de PF. Esto trae como consecuencia una técnica de trabajo distinto que apunta a la detección de la transición de fase en un medio que varía la temperatura de manera controlada y lenta.

Para utilizar los PFM es necesario adaptar los termómetros para que puedan llevarlos estableciendo un buen contacto térmico (ver Fig.3). Los termómetros utilizados se denominan termómetros termoelectricos de

punto fijo (TTPF). Los TTPF son TCs con su junta de sensado (junta caliente) modificada para llevar los PFM.

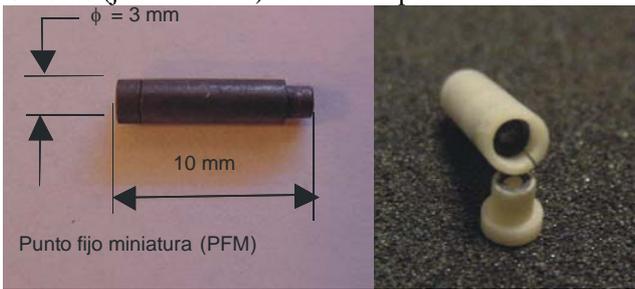


Fig.2: Puntos fijos miniatura con crisoles de grafito y alúmina.

En este trabajo se utilizaron TCs cuyos brazos fueron soldados a una cápsula de platino que sirve de contenedor para los PFM y es la junta caliente de la TC.

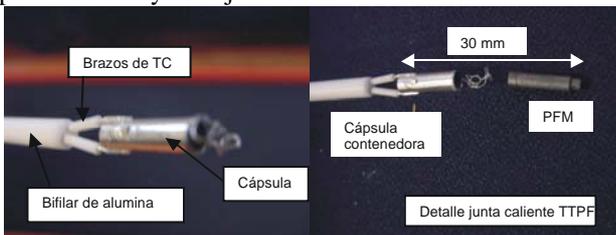


Fig.3: TTPF Detalle de la modificación de la junta caliente.

MODELO PARA EL INTERCAMBIO DE CALOR ENTRE EL PFM EL TERMÓMETRO Y EL HORNO

La medición de la temperatura de transición de fase de un metal, o sea en un PF, se realiza entregándole o quitándole calor al metal. Provocando su fusión o solidificación a la vez que se mide su temperatura. Si para realizar esta medición se utilizan celdas de PF, la transición de fase se detecta fácilmente y la temperatura a que sucede queda claramente determinada. Esta misma medición con los PFM no brinda en forma directa la determinación de la temperatura del PF. Es necesario plantear un modelo del proceso para justificar la forma en que se determina esta temperatura.

Cuando esta medición se realiza con celdas de PF se sumerge en un horno la celda de PF con el termómetro en su pozo de medición, se va aumentando la temperatura del horno hasta lograr la fusión del metal contenido en el PF.

Durante la transición de fase la variación de temperatura que se detecta en las celdas de PF es menor a 0,005K, valor que solo discriminan termómetros muy especiales y es mucho menor que la detectada antes o después de este proceso mientras se calienta o enfría el horno. Esto hace que la temperatura de transición de fase esté claramente determinada y resulte de la medición de un valor prácticamente constante mientras dura la transición de fase.

En el caso de los PFM se sumerge en un horno el TTPF llevando el PFM y un termómetro auxiliar que sensa la temperatura del horno. Se hace variar lentamente la temperatura del horno de modo que el metal que contiene el PFM realice ciclos de fusión y solidificación.

La diferencia más importante entre las celdas de PF y los PFM radica en el acoplamiento térmico que se logra entre el termómetro y el material en transición de fase, (ver Fig.4). En otras palabras un termómetro sumergido

en el pozo de una celda de PF solo va a sentir la temperatura del kilo de masa metálica en transición de fase que lo rodea. En cambio un PFM siente la combinación de la temperatura del gramo de masa metálica en transición de fase que lo rodea parcialmente y la temperatura del medio en que ambos están sumergidos, por lo general un horno.

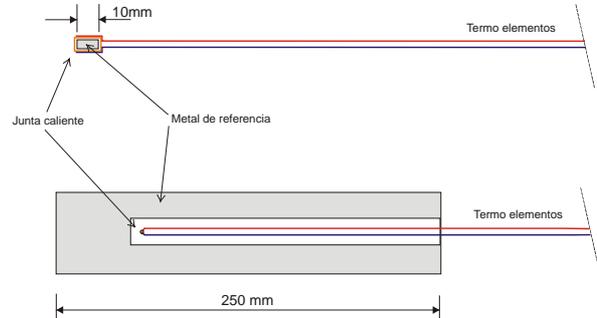


Fig.4: Comparación del sistema TC-PFM y TC-PF grandes

Esto provoca que durante la transición de fase la variación de temperatura que detecta el TTPF sea del orden de 0.5K o mayor según como varíe la temperatura del horno.

En principio se crea una ambigüedad en la determinación de la temperatura indicada por el termómetro en el momento de la transición de fase.

Planteando el siguiente modelo para el intercambio de calor en el sistema vamos a justificar o deducir cual es la temperatura que corresponde asignar a la transición de fase y que está representando la variación de temperatura durante el proceso de transición de fase (ver Fig.5).

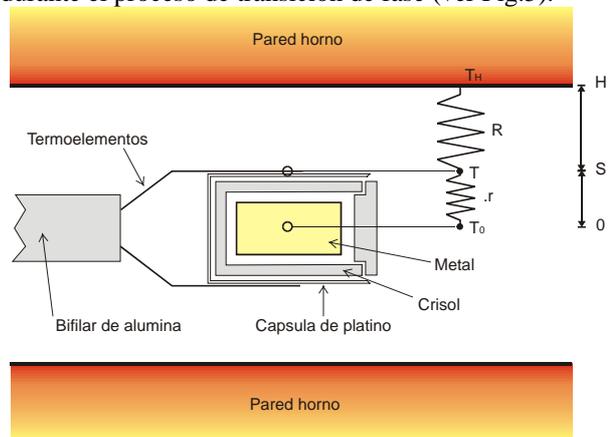


Fig.5: Modelo para la conductividad térmica del sistema PFM, TTPF, horno. En donde T_H es la temperatura en la pared del horno, T_0 la temperatura del metal que contiene el PFM, T la temperatura del termómetro, R la resistencia térmica del medio horno termómetro y r la resistencia térmica del medio termómetro PFM

Para todos los gases, líquidos y sólidos isotrópicos inmersos en gradientes de temperatura pequeños vale la siguiente expresión para el flujo de calor que se conoce con el nombre de Ley de Fourier.

$$\vec{\phi} = -\kappa \nabla T \text{ con } \kappa \text{ coeficiente de conductividad térmica (1)}$$

Escribiendo lo mismo en términos de la resistencia térmica.

$$\vec{\phi} = -\frac{L}{R} \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad \text{con} \begin{cases} R & \text{resistencia termica} \\ L & \text{longitud del medio} \end{cases} \quad (2)$$

Se interpreta R como la resistencia al flujo de calor de un medio y L es la longitud del medio. Desarrollando la expresión del flujo de la ecuación (ver ec.2) en potencias de la diferencia de temperatura y conservando solo los primeros ordenes.

$$\vec{\phi} = -\frac{\Delta T}{R} \quad (3)$$

Se puede plantear un modelo unidimensional para el sistema horno, PFM, termómetro o TTPF, como el de la figura Fig.5. Esta aproximación que vale para variaciones de temperatura en el tiempo lo suficientemente pequeñas talque se pueden despreciar los efectos de capacidad térmica del sistema.

Dentro de las resistencias térmicas se involucra a todos los posibles mecanismos de intercambio de calor a través del medio correspondiente (Conducción, convección y radiación).

Escribimos entonces:

$$\begin{aligned} \vec{\phi}_{H \rightarrow S} &= -\frac{1}{R}(T_H - T) \\ \vec{\phi}_{S \rightarrow 0} &= -\frac{1}{r}(T - T_0) \\ \vec{\phi}_{H \rightarrow 0} &= -\frac{1}{(R+r)}(T_H - T_0) \end{aligned} \quad (4)$$

Por conservación del flujo se puede obtener la siguiente expresión para la temperatura del termómetro.

$$\vec{\phi}_{H \rightarrow S} = \vec{\phi}_{S \rightarrow 0} = \vec{\phi}_{H \rightarrow 0} \Rightarrow T = \left(\frac{r}{r+R}\right)T_H + \left(1 - \frac{r}{r+R}\right)T_0 \quad (5)$$

Suponiendo que las propiedades de conducción de calor de los medios no cambian para diferencias de temperatura lo suficientemente pequeñas, se puede considerar entonces a los factores entre paréntesis en la ecuación (5) como constantes a lo largo de un ciclo de fusión solidificación.

El flujo de calor resulta prácticamente nulo mientras el metal no está en transición de fase y por lo tanto las temperaturas en los tres puntos son prácticamente iguales.

Durante la transición de fase el metal absorbe calor y el flujo de calor entre los puntos H y S no puede considerarse despreciable. A lo largo de un ciclo la temperatura del metal T_0 está constante durante la transición de fase al valor de temperatura del punto fijo T_{PF} y sigue las variaciones de temperatura del horno cuando el metal dentro del PFM está totalmente sólido o líquido. Podemos resumir esto en las siguientes ecuaciones.

$$\begin{aligned} T_0 &= T_{PF} \quad \text{Durante la transición de fase} \\ \text{ó} \\ T_0 &\approx T \approx T_H \quad \text{fuera de la transición de fase} \end{aligned} \quad (6)$$

Durante la transición de fase de la ecuación (5) y (6) tenemos que:

$$T = \left(\frac{r}{r+R}\right)T_H + \left(1 - \frac{r}{r+R}\right)T_{PF} \quad (7)$$

Donde vemos claramente que T es función lineal de T_H y en una situación ideal en que $r \rightarrow 0$ o $R \rightarrow \infty$ el termómetro mide exactamente la temperatura de la transición de fase.

En una situación más realista que se cumple $r < R$, se tiene que $\left(\frac{r}{r+R}\right)$ es la pendiente y la constante $\left(1 - \frac{r}{r+R}\right)T_{PF}$ la ordenada al origen de una recta que relaciona a T como función de T_H .

Quedan definidas de las ecuaciones (6) y (7) dos rectas que llamamos activa y pasiva, que corresponde respectivamente a cuando el proceso de transición de fase se esta produciendo o no.

En la ecuación (7) si $T_H = T_{PF} \Rightarrow T = T_{PF}$ que sucede solamente cuando comienza la transición de fase. Esto permite asignar a la intersección entre la recta pasiva y la recta activa el valor de $T = T_{PF}$. (ver Fig.6)

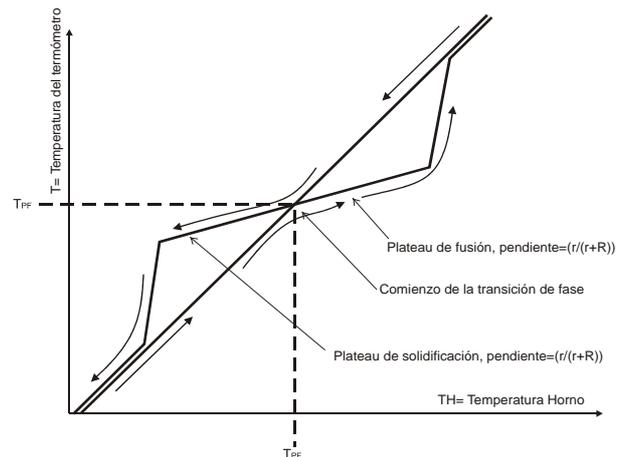


Fig.6: Grafica de temperatura del termómetro con el PFM (T) vs. temperatura del horno (T_H), pendiente de los plateaus de fusión y solidificación (recta activa) según el modelo planteado.

Con este modelo sencillo se está justificando la técnica que utilizamos para determinar la temperatura de la transición de fase, y queda claro que está bien la elección de la intersección de la que llamamos recta activa con la que llamamos recta pasiva como los valores de temperatura del horno y del termómetro correspondientes a la temperatura de transición de fase del PFM en cuestión.

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Por las características de los experimentos es necesario realizar gran cantidad de mediciones en forma consecutiva, rápida y durante largos periodos de tiempo. Por este motivo la lectura del instrumento de medición y el control de los equipos se realizó utilizando una PC y un programa para control de los instrumentos y adquisición de datos.



Fig.7: Sistema de medición

En todos los experimentos se midió la fem generada por los sensores, TCs, para ello se utilizó un nanovoltmetro digital de alta sensibilidad programable marca Keithley modelo 182. Dado que es necesario medir con más de una TC, se utilizó un instrumento para conmutar los canales a medir. Para esto se utilizó un selector de canales (switch system) marca Keithley modelo 7001.

Las mediciones con PFM requieren poder controlar el cambio de la temperatura del horno en relación al tiempo. Los hornos utilizados son eléctricos, su elemento calefactor es un resistor que se lo alimentó con una fuente de corriente continua de 100V 20A marca FUG Elektronik GMBH controlada al miliampere. La temperatura de horno se maneja controlando la fuente de alimentación. Para lograr un control efectivo sobre la variación de temperatura en relación al tiempo y llegar a una situación de equilibrio dinámico, es necesario medir esta relación y corregir la alimentación del horno permanentemente. Por ello se utilizó una fuente de corriente con posibilidad de ser controlada desde una PC con el programa de adquisición y control.

Esquema del sistema de medición

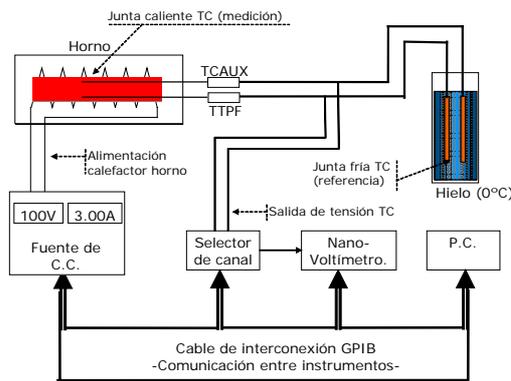


Fig.8: Sistema de medición

En toda calibración se compara la indicación de un sensor menos confiable, instrumento a calibrar, contra la de otro más confiable, patrón. En las experiencias realizadas se usó como indicación confiable la transición de los PFM y se calibraron los TTPF que llevaban los

PFM en transición de fase y otras TC, sumergidos todos lo más cerca posible unos de otros y en una zona de temperatura homogénea.

Para realizar esta experiencia son necesarias por lo menos dos TCs, una que lleve el PFM (TTPF: Termómetro termoelectrico de punto fijo) y una que mida la temperatura del horno (TCAUX: Termocupla auxiliar). Con el programa de control y adquisición se va manejando el horno de manera que se pasee alrededor de la temperatura de transición de fase del metal que contiene el PFM, haciendo que este se funda y solidifique. Al mismo tiempo el programa va adquiriendo las lecturas de las TCs y generando un archivo en el que guarda para cada tiempo de medición el valor de fem medido en cada una de las TCs.

TECNICA DE MEDICION Y RESULTADOS

Se midió utilizando la técnica de los PFM en los puntos de fusión del Zn, Eutectico (Ag-Cu), Au y Pd. con dos TTPF el TTPF B1-93 y el TTPF B2-93.

Para conocer la indicación del termómetro cuando esta a la temperatura de transición de fase fue necesario determinar la intersección entre la que llamamos recta pasiva y recta activa. Para obtener los valores de la intersección se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Se separó los datos de la experiencia a analizar en grupos correspondientes a cada ciclo fusión-solidificación, seleccionando los puntos mediante la observación de los gráficos de fem del TTPF vs tiempo (ver Fig.9)

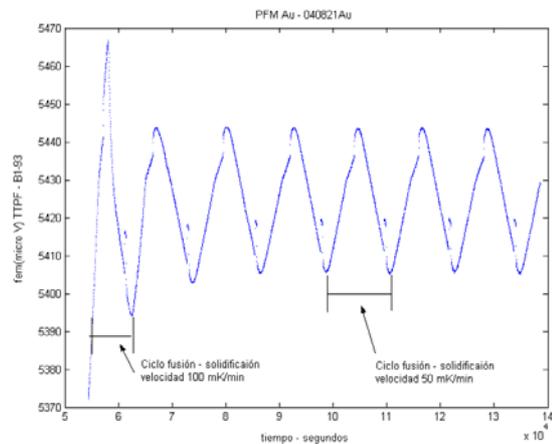


Fig.9: Grafico de medición varios ciclos fusión solidificación.

2. De cada grupo de datos se seleccionó los que corresponden a la recta pasiva o a la activa observando los gráficos de fem del TTPF vs TCAUX. (ver Fig.10) Esta selección de puntos no es fácil de automatizar y por ahora depende del criterio del observador.

3. Para hallar la intersección, se calculó utilizando el método de cuadrados mínimos la recta determinada por los puntos seleccionados como pasivos y la recta determinada por los seleccionados como activos y se calculó la intersección entre ellas. Para estimar la incertidumbre de la intersección, primero se calculó un promedio de la suma del cuadrado de las desviaciones de cada punto respecto de la recta para cada recta. Este valor nos permite determinar dos rectas paralelas una sobre y

otra debajo de cada una de las anteriores (ver Fig.11 y 12). De esta manera el punto de intersección entre las dos primeras rectas queda rodeado por un rombo y consideramos como incertidumbre para cada coordenada del punto de intersección la mitad de la longitud de las proyecciones del rombo sobre cada eje.

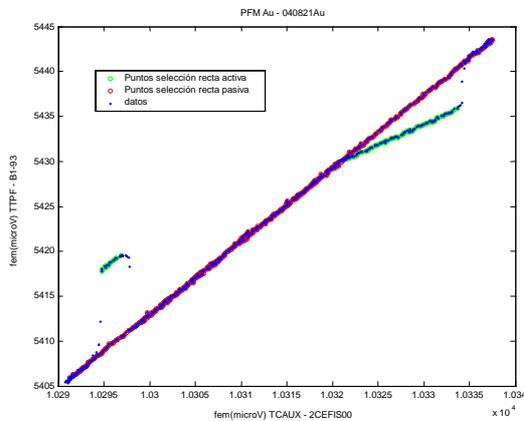


Fig.10: Gráfico datos de un ciclo fusión solidificación indicando los puntos seleccionados para calcular las rectas pasiva y activa.

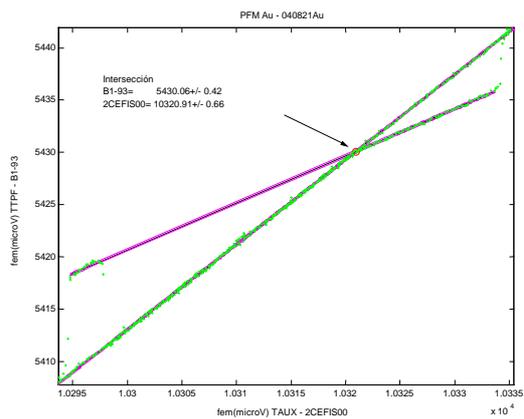


Fig.11: Gráfico datos de un ciclo fusión solidificación con las rectas pasiva y activas calculadas y sus desviaciones.

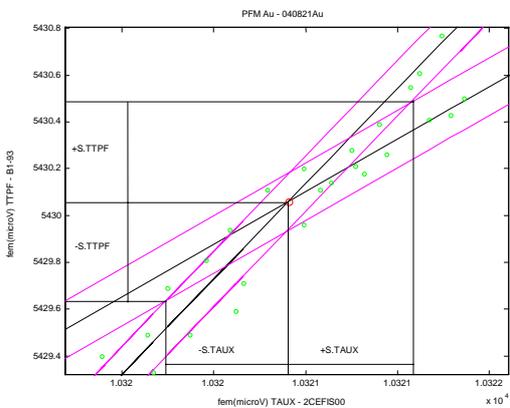
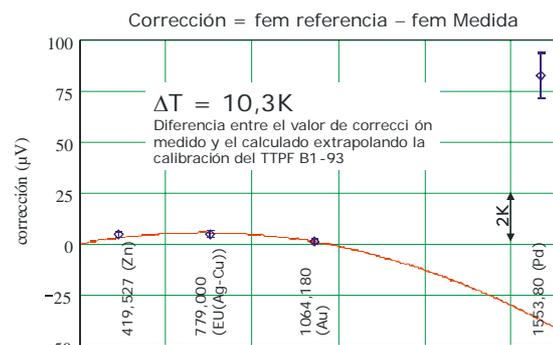


Fig.12: Detalle de la intersección de las rectas pasiva y activa y sus desviaciones. (S indica desviación estándar σ)

4. Una vez que se tienen los valores de la intersección y su incertidumbre para cada ciclo fusión solidificación se promedian y se obtienen los valores de fem correspondientes al total de la experiencia.

Con esta técnica se obtuvieron los valores de las mediciones en los puntos de fusión del Zn, Eutectico (Ag-Cu) y Au. Se determino una curva de corrección para cada TTPF ajustando un polinomio de segundo grado entre los valores de corrección encontrados para cada TTPF en cada uno de los PF medidos. La medición en el punto del Pd se utilizo para controlar la extrapolación de las curvas de corrección a alta temperatura. Los valores de temperatura de la transición de fase de los PFM utilizados se obtuvieron de las referencias (8), (9), (10), (11). Las correcciones en cada PF medido se determinaron como la diferencia entre la fem de referencia para una TC tipo B según NIST Monograph 175(8) correspondiente a la temperatura del PF y la fem medida para cada TC en el PF. El cálculo y expresión de las incertidumbres de medición se baso en el criterio de la GUM 1999(12).

Control de la extrapolación con el PF de Pd para el TTPF B1-93



Este resultado muestra la necesidad de aumentar la incertidumbre informada, si se utiliza la curva obtenida para extrapolar a altas temperaturas o calcular una curva de calibración utilizando una medición en un PF a alta temperatura.

Fig.13: TTPF B1-93 Extrapolación de las correcciones

Tabla 1: Valores medidos y correcciones obtenidas en los PF para el TTPF B1-93

PFM Punto Fijo	t90 °C	fem Medida µV	Corrección µV
PFTM03-1(Zn)	419,527	863,36 ± 1,35	4,41 ± 1,35
PFTM03-1(EU)	779,000	2990,21 ± 1,59	4,72 ± 1,59
PFTM03-1(Au)	1064,180	5432,54 ± 1,53	1,00 ± 1,53
PFTM03-1(Pd) en aire	1553,800	10641,07 ± 11,19	82,53 ± 11,19

Tabla 2: Diferencia entre el valor medido y el calculado extrapolando la calibración para el TTPF B1-93

PFM Punto Fijo	$\Delta\mu\epsilon\phi$ µV	ΔT K
PFTM03-1(Pd) en aire	119,73	10,28

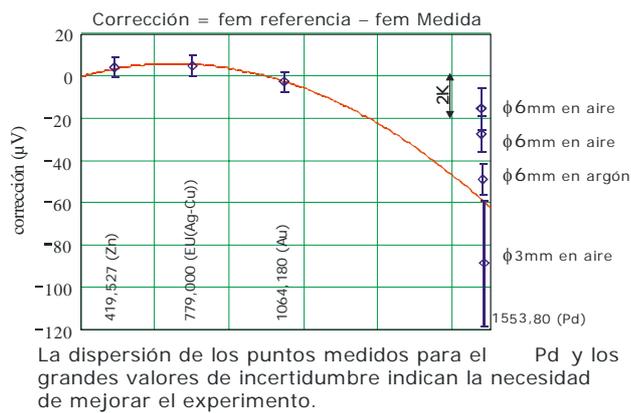


Fig.13: TTPF B1-93 Extrapolación de las correcciones

Tabla 3: Valores medidos y correcciones obtenidas en los PF para el TTPF B2-93

PFM Punto Fijo	t90 °C	fem Medida µV	Corrección µV
PFTM03-1(Zn)	419,527	863,67 ± 4,67	4,10 ± 4,67
PFTM03-1(EU)	779	2989,81 ± 4,79	5,12 ± 4,79
PFTM03-1(Au)	1064,18	5435,88 ± 4,81	-2,34 ± 4,81
PFTM03-1(Pd) en aire	1553,8	10812,41±30,04	-88,81±30,04
PFTM06-(Pd) en aire	1553,8	10750,84 ±8,74	-27,24 ±8,74
PFTM06-(Pd) en aire	1553,8	10739,08 ±9,67	-15,48 ±9,67
PFTM06-(Pd) en argón	1554,8	10784,13 ±7,51	-48,88 ±7,51

Tabla 2: Diferencia entre el valor medido y el calculado extrapolando la calibración para el TTPF B2-93

PFM Punto Fijo	Δfem µV	ΔT K
PFTM03-1(Pd) en aire	-29,26	-2,51
PFTM06-(Pd) en aire	31,35	2,69
PFTM06-(Pd) en aire	42,92	3,68
PFTM06-(Pd) en argón	10,23	0,88

CONCLUSIÓN

Se implementó la calibración de termocuplas en el punto fijo de Pd (1554,8°C), utilizando la técnica de los PFM.

Resultaron diferencias del orden de 10K entre la calibración directa en el punto de Pd y la extrapolación a partir de una calibración en los puntos fijos de Zn (419,527°C), Eutectico EU(Ag/Cu) (779,00°C) y Au (1064,18°C).

Se detectó como mayor dificultad lograr las cualidades requeridas del horno de alta temperatura: •Una vida útil más prolongada a 1550°C •Zonas con temperatura uniforme del orden de décimas de grado sobre distancias de 2cm.

Se plantea la necesidad de verificar la exactitud de los PFM de Pd construidos en INTI empleando otras técnicas, por ejemplo pirometría óptica y cuerpos negros.

Los resultados obtenidos en las experiencias realizadas prueban la necesidad y factibilidad de un punto de calibración a alta temperatura para poder extender el rango de calibración con las incertidumbres deseables (±0.5K).

REFERENCIAS

1 - Supplementary information for the international temperature scale of 1990 - Bureau international des poids et mesures.

2 - Thomson W., Dynamical theory of heat, Trans. Roy. Soc. Edin. December 15, 1857, Read May 1, 1854.

3 - M.Tischler and C.Anteodo, INTI, Thermoelectric fixed point thermometer, Proceedings of the International Symposium of Temperature Measurement in Industry and Science, China Academic Publishers 1986.

4 - M.Tischler and M.J.Korembilit, INTI, Miniature thermoelectric fixed points for thermocouple calibrations, Temperature its measurement and control in science and industry, vol 5 1982.

5 - D. Boguhn, M. Tischler, S. Augustin, F. Bernhard, H. Mammen; Application Of Binary Alloys In Miniature Fixed-point Cells As Secondary Fixed Points In The Temperature Range From 500 °C To 660 °C; en "Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, Volume 7, pp. 249-254, edited by Dean C. Ripple, American Institute of Physics, Melville, NY, 2003

6 - D. Boguhn and M. Tischler, Reproducibility of the phase change temperatures of selected binary alloys in the temperature range 500 °C - 660 °C, en Fachtagung "Temperatur 2003" der PTB und der VDI/VDE-Gesellschaft Mess-und Automatisierungstechnik (GMA), VDI-Bericht 1784, VDI-Verlag Düsseldorf, 2003.

7 - Techniques for approximating the international temperature scale of 1990 - Bureau international des poids et mesures.

8 - NIST Monograph 175 - Temperature-Electromotive Force Reference Functions and Tables for the Letter-Designated Thermocouple Types Based on the ITS-90 - 1993 U.S. Department of Commerce, NIST.

9 - R.E.Bedford, G. Bonnier, H. Maas and F. Pavese, Recommended values of temperature on the International Temperature Scale of 1990 for a selected set of secondary reference points, Metrologia 1996, 33, 133-154.

10 - T.P. Jones and K.G. Hall, National Measurement Laboratory, CSIRO, Sydney, Australia 2070, The Melting Point of Palladium and Its Dependence on Oxygen, Metrologia 15, 161-163 (1979).

11 - Peter B. Coates, Terrence R D Chandler, John W. Andrews, NPL, England, A new determination of the freezing point of palladium, High Temperatures - High Pressures, 1983, vol. 15, pages 573-582.

12 - GUM 1999, Guía para la expresión de incertidumbres de medición. Traducción INTI-CEFIS del documento Guide to Expresión of Uncertainty in Measurements (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML) 1993.