

# ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE LÍQUIDOS CON LA SUPERFICIE DE PATRONES DE MASA DE ALTA EXACTITUD DE ACERO INOXIDABLE

Ramírez, Lautaro J.<sup>1</sup>; Castro, Claudia S.C.<sup>2</sup>; Pires, M.J.M.<sup>2</sup>; Cacais, Fábio L.<sup>2</sup> y Loayza, Victor M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Costa Rica

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, San Pedro Montes de Oca  
(506)25115431, fax y [lautaro.ramirezvaras@ucr.ac.cr](mailto:lautaro.ramirezvaras@ucr.ac.cr)

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro

## 1. INTRODUCCIÓN

La interacción del ambiente de trabajo con la superficie de los patrones de masa es uno de los factores que más influyen en la estabilidad de su masa. Es importante para los Laboratorios Nacionales tener información que les permita conocer la estabilidad de sus patrones en las condiciones de trabajo para mejorar la exactitud de los resultados de sus mediciones.

En este contexto, estudios realizados de esta interacción, con gases presentes en el aire, muestran que podrían surgir diferencias de masa del orden de decenas de microgramos, en patrones de 1 kg en intervalos anuales [1]. En el presente estudio, se investigará la interacción superficial de líquidos usualmente utilizados en la pesada hidrostática y en la limpieza de patrones de acero inoxidable.

El trabajo muestra resultados obtenidos en el Laboratorio de Masa de la División de Metrología Mecánica y en el Laboratorio de análisis de superficie de la División de Materiales de INMETRO, para el estudio de la estabilidad de sus patrones de acero inoxidable, en condiciones de trabajo.

### *Contextualización*

Uno de los primeros trabajos sobre el tema de la interacción superficial de los patrones con agentes externos lo realizó Kochsiek [2] en 1982. En este trabajo se investiga la adsorción del agua en las superficies de muestras de diversos materiales variando los siguientes parámetros de diseño:

- rugosidad
- películas de oxidación
- humedad relativa del aire

La conclusión principal de este trabajo fue que pueden realizarse aproximaciones para relacionar la masa de agua adsorbida, determinada por pesada de alta exactitud, con variables como la rugosidad y condiciones ambientales. Para pesadas de alta exactitud, este estimado puede ser tomado en cuenta para diferenciar los efectos de adsorción.

Bich [3] estudió el efecto del lavado, en cuatro patrones de platino-iridio de masa. Posteriormente realizó un monitoreo por cuatrocientos días de los valores de masa y los comparó con los valores reportados por el BIPM, para las respectivas calibraciones. La conclusión principal que obtuvo fue que existían variaciones en los valores de masa con respecto a los valores previamente proporcionados por el BIPM.

Schwartz [4] realizó un estudio de películas de adsorción para patrones tipo E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub> de acero inoxidable, en este caso por medio de elipsometría en función de la humedad relativa. Las variables de diseño fueron:

- limpieza de la superficie
- rugosidad
- composición del acero
- temperatura ambiental

Posteriormente afirmó que el factor fundamental que influye en las pesas clases OIML E1 y E2 en la adsorción, es la limpieza del acero.

El mismo autor publicó otro trabajo [5] para el acero inoxidable en vacío. En este trabajo utilizó la comparación de masa y la elipsometría para valores nominales de 1 kg y generó una función de la adsorción, en función de la presión. Para tomar en cuenta los efectos de distintas variables ambientales en la variable masa adsorbida.

Stuart Davidson [1] realizó un trabajo en donde el autor propone monitorear acerca de la estabilidad de los patrones de masa. En particular se enfoca en el material platino-iridio, que es el material del cual están hechos los prototipos del kilogramo. El autor realizó además un estudio con el acero inoxidable.

El trabajo abarcó el estudio de cinco factores para evaluar la contaminación superficial:

- Estabilidad de patrones a largo plazo
- Efectos en la superficie debido a la humedad
- Efecto de diferentes técnicas de limpieza
- Análisis de contaminación de la superficie
- Transferencia de materia, debido a superficies al vacío.

Este trabajo permitió conocer mejor la estabilidad de los patrones en un largo plazo y hace un resumen de todos los estudios antes realizados. Parte de las conclusiones de este trabajo son los estudios que él cree importante realizar posteriormente. Davidson recalca lo siguiente:

- Interacción de las masas, al ser llevadas al vacío y viceversa.
- Y la relación entre agentes (contaminantes) externos y la ganancia de masa.

Todos estos artículos permiten dar un acercamiento al estudio de la estabilidad a largo plazo de los patrones de alta exactitud. Cada laboratorio trabaja en condiciones ambientales diferentes y es expuesto a variables que en largo plazo podrían o no, afectar la estabilidad de los patrones. La caracterización del proceso brinda un control metrológico más robusto del laboratorio.

## 2. METODOLOGÍA

### *Metodología Experimental*

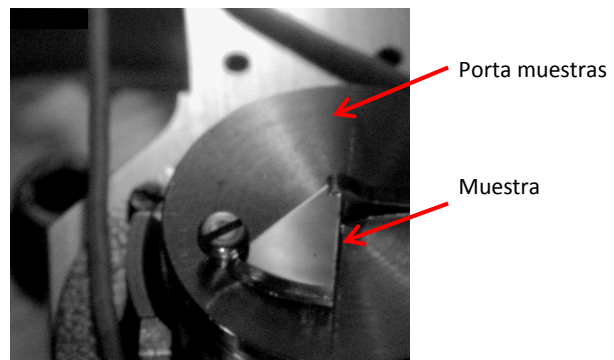
Se pretende proponer un modelo cuantitativo que describa cómo los líquidos de inmersión (utilizados en la pesada hidrostática) y la limpieza de patrones, interaccionan en la superficie del acero inoxidable.

El estudio fue realizado en dos etapas.

### *Primera Etapa - Análisis XPS :*

El análisis XPS se realizó en el sistema de análisis de superficie ESCAplus P Omicron del Laboratorio de Materiales.

Consiste en un análisis de la composición química superficial, utilizando la técnica XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) de muestras de acero inoxidable. Estas muestras fueron sometidas a diferentes líquidos usando el mismo tiempo de inmersión. En este caso se utilizaron muestras, debido a la imposibilidad instrumental de colocar los patrones de dimensiones de 1 kg en la cámara de análisis de XPS. Las muestras de acero inoxidable presentan características metrológicas similares (rugosidad, peso específico, modo de limpieza) al kilogramo de prueba, esto con el objetivo de que ejemplifiquen lo más representativo posible el proceso.



**Foto 1.** Porta muestras del equipo de XPS con muestra cortada para el análisis.

En la foto 1 se muestra la limitación dimensional de las muestras en el experimento, las mismas deben ser adaptadas al tamaño del porta muestras. El área efectiva para colocar la muestra es apenas de unos milímetros.

El análisis químico por XPS fue encargado a la División de Materiales [6]. Se realizó el análisis a 3 muestras.

- La primera muestra no se trató ni se limpió.
- La segunda muestra fue limpiada con alcohol isopropílico.
- La tercera muestra fue sumergida durante una semana en FC40, después de una limpieza con alcohol isopropílico. Esta muestra fue posteriormente analizada,

variando la temperatura en el vacío para observar el efecto del calentamiento.

*Segunda etapa- Análisis de variaciones de masa con el tiempo:*

Consiste en analizar variaciones de masa en patrones de un kilogramo de acero inoxidable con respecto al tiempo, estas variaciones se monitorean una vez que el kilogramo ha sido inmerso en líquido de inmersión FC40.

Se analizó 1 kg que permaneció sumergido por una semana en el líquido FC40.

Es importante resaltar que para una mejor comprensión, se llamará patrón de prueba al patrón que fue inmerso en el líquido y patrón de referencia al que servirá como control y no ha sido expuesto previamente a ningún líquido.

La determinación de las variaciones de masa se realizó en el comparador Mettler Toledo AT1006 en el Laboratorio de Masa. Estas instalaciones e instrumento hacen posible determinar diferencias de masa del orden de microgramos, en patrones de 1 kg.

*Modelo de medición de variación de masa en el tiempo*

En los cálculos presentados son considerados dos momentos consecutivos, tiempo 1 y tiempo 2, en la medición de la diferencia de masa entre el patrón de prueba (VP086) y el patrón de referencia (PP063).

Las mediciones de las diferencias de masa para todos los casos en este trabajo se realizaron mediante ciclos de pesada ABBA [7].

Para el tiempo 1 son obtenidas las diferencias de masa a partir de la siguiente fórmula:

$$\Delta m_{x1} = \Delta L_1 \cdot S_b - \rho_{a1}(V_p - V_x) \quad (1)$$

Donde:

$\Delta m_{x1}$  : Diferencia de masa del patrón de prueba en el tiempo 1 con respecto al patrón de referencia

$\Delta L_1$  : Diferencia de las lecturas del comparador entre el patrón de referencia y el patrón de prueba

en unidades de división de la balanza, en la comparación 1.

$S_b$  : Sensibilidad inversa de la balanza

$\rho_{a1}$  : Densidad del aire en el tiempo de medición 1

$V_p$  : Volumen del patrón de referencia

$V_x$  : Volumen del patrón de prueba

Para el tiempo 2 la diferencia de masa será entonces:

$$\Delta m_{x2} = \Delta L_2 \cdot S_b - \rho_{a2}(V_p - V_x) \quad (2)$$

Para obtener la relación para determinar la variación de masa entre los tiempos 1 y 2, se resta la ecuación 2 de la ecuación 1. Asumiendo que la diferencia de los volúmenes y que la sensibilidad del comparador se mantienen constantes durante la comparación, el modelo para las variaciones de masa es el siguiente:

$$\Delta m_{\Delta m_x} = \Delta L_{\Delta L_{1-2}} \cdot S_b - \Delta \rho_{a1-2}(V_p - V_x) \quad (3)$$

Donde:

$\Delta m_{\Delta m_x}$  : Variación de masa en dos momentos consecutivos.

$\Delta L_{\Delta L_{1-2}}$  : Diferencia de las diferencias de lectura en comparaciones, en dos momentos consecutivos.

$\Delta \rho_{a1-2}$  : Diferencia de densidades del aire en comparaciones, en dos momentos consecutivos.

De esta forma la incertidumbre de la ecuación 3 se puede expresar como una contribución relativa a la repetibilidad de las pesadas y una contribución que depende de la diferencia de los volúmenes de los patrones de masa. Suponiendo que la sensibilidad de la balanza sea igual a 1, los coeficientes de sensibilidad se expresan de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \Delta m_{\Delta m_x}}{\delta \Delta L_{\Delta L_{1-2}}} = S_b = 1 \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Delta m_{\Delta m_x}}{\delta \Delta \rho_{a1-2}} = - (V_p - V_x) \quad (5)$$

$$\frac{\delta \Delta m_{\Delta m_x}}{\delta \Delta V_{px}} = - \Delta \rho_{a1-2} \quad (6)$$

En el modelo anterior la variable objetivo es el cambio de masa, en dos tiempos consecutivos. Nótese que (5) tiene un valor esperado constante para este modelo, por lo tanto la componente de su incertidumbre solo dependerá de la incertidumbre de la diferencia de densidades en los tiempos 1 y 2.

$$u_{\Delta m_{\Delta m_x}} = \sqrt{\left(-\Delta \rho_{a1-2} \cdot u_{V_{px}}\right)^2 + \left(-\left(V_p - V_x\right) \cdot u_{\Delta \rho_{a1-2}}\right)^2} \quad (7)$$

Considerando valores extremos para cada magnitud de influencia en la ecuación (3), se obtiene un valor de incertidumbre combinada de 1.4 µg. Es importante observar que la balanza a ser utilizada para la comparación de masa tiene una resolución de 1 µg y desviaciones estándar típicas de 1 µg.

**Cuadro 1. Valores experimentales para calcular la diferencia de masa en tiempos consecutivos**

Parámetro	Valor	Incertidumbre
Densidad del aire en el tiempo 1	$\rho_{a1}$ (mg/cm <sup>3</sup> ) 1.2033	$u \rho_{a1}$ (mg/cm <sup>3</sup> ) 0.0009
Densidad del aire en el tiempo 2	$\rho_{a2}$ (mg/cm <sup>3</sup> ) 1.1983	$u \rho_{a2}$ (mg/cm <sup>3</sup> ) 0.0009
Volumen del patrón	$V_{p3}$ (cm <sup>3</sup> ) 125.4200	$u V_{pesas}$ (cm <sup>3</sup> ) 0.0005
Volumen de la muestra	$V_{x3}$ (cm <sup>3</sup> ) 124.8940	$u V_{pesas}$ (cm <sup>3</sup> ) 0.0005
Componente volumen de las pesas	(mg) 0.0007	---
Componente densidad del aire	(mg) 0.000004	---

El cuadro 1 muestra que la componente debida a la densidad del aire es prácticamente despreciable, en dos momentos consecutivos para la diferencia de masa. Los coeficientes de sensibilidad se calculan mediante las fórmulas (5) y (6).

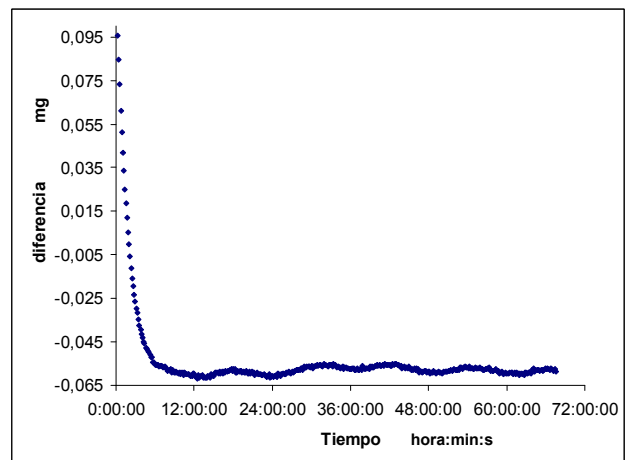
La componente de la incertidumbre debida al volumen, solo depende de la diferencia de densidades en los tiempos 1 y 2. Por lo tanto controlando las condiciones ambientales a la hora de la medición tenderá a cero esta componente, ver ecuación (6).

La incertidumbre del modelo tomando en cuenta las consideraciones anteriores será igual a (7) 0.0014 mg.

### 3. RESULTADOS

#### Resultados de las diferencias de masa

El gráfico de la figura 1 ilustra los resultados de las diferencias de masa obtenidas a partir de la colocación del patrón de prueba en el comparador de masa, aproximadamente 1 hora después de haber sido retirado del baño de FC40 en donde estuvo inmerso durante una semana. Este tiempo fue suficiente para que no hubiese ningún vestigio visual de líquido sobre la superficie del patrón de prueba. Es importante recalcar que la presión de vapor del FC40 es mucho menor que la del agua, en igual condición de temperatura [8].



**Fig. 1. Diferencias de masa del patrón de prueba después de inmersión en FC40, en relación al patrón de referencia.**

Según la figura 1 se observan diferencias de masa del orden de 160 µg, en un intervalo de aproximadamente 12 horas. El efecto por empuje del aire tomando en cuenta las variaciones ambientales durante las pesadas, es del orden de 1 µg únicamente y la incertidumbre es del mismo orden de magnitud. Por este motivo, el efecto observado en el gráfico anterior obedece a un proceso de pérdida de masa con el tiempo, que requiere aun un mayor estudio para poder caracterizarlo y obtener una aproximación del efecto de cambio de masa con el tiempo. Este estudio debe hacerse con otros acabados superficiales con las mediciones efectuadas en las mismas condiciones en que se realizó el análisis anterior. La fase de equilibrio que presenta podría desorberse a

un tiempo mayor, sin embargo el sistema de medición actual no permite ver diferencias mayores, observándose una función cíclica que puede depender del sistema de medición.

La figura 1 muestra el comportamiento clásico de velocidad de secado, de un material sometido a un ambiente con condiciones constantes [9]. Se necesitan realizar otras curvas para corroborar este comportamiento específico.

**Análisis XPS**

Los resultados del cuadro 2 a continuación son calculados mediante la integración del área bajo la curva del espectro de la figura 2. Los porcentajes permiten caracterizar, sin embargo, no cuantificar con exactitud el material, por lo que el análisis permite dar un acercamiento cualitativo.

Aunque los resultados no sean cuantificables con exactitud, las diferencias del porcentaje de carbono en la muestra sin tratamiento, con respecto a las tratadas con alcohol isopropílico, son considerables para afirmar que la limpieza es necesaria. Los resultados del cuadro 2 muestran la disminución del carbono, proveniente posiblemente de las impurezas ambientales y de la manipulación, en casi a la mitad en la superficie de las muestras, luego de que éstas ser limpiadas.

No existe una diferencia significativa entre la muestra limpia con alcohol isopropílico y la muestra sumergida en FC40, por lo que no podría decirse que existe una reacción química en la superficie. No obstante la adsorción física no podría descartarse, ya que las muestras son sometidas al ultra alto vacío en donde la mayor parte de los componentes podrían sublimar.

Una limitación de la técnica XPS es que solo permitirá analizar capas superficiales del material. Si se necesita conocer la composición interna tendrá que hacerse una prueba destructiva con algunas otras técnicas.

**Cuadro 2. Porcentaje de elementos obtenido a partir de espectros amplios de XPS.**

Muestra	Porcentajes atómicos en la superficie (± 2 %)							
	C	O	N	Fe	Cr	Ni	Si	Na
Sin tratamiento	79	15	<1	1	1	-	3	<1
Isopropílico	38	52	1	3	5	<1	-	-
FC40	38	52	2	4	5	<1	-	-
FC40 primer calentamiento	23	53	-	12	10	2	-	-
FC40 segundo calentamiento	14	51	-	11	22	2	-	-

El cuadro anterior muestra los porcentajes atómicos de las tres muestras.

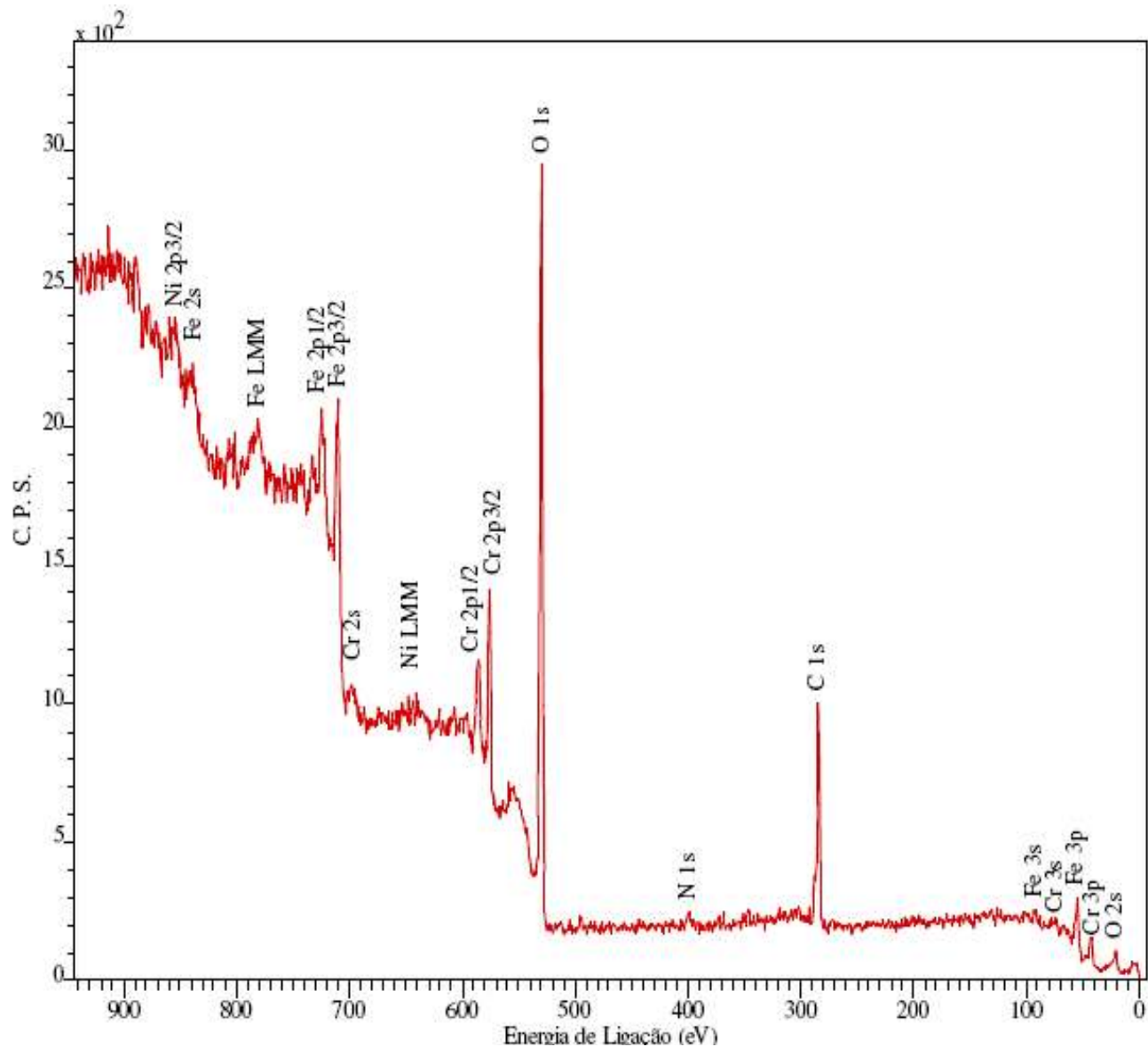


Fig 2. Espectro amplio de XPS para la tercera muestra que fue inmersa en FC40.

Posteriormente, se calentó al vacío la tercera muestra inmersa en FC40. El calentamiento se realizó en 2 etapas, con el seguimiento de un espectrómetro de masa, el cual proporciona la corriente iónica de los compuestos liberados. La corriente iónica es un parámetro proporcional a la cantidad de materia.

En la figura 3 se puede observar que los materiales desorbidos son básicamente los contenidos en la atmósfera, lo que muestra una interacción en la superficie inherente a la exposición atmosférica. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Davidson [1].

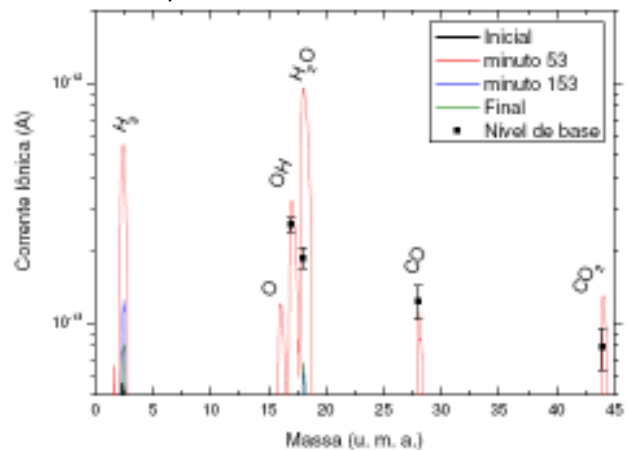
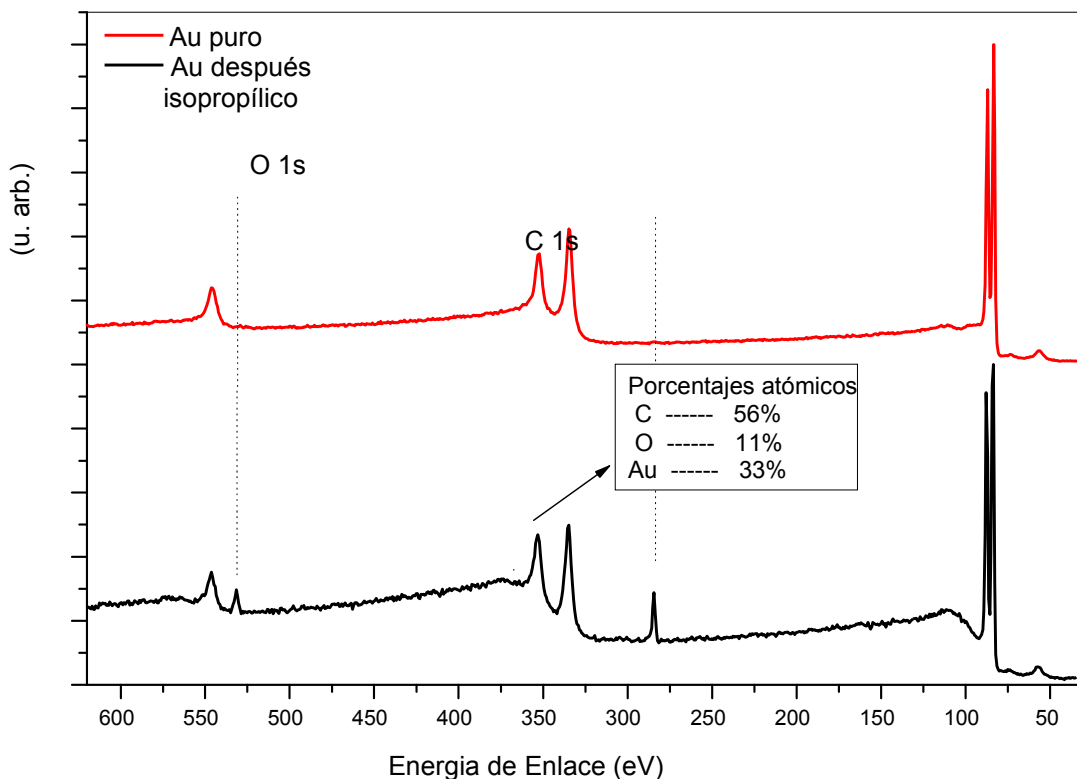


Fig 3. Gases emitidos al calentar

A partir de los resultados anteriormente presentados, en vista de la limitación de la técnica de espectrometría de masa, no se puede deducir que exista interacción con la superficie debido al líquido de inmersión (FC40) específicamente.

*Análisis XPS de una muestra de oro puro expuesta a alcohol isopropílico*

Para observar el efecto de un material u otro en la interacción superficial con el alcohol isopropílico, se analizó una muestra de oro puro y los resultados se muestran a continuación.



**Fig 4.** Espectros de una película de oro antes y después de ser expuesta a la atmósfera e inmerso en alcohol.

El primer espectro encima de la figura corresponde a la película de oro puro y el segundo corresponde a la película de oro expuesta a alcohol isopropílico (los picos no identificados pertenecen al oro).

- Oxígeno atómicamente adsorbido.
- Grupos hidroxilo o CO enlazado y/o adsorbido.
- H<sub>2</sub>O adsorbida.

Con respecto al acero (limpiado con alcohol isopropílico) el espectro de la muestra de oro tiene una señal con comportamiento de C 1s muy semejante en su posición e intensidad. No ocurre lo mismo para la señal del O 1s.

La señal del espectro de oxígeno en la muestra de oro fue ajustada con 3 componentes (en orden creciente de energía de enlace):

En el H<sub>2</sub>O es donde difieren las señales del oro de las muestras de acero limpias con alcohol isopropílico. Esto podría explicarse suponiendo que la muestra de acero tiene una superficie mucho más reactiva que la muestra de oro analizada, y esto produce que el agua se disocie mejor en la superficie de acero. Así el agua en el oro se comporta en la forma molecular del vapor de agua proveniente del aire y en el acero se disocia.

De la revisión de trabajos de Davidson, cita [1] (referencia Número 37], Seah et al.), se deduce una camada de contaminantes de 0.42 µg/cm<sup>2</sup>, un valor que posteriormente corresponde con los valores obtenidos por elipsometría por Picard e Fang (Metrología 41 (2004) 333–339) según apunta Davidson.

Para el caso de la muestra número 1, definida en la metodología sin limpiar, se podría estimar la espesura mínima, asumiendo que esta camada está compuesta principalmente por carbono C, por lo que la densidad de ésta tendría valores entre 1 g/cm<sup>3</sup> y 2 g/cm<sup>3</sup>. Así una camada de longitud entre 4.5 nm y 6.5 nm sería suficiente para no permitir observar la señal del níquel Ni (esperada a 853 eV). Por lo que estaríamos hablando de una camada compuesta de compuestos orgánicos de alrededor de 1 µg/cm<sup>2</sup>.

El hecho que no se pueda observar el níquel en el espectro se explica por la suciedad en la superficie, el cual traducido a masa, explica el valor antes estimado.

Este valor de compuestos orgánicos es de 1 µg/cm<sup>2</sup>, es más del doble de lo expuesto en los estudios anteriores citados por Davidson, sin embargo concuerda con el proceso, pues los valores de la literatura eran para muestras previamente limpias.

Estos resultados confirman la conclusión que cita Davidson [1] que afirma que ni el vacío, ni los solventes orgánicos remueven por completo los compuestos de carbono, provenientes del medio de trabajo.

Según el análisis de espectroscopía de masa no puede adjudicarse algún efecto de reacción química superficial debida al material FC40. Sin embargo por el análisis gravimétrico se puede inferir que existen algunas diferencias, luego de sumergir el material

en el líquido. Estas diferencias podrían ser una fisiorción del material, ya que existen indicios de diferencias en la afinidad superficial entre el acero y el oro, en el contacto con el alcohol isopropílico. La etapa posterior para poder rechazar o aceptar esta hipótesis será hacer el estudio superficial para el oro sumergido en FC40.

#### 4. CONCLUSIONES

Deben hacerse posteriores mediciones relacionando otro tipo de líquidos de inmersión o de limpieza y diversas condiciones de humedad ambiental y temperatura, para poder relacionar el cambio de masa en función del tiempo, variando estas condiciones.

#### 5. PERSPECTIVAS FUTURAS

La continuación de este trabajo prevé mediciones similares sumergiendo patrones de masa en algunos líquidos de inmersión. Se realizarán los estudios con ayuda de la División de Masa y Densidad del CENAM. Las pruebas serán realizadas en sus instalaciones en Querétaro, México. En este laboratorio se hará un diseño de experimentos en donde se variarán las condiciones de presión y tiempo de exposición, manteniendo constante la temperatura y la humedad, para poder ver el efecto combinado de estas variables en el cambio de masa. Esto es posible debido a que se cuenta con una campana para controlar las condiciones ambientales.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] S. Davidson, *A review of surface contamination and the stability of standard masses*, Metrología 40 (2003), 324 -338.
- [2] M. Kochsiek, *Measurement of Water Adsorption Layers on Metal Surfaces*, Metrología 18, 153-159 (1982).
- [3] Bich W., De Gironimo, Further investigations on cleaning-washing of platinum-iridium kilograms, 16<sup>th</sup> Int. Conf. on Force, Mass and Torque Meas., IMEKO TC3/APMF '98, 14-18 Sept. 1998, Taejon, Korea/. Myung Sai Chung ed., 1998, pp. 192-197.
- [4] R. Schwartz, *Precision Determination of Adsorption Layers on Stainless Steel Mass Standards by Mass comparison and*



- Ellipsometry Part I: Adsorption Isotherms in Air*,  
Metrología 31, 117-128 (1994).
- [5] R. Schwartz, *Precision Determination of Adsorption Layers on Stainless Steel Mass Standards by Mass comparison and Ellipsometry Part II: Sorption in vacuum*,  
Metrología 31, 129-136 (1994).
- [6] M. Pires, *Análise preliminar dos resultados de espectroscopia de elétrons excitados por raios X (XPS) obtidos com amostras de aço inox empregado na fabricação de padrões de massa de alta exatidão*, Relatório Interno, mayo 2010, Inmetro.
- [7] L. Becerra, J Nava, *Incertidumbre en la calibración de pesas por el método ABBA*, CENAM, 2004.
- [9] [www.mgchemicals.com/products/3m-fc40.html](http://www.mgchemicals.com/products/3m-fc40.html),  
acceso 21 de Julio de 2010
- [8] Treybal, Robert; *Operaciones de transferencia de masa*, Editorial McGraW-Hill, Segunda Edición, México (1988), pp 737.