

ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN SUPERFICIAL DE PESAS DE ALTA EXACTITUD. PARTE I. CARACTERIZACIÓN DE LAS PESAS.

Maria T. López M.¹, Luis O. Becerra S.², Ulises I. Bravo S.¹, Amparo L. Luján S.²

¹Instituto Tecnológico de Aguascalientes

Av. A. López Mateos 1801 Ote. Fracc. Bona Gens, C.P 20256, Aguascalientes, Ags.

²Centro Nacional de Metrología

km 4,5 Carretera a los Cués, Mpio. El Marqués, C.P. 76241, Querétaro, México

Tel. (442) 211-0500 email lbecerra@cenam.mx, alujan@cenam.mx

Tel. (449) 910-5002 email: ingmtlm@hotmail.com, ulisesbs@gmail.com

Resumen: La contaminación superficial en pesas de alta exactitud, puede ocasionar cambios en su valor de masa, lo anterior debido a la deposición de sustancias presentes en la atmósfera. El objetivo de este trabajo es medir la deriva de las pesas ocasionada por efecto de los contaminantes, sin embargo, es de suma importancia caracterizar las pesas, en especial su superficie. Las características examinadas comprenden: forma, material, propiedades magnéticas, densidad, volumen, rugosidad, masa y reflectancia espectral. Los resultados de estas mediciones, pruebas y análisis aseguran que los patrones estén en condiciones para ser sometidos a atmósferas con contaminación controlada.

1. INTRODUCCIÓN

La Metrología siendo la ciencia de las mediciones, se encarga de que éstas se efectúen de manera correcta. Esta actividad tiene gran importancia para los gobiernos, las empresas y para la población en general, ayudando a ordenar y facilitar las transacciones comerciales. [1]

El objetivo del proyecto es realizar un estudio del efecto producido sobre la estabilidad de los patrones de masa de acero inoxidable al someterlos a un ambiente contaminado. Así mismo, desarrollar un modelo que describa el cambio de masa (deriva) en función del tipo de contaminantes y el tiempo de exposición. [2]

De acuerdo con la tercera verificación de prototipos nacionales de platino-iridio realizada por el BIPM, la cual concluyó en 1990, se conoce que dependiendo del proceso de manufactura, el acabado superficial y las condiciones ambientales, el incremento reversible de masa (que puede ser eliminado mediante la limpieza) es aproximadamente de 0,5 μg - 3 μg por año, mientras que el incremento irreversible es de 0,1 μg - 1 μg por año. [3]

Considerando que las superficies expuestas para un prototipo de Pt-Ir es de aproximadamente 71,60 cm^2 y para una pesa de botón de acero inoxidable es de aproximadamente 155,142 cm^2 ; tomando en cuenta el incremento máximo combinado de masa (4 μg) y

sabiendo que la superficie de la pesa de acero inoxidable es 2,17 veces mayor respecto a la de Pt-Ir, se puede estimar un incremento de masa aproximado en las pesas botón de 9 μg por año. Debido a que la superficie expuesta de las pesas de acero es mayor, se cree que la adhesión de contaminantes sea mayor en la misma proporción.

Estudios realizados entre 1994 y 2001 por Cumpson y Seah [4] [5]; Ikeda, et. al. [6]; Schwartz y Gläser [7]; Taillade, et. al. [8]; Clarkson y May [9], están enfocados en su mayoría al estudio del cambio en el valor de masa debido a los diversos métodos de limpieza, sin embargo también existen algunos artículos especializados en la contaminación superficial de las pesas. Estos últimos análisis se han practicado en patrones fabricados de Pt-Ir. Los resultados muestran que el principal contaminante es el mercurio, así como los hidrocarburos y óxidos. En el caso de las pesas de acero inoxidable, la variación en su valor de masa está en función de la contaminación provocada por la adsorción y desorción de diversas sustancias presentes en la atmósfera a la que están expuestos los patrones.

Para la presente investigación, la selección de las mezclas de gases contaminantes a los cuales serán sometidas las pesas, estuvo en función de los principales contaminantes de la Ciudad de México. Son 2 mezclas que contienen monóxido de carbono, bióxido de azufre y bióxido de nitrógeno en diferentes composiciones. El criterio

empleado para determinar su composición son los puntos críticos del Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA) considerando los límites máximos permisibles. [10]

Las pesas se fabricaron en el Laboratorio de Tecnología de Fabricación del Centro Nacional de Metrología (CENAM), y como primera parte del proyecto es necesario analizar las características de los patrones para conocer los requerimientos técnicos y metroológicos que poseen. Con ello determinar la clase de exactitud de las pesas y definir si son de utilidad para la realización de este trabajo (E1). Una vez determinadas las condiciones iniciales de las pesas podrá iniciarse el procedimiento de contaminación.

La importancia de desarrollar este proyecto radica en la necesidad de conocer esa deriva y establecer periodos de calibración específicos, debido a los elevados costos de re-calibración y a que en México no se tiene registro de estudios semejantes en metrología de masa.

Es necesario que los patrones, al ser usados como referencia para la calibración de pesas de menor clase de exactitud e instrumentos para pesar, estén bien caracterizados y calibrados; por lo que su valor de masa debe conservarse y éste a su vez depende en gran medida del ambiente al que están expuestas las pesas.

2. DETERMINACIÓN DE CARACTERÍSTICAS Y MÉTODOS DE EVALUACIÓN

Los 12 patrones de masa, fabricados en el CENAM, son de valor nominal de 1 kg en acero inoxidable de la serie 304, el cual es comúnmente utilizado en la fabricación de este tipo de patrones. Esta serie, por su aleación, provee una buena estabilidad a los patrones debido a su gran resistencia contra la corrosión y a su carácter austenítico (no magnético). [11]

Los criterios para las dimensiones, forma, material, densidad, volumen, propiedades magnéticas, rugosidad, masa, incertidumbre permitida y error máximo tolerado, están establecidos en la recomendación internacional OIML R 111-1 (2004) para las diferentes clases de exactitud. [12]

Las evaluaciones y criterios utilizados para la elaboración de este análisis están en función de dicha recomendación para las pesas clase E1 de 1 kg. Éstas tienen requerimientos técnicos y de error

máximo tolerado más estricto, por lo que ofrecen mayor exactitud y presentan valores permitidos de incertidumbre menores para las mediciones de masa.

Con la finalidad de complementar el análisis, se determinó la reflectancia espectral antes de iniciar la exposición de los patrones a los contaminantes. La reflectancia es la relación de la radiación reflejada entre el haz incidente a ciertas condiciones [13], y espectral porque se evalúa dentro de la región del espectro electromagnético. Se espera que la cantidad de luz reflejada disminuya a causa de la adhesión de los contaminantes a la superficie, lo que confirmaría la presencia de contaminación en las pesas.

2.1. Características evaluadas y límites permisibles.

Las dimensiones consideradas son los 3 diámetros que conforman el cuerpo de la pesa, como puede observarse en la Figura 1. Los valores establecidos en la norma son 48 mm, 43 mm y 27 mm para D1, D2 y D3 respectivamente. [12] [14]

La construcción de un patrón clase E1 debe ser de una sola pieza sin cavidad de ajuste y con un botón o asa de sujeción para su manipulación.

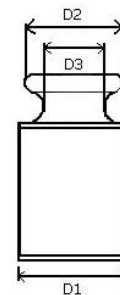


Fig. 1 Diagrama de las dimensiones evaluadas.

La densidad está estrechamente relacionada al material con el que las pesas son construidas. Para las pesas de 1 kg clase E1, la densidad del material debe estar dentro del intervalo de $7\,934\text{ kg m}^{-3}$ a $8\,067\text{ kg m}^{-3}$. El cálculo de esta propiedad se realiza de manera indirecta puesto que primero se mide el volumen mediante el método de pesada hidrostática.

Las propiedades magnéticas: magnetismo y susceptibilidad magnética, son de suma importancia. Si estos parámetros llegan a encontrarse fuera de lo establecido en la

recomendación, pueden generarse problemas de estabilidad en la indicación de los comparadores por su principio de funcionamiento, viéndose afectado con ello las calibraciones de masa y volumen. La recomendación internacional R 111-1 establece como valores máximos para las pesas clase E1 de 1 kg: 0,02 (adimensional) de susceptibilidad magnética y 2,5 μT de magnetismo permanente.

La calidad superficial de las pesas queda definida por el valor de rugosidad, por lo que el acabado superficial debe ser de excelente calidad. La estabilidad en masa de los patrones depende en gran parte de este parámetro, así una superficie lisa es más estable que una superficie rugosa. Con el uso y manejo, las pesas pueden sufrir algún rasguño que produzca un cambio en el valor de masa. Además, en estas cavidades es posible el alojamiento de polvo y suciedad. Por lo que es importante cuantificar la rugosidad. La R 111-1 refiere que para el parámetro R_z y pesas clase E1, no debe excederse 0,5 μm .

Mencionando los requerimientos metrológicos, el error máximo tolerado (EMT) es un parámetro que viene a limitar el valor permitido de incertidumbre para la calibración de masa y del dato mismo de masa en la desviación máxima permitida de acuerdo con el valor nominal. El valor permitido de error máximo tolerado (δm) para pesas E1 de 1 kg es de $\pm 0,5$ mg. La incertidumbre expandida de las mediciones, considerando un factor de cobertura $k = 2$, debe ser menor o igual a $1/3 \delta m$.

Una característica que no está considerada en la recomendación internacional, pero que es considerada como parte inicial del experimento, es la reflectancia espectral. Al hacer incidir un haz de luz sobre la superficie de los patrones de masa y cuantificar la luz reflejada, se pueden identificar cambios en la superficie originados por la adsorción de contaminantes en su superficie. Por lo tanto, esta característica se cuantifica antes de iniciar los experimentos y al finalizar los mismos.

La última propiedad estimada es el valor de masa y masa convencional. Con ésta calibración se culmina la caracterización de las pesas para dar inicio con la exposición de los patrones de masa a contaminantes en atmósferas controladas.

2.2. Métodos de Evaluación.

Dimensiones y forma.

Estas propiedades son atribuidas al proceso de fabricación. Las dimensiones se cuantifican de forma física y directa mediante un calibrador vernier digital. Para esta característica no se evalúa incertidumbre.

Densidad y Volumen.

Como ya se mencionó, la densidad es un cálculo indirecto una vez obtenido el volumen de la pieza. El método empleado para la estimación del volumen es el de pesada hidrostática utilizando agua como patrón de densidad. Se efectúan pesadas de las muestras en el aire y en el agua; tomando en cuenta las condiciones ambientales se realizan las correcciones por empuje del aire. Los cálculos tanto del volumen como de las incertidumbres pueden consultarse en la recomendación internacional R 111-1.

Propiedades Magnéticas.

El método se conoce como “método del susceptómetro”. Consiste en medir la fuerza, de atracción o repulsión, entre un imán permanente colocado a una distancia de 50 mm sobre el plato receptor, y la muestra colocada a una distancia mayor o igual a 70 mm. El patrón de comparación es una pieza de alacrita, ésta es una aleación metálica cuya estructura presenta un magnetismo homogéneo y conocido.

Rugosidad.

Para determinar la rugosidad se utiliza un perfilómetro (Form Talysurf Series 2), con palpador de diamante y diámetro de la punta de 2,0 μm , y se compara contra la escala del instrumento. Se mide el botón y el cuerpo de la pesa, considerándose 9 y 12 mediciones respectivamente. [15]

Reflectancia Espectral.

Esta característica se mide en un espectrofotómetro UV-visible-infrarrojo cercano, con esfera de integración de geometría $3^\circ/\text{T}$ (medición casi en la normal) recubierta con un material difusor altamente reflejante. Las mediciones determinan la reflectancia total y son realizadas en un alcance de longitud de onda desde 190 nm hasta 2 700 nm. Se tomará como referencia de comparación el área del espectro visible que tiene una longitud de onda de 380 nm a 750 nm, eligiéndose como punto fijo el de 555 nm.

Masa.

Esta calibración permitirá conocer el valor de masa y será éste el valor de referencia para detectar la deriva. El método utilizado es el de inter-comparación con doble sustitución, comúnmente conocido como método ABBA. [16] La metodología de calibración así como los cálculos y validación estadística para la obtención del valor de masa están establecidos tanto en los procedimientos técnicos de la institución como en la R 111-1 (2004). [12] [17]

3. RESULTADOS

Todos los valores presentados en esta sección son los promedios de las 12 muestras evaluadas. Así mismo serán mostrados los valores máximos y mínimos para algunas de las características.

Dimensiones, Forma y Material.

En la Tabla 1 se muestran las dimensiones de los diámetros del botón, cuello y cuerpo del patrón que deben cumplir las pesas E1, el valor promedio de los 12 patrones y la desviación que tienen.

Tabla 1. Dimensiones de los Patrones.

	R 111 (mm)	Muestras (mm)	Diferencia (%)
D1	48	48,122	1,003
D2	43	42,789	-0,995
D3	27	27,261	1,010

En la Figura 2 se presentan los 12 patrones de acero inoxidable que serán usados en este trabajo.



Fig. 2 Patrones de acero inoxidable con valor nominal de 1 kg

Densidad y Volumen.

En la Tabla 2 se muestran los resultados para el volumen y la densidad. De acuerdo con los datos de densidad obtenidos, las pesas se clasifican como

E2. El volumen promedio es adecuado para la forma de las pesas.

Los valores de volumen se calcularon con un valor de incertidumbre de $\pm 0,010 \text{ cm}^3$, mientras que para el cálculo de la densidad, la incertidumbre promedio es de $\pm 0,001 2$, ambos datos tienen un factor de cobertura $k = 2$.

Tabla 2. Resultados de volumen y densidad

	Densidad (g/cm ³)	Volumen (cm ³)
Promedio	7,901 884	126,553
Valor Mínimo	7,900 142	126,286
Valor Máximo	7,918 787	126,582

Propiedades Magnéticas.

Los resultados de la susceptibilidad magnética y magnetismo permanente se muestran en la Tabla 3, en promedio éstos presentan una diferencia con respecto a lo establecido en las recomendaciones. A consecuencia de esta diferencia fue necesario realizar pruebas con los comparadores, esto para determinar que las mediciones fuesen correctas y que, a pesar del valor de susceptibilidad magnética y magnetismo permanente, no se generaran lecturas erróneas por interacción de los campos magnéticos.

Tabla 3. Resultados de Propiedades Magnéticas.

	Susceptibilidad Magnética	Magnetismo μT
Promedio	0,435	18,125
Valor Mínimo	0,164	3,623
Valor Máximo	0,524	45,238

La incertidumbre de estas mediciones está entre el 10 y 20 % del valor, aún y cuando es elevada, el método del susceptómetro resulta confiable. De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 3, las pesas caen en promedio dentro de la clase de exactitud F_2 .

Rugosidad.

El pulido final y calidad superficial de las pesas a simple vista es excelente, gracias a su acabado tipo espejo. En la Tabla 4 se presentan los resultados promedio de esta propiedad y puede observarse que tanto la rugosidad del botón como del cuerpo de las pesas están por debajo del valor establecido en dicha recomendación. Estos valores se obtuvieron

con incertidumbres de 0,01 μm a 0,05 μm , con desviaciones estándar mínimas.

Tabla 4. Resultados de rugosidad.

	Rz (μm) Botón	Rz (μm) Cuerpo
Promedio	0,10	0,22
Valor Mínimo	0,06	0,16
Valor Máximo	0,23	0,34

Reflectancia Espectral.

En la Figura 3 serán mostrados los valores obtenidos del porcentaje de reflectancia de cada muestra en el espectro visible, mientras que en la Tabla 5 se presentan los promedios obtenidos para esta característica de las pesas. Estas mediciones se realizaron con incertidumbres menores al 1%, con $k = 2$. La variación debida al posicionamiento de las muestras es del orden de 0,2%.

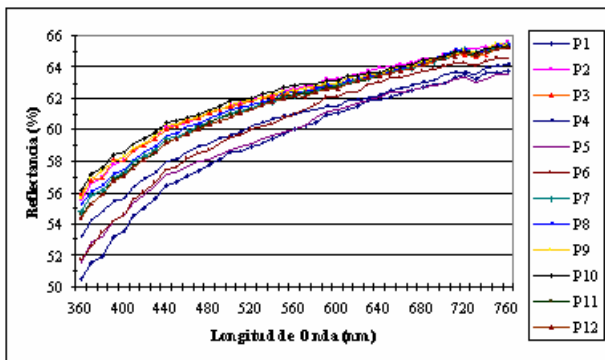


Fig. 3 Valores de reflectancia promedio.

Tabla 5. Valores promedio de reflectancia en el intervalo de 550 a 560 nm.

	Longitud de onda (nm)				
	550	552	555	558	560
Reflectancia (%)	61,66	61,68	61,66	61,76	61,79

Masa y Masa Convencional.

Posterior de las pruebas realizadas a los comparadores para determinar que las mediciones de masa fueran correctas, la calibración de masa se realizó de la manera convencional. Se obtuvo un valor de incertidumbre por debajo de $1/3 \delta\text{m}$ y con desviaciones estándar aceptables. Los resultados están en la Tabla 6 y fueron validados mediante las pruebas estadísticas t y F . [17]

Tabla 6. Resultados de masa, con incertidumbre de $\pm 0,019 \text{ mg}$ y $k=2$.

	Masa (mg)
Promedio	1 000 006,781
Valor Mínimo	999 982,605
Valor Máximo	1 000 040,021

Los valores de masa convencional (verse Tabla 7) se calcularon para comparar con la tabla del EMT, los valores caen fuera de lo establecido para la clase E1.

Tabla 7. Valores Masa convencional

	Masa Convencional (mg)
Promedio	1 000 006,219
Valor Mínimo	999 983,454
Valor Máximo	1 000 038,13

4. CONCLUSIONES

La caracterización de las pesas se logró satisfactoriamente. De las características que se analizaron, la susceptibilidad magnética, magnetismo, densidad y masa, exceden los valores máximos establecidos en la OIML R 111-1 (2004) para pesas de clase E1, sin embargo, las características ya mencionadas no afectan a la realización de este proyecto.

Las propiedades magnéticas aún cuando exceden los valores establecidos por la R 111-1 para la clase E₁, no representan riesgos al proyecto. Esto debido a que con las pruebas realizadas previas y durante la calibración de masa se obtuvieron valores adecuados de desviación estándar para la incertidumbre requerida. Con lo anterior se asegura que no existe interacción entre los campos magnéticos de las pesas y el funcionamiento de la balanza.

El error de masa excede al EMT, no obstante, estas pesas resultan útiles para el estudio, ya que los valores de incertidumbre obtenidos en la determinación de masa permiten detectar la deriva.

Los resultados de rugosidad demuestran una calidad superficial clase E1, lo que representa que la superficie tiene menor capacidad de alojar partículas de polvo o contaminantes.

Para efectos de la realización del proyecto, se consideraron como factores determinantes, la rugosidad y las incertidumbres obtenidas en las mediciones de masa.

La reflectancia espectral así como la masa serán los parámetros básicos para identificar y medir la deriva de las pesas y con ello establecer el efecto de la contaminación superficial sobre las pesas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Tecnología de Fabricación, al Laboratorio de Óptica de materiales de la División de Óptica y Radiometría; y a la División de Dimensional del CENAM por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Marbán R. M., Pellicer, C. J. A., *Metrología para no-metrólogos*, Producción y Servicios Incorporados S.A., Guatemala, 2001.
- [2] Pezet, S. F., Mendoza, I. J., *Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología*, CENAM, México, 1997.
- [3] Kochsiek, M, Gläser, M., *Comprehensive Mass Metrology*, Wiley-VCH, Alemania, 2000.
- [4] Cumpson, P. J., Seah, M. P., *Stability of Reference Mass I: Evidence for Possible Variations in the Mass of Reference Kilogram Arising from Mercury Contamination*, *Metrología*, 31, 1994, 21-26.
- [5] Cumpson, P. J., Seah, M. P., *Stability of Reference Mass IV: Growth of carbonaceous contamination on platinum-iridium alloy surfaces, and cleaning by UV/ozone treatment*, *Metrología*, 33, 1996, 507-532.
- [6] Ikeda, S., *Surface Analytical Study of Clearing Effects and the Progress of Contamination on Prototypes of the Kilogram*, *Metrología*, 30, 1993, 133-144.
- [7] Schwartz, R., Gläser, M., *Procedures for cleaning stainless steel weights, investigated by mass comparison and ellipsometry*, IOP Publishig Ltd Cumpson, 0957-0233, 1994, 1429-1435.
- [8] Taillade, F., *The mirage effect to investigate the adsorption of organic molecules on the surface of mass Standards*, *Metrología*, 38, 2001, 107-114.
- [9] Clarkson, M. T., May, B. J., *An investigation of methods for clearing stainless-steel weights*, *Metrología*, 38, 2001, 161-171.
- [10] Sistema Integral de Información Ambiental, *Valle de México – Calidad del aire*, <http://www.sima.com.mx>, Agosto 2006.
- [11] Perry, R. H., et al., *Manual del ingeniero químico (6ª. Ed.)*, Mc Graw Hill, México, 1992.
- [12] International Organization Of Legal Metrology, *R 111-1 Weights of classes E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₁₋₂, M₂, M₂₋₃ and M₃*, OIML, Francia, 2004.
- [13] Comisión Internacional de Iluminación, *Vocabulario Internacional de Iluminación CIE 17.4*, CIE, Suiza, 1987.
- [14] NMX-Z-055-1996, *Metrología - Vocabulario de Términos Fundamentales y Generales*, Diario Oficial de la Federación, México, 1996.
- [15] Colín, C., *Calibración de patrones de rugosidad*, Procedimiento Técnico 740-AC-P.150, CENAM, México, 2005.
- [16] Nava, M. J., *Calibración de pesas por Intercomparación utilizando el método de sustitución doble*, Procedimiento Técnico 730-AC-P.159, CENAM, México, 2001.
- [17] Becerra, S. L., *Control estadístico en las calibraciones de masa y densidad*, Procedimiento Técnico 730-AC-P.176, CENAM, México, 2002.