

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 320 513**

21 Número de solicitud: 200700480

51 Int. Cl.:
G01N 7/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **23.02.2007**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **22.05.2009**

Fecha de la concesión: **15.02.2010**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **25.02.2010**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
25.02.2010

73 Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Román García, Elisa Leonor;
Segovia Trigo, José Luis de;
Nevshupa, Román;
Konovalov, Pavel y
Menshikov, Iliia**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para determinar el contenido de gases y volátiles en materiales sólidos o recubrimientos de superficie.**

57 Resumen:

Procedimiento y dispositivo para determinar el contenido de gases y volátiles en materiales sólidos o recubrimientos de superficie.

La presente invención describe un procedimiento y un dispositivo para determinar la cantidad de gases y volátiles contenido en materiales sólidos y en recubrimientos de superficies, por ejemplo hidrógeno, utilizando un dispositivo mecánico en vacío. El procedimiento consiste en medir la cantidad de gases liberados en una cámara de vacío mediante una acción mecánica como el deslizamiento, rodadura o indentación, preferentemente con un buril o punzón sobre la superficie del material. Este procedimiento se puede utilizar como control de calidad de materiales sólidos tales como metales, aleaciones metálicas, cerámicas, elastómeros y plásticos, que son utilizados en industrias de transporte de petróleo o gas natural, siderurgia, en transporte férreo, industria química, sector aeroespacial, energía nuclear, así como en las grandes instalaciones de haces de partículas.

ES 2 320 513 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para determinar el contenido de gases y volátiles en materiales sólidos o recubrimientos de superficie.

Sector de la técnica

El objeto de la invención se emplea en la determinación del contenido de gases y volátiles en materiales sólidos: metales, aleaciones metálicas, cerámicas, elastómeros, plásticos y cualquier otro material, incluyendo estos materiales en forma de recubrimiento; y es de aplicación en industrias de transporte de petróleo o gas natural, siderurgia, en transporte férreo, industria química, sector aeroespacial, energía nuclear, así como en las grandes instalaciones de haces de partículas.

Estado de la técnica

Los gases disueltos y/u ocluidos en el volumen de materiales influyen en las propiedades mecánicas, tribológicas, eléctricas, ópticas, etc. de estos materiales, por lo cual la determinación de la cantidad y naturaleza de los gases contenidos en los materiales es de gran interés. El hidrógeno es uno de los gases cuya presencia en materiales metálicos estructurales es generalmente indeseable debido al deterioro, la disminución de la resistencia mecánica, y el aumento de velocidad de desgaste de estos materiales. El contenido de hidrógeno en los materiales metálicos aumenta cuando el material está en contacto con electrolitos, aguas saladas, productos químicos ácidos y básicos, hidrocarburos, etc., a temperatura ambiente o elevada. Por lo tanto, el efecto negativo de contenido de hidrógeno en materiales metálicos estructurales es de importancia en industrias de transporte de petróleo o gas natural, siderurgia, en transporte férreo, industria química, etc. También el contenido de hidrógeno de los materiales que forman partes de los grandes aceleradores de partículas, naves espaciales, reactores termonucleares, etc. se ve afectado por la interacción de los haces de partículas de alta energía, especialmente de protones y del viento solar, con los materiales. Por lo tanto, es interesante tener un método para determinar el contenido de hidrógeno en los materiales en el sector aeroespacial, de la energía nuclear, así como en las grandes instalaciones de haces de partículas, etc.

Por otro lado, existe una demanda de desarrollo de materiales con alta capacidad para almacenamiento de hidrógeno. Estos materiales incluyen metales, cerámicas y sus compuestos, materiales a base de carbono y polímeros. En este sector de la industria también existe la necesidad de determinar el contenido de hidrógeno y de otros gases en el volumen del material.

Actualmente, el método más utilizado para la determinación absoluta de gases en materiales sólidos es el análisis de los gases que se desprenden del material por calentamiento térmico del mismo [H.M. Pollock, A. Hammiche, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001), p. R23-R53]. En el caso de materiales metálicos incluso se funde el material y se determina la diferencia de la masa de la muestra antes y después de fundir. Durante la fusión los gases liberados pueden ser recogidos y su composición determinada mediante algunos de los métodos actualmente existentes: espectrometría de masas, cromatografía de gases, espectroscopia de infrarrojo u otras [I. Lavagnini, F. Magno, R. Seraglia, P. Traldi, Quantitative Applications of Mass-Spectrometry, John Wiley and sons, Ltd., Chichester, England, 2006; E. de Hoffmann, V. Stroobant, Mass-Spectrometry: Principles and Applications, 2nd edition, John Wiley and sons, Ltd., Chichester, England, 2002; J.P. Novak, Quantitative Analysis by Gas Chromatography, (Marcel Dekker Inc., New York, 1988; T. J. Lever, D. M. Price, S. B. Warrington, in Proceedings of the Twenty-Eight Conference of the North American Thermal Analysis Society, October 4-6, 2000, Savannah, Georgia; S. Materazzi, R. Curini, Applied Spectroscopy Reviews, V. 36, No.1, 2001, pp. 1-9]. Cuando se trata de materiales no metálicos, es necesario someterlos a una preparación previa. Esta preparación consiste en exponer una cantidad determinada del material, generalmente 250 mg, a una atmósfera normalizada con un 50% de humedad y una temperatura de 25°C, durante 24 horas. Seguidamente se introduce en un dispositivo que la aísla del medio ambiente y permite calentarla a una temperatura determinada. Los gases liberados escapan a través de un orificio y pueden condensarse en una placa limpia de aluminio [R.F. Bunshah, Vacuum Metallurgy (Reinold Publishing Co., New York, 1958), 472 p]. La pérdida de masa de la muestra, determinada por diferencia entre su masa antes y después de calentar indica la masa de gas liberado. Esta masa dividida por la masa del material proporciona la concentración absoluta del contenido de gas. Este procedimiento, además de ser destructivo requiere tiempos largos de medida. También es necesario llevar las muestras al laboratorio donde se realiza el análisis.

Existen otras técnicas de análisis de materiales basadas en incidencia de electrones, rayos X, haces de iones y haces de neutrones. Entre ellas las más difundidas son: La espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA) también llamada espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la espectroscopia de electrones o fotoelectrones Auger. Ambas son técnicas de análisis capaces de detectar la presencia de cualquier elemento con número atómico $Z > 2$, cuya concentración sea superior al 0.1% atómico [Surface Analysis - The Principal Techniques, ed. J.C. Vickerman (John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, England, 1997)]. Con esta limitación, el hidrógeno no puede ser detectado en los materiales con estas técnicas.

Asimismo, el contenido de gases en los materiales puede analizarse por medio de espectroscopias vibracionales, basadas en la absorción o emisión de radiación por las moléculas y átomos del material. Aunque existen muchos tipos de espectroscopias vibracionales, las más utilizadas se agrupan en tres categorías: espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN); espectroscopia de infrarrojo, o de ultravioleta. También se aplican la espectroscopia de

perdidas de energía de electrones (EELS) [F. Yubero, V.J. Rico, J.P. Espinos, J. Cetrino, A.R. Gonzalez-Elife, Appl. Phys. Lett. 87 (2005), p. 84101-84103], y la dispersión inelástica de neutrones (INS). Estas técnicas en general no requieren sistemas de ultra alto vacío. Todas ellas permiten estudiar en condiciones particulares el contenido de gases en la superficie del material. Sin embargo, la determinación del contenido de gases en volumen está limitada a que los materiales sean transparentes a la radiación incidente [Surface Analysis - The Principal Techniques, ed. J.C. Vickerman (John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, England, 1997; F. Yubero, V.J. Rico, J.P. Espinos, J. Cetrino, A.R. Gonzalez-Elife, Appl. Phys. Lett. 87 (2005), p. 84101-84103]. Dentro de estas técnicas se incluye la espectroscopia de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOS).

Las técnicas que se mencionan a continuación permiten detectar todos los elementos incluyendo el hidrógeno. En la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), un haz de iones primarios, con energía entre 1-20 keV, incide sobre la muestra que se desea analizar. Como consecuencia de este impacto se produce la emisión de iones secundarios de la superficie de la muestra, que proporciona información acerca de la composición molecular, isotópica y elemental de las capas atómicas más superficiales. Se trata de una técnica destructiva por pulverización del material [Surface Analysis - The Principal Techniques, ed. J.C. Vickerman, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, England, 1997]. Con esta técnica el límite de detección es menor que 0.1 ppm. En el análisis mediante haces de iones, IBA (Ion Beam Analysis), se incluyen todos los métodos que se basan en la interacción, tanto a nivel nuclear como atómico, de un haz de partículas cargadas con un material bombardeado. Los haces de iones acelerados con energías del orden de algunos MeV son la base de las técnicas de análisis IBA. Entre ellas destaca la técnica denominada RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) o retrodispersión Rutherford, basada en la detección de los proyectiles al ser retrodispersados por los núcleos del material analizado, y la técnica de ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) o análisis mediante la detección de partículas dispersadas elásticamente, en la que se detectan las especies que vienen de la superficie del blanco bombardeado [Surface Analysis - The Principal Techniques, ed. J.C. Vickerman, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, England, 1997]. Aunque el límite de detección depende del sistema estudiado, como referencia general se estima que sea del orden de 10^{12} at/cm² para elementos de número atómico alto. Otra técnica es el análisis de reacciones nucleares (NRA) utilizando la reacción nuclear $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ [W.A. Lanford, H.P. Trautvetter, J.F. Ziegler and J. Keller, Nucl. Instr. and Meth. 149 (1) (1976), p. 566].

En líneas generales, las desventajas que presentan las técnicas y métodos antes mencionados son la complejidad del dispositivo de medida o la necesidad de requerir grandes instalaciones de ultra alto vacío con campos eléctricos y magnéticos de alta potencia. Otra desventaja no menos importante es su alto coste y dificultad de mantenimiento.

Entre las patentes encontradas, la más parecida al objeto de la presente invención es la patente US 4891966 del 9 de enero de 1990, "Proceso y aparato para la medida de residuales volátiles". En esta patente unas cuchillas circulares que giran a alta velocidad encerradas en un dispositivo cerrado cortan el material sólido, que contiene el gas no enlazado químicamente o volátil y que es liberado en forma de gas. Las desventajas de esta patente son la dificultad de aplicarse a los materiales duros, su alto consumo de material y de energía, su baja sensibilidad y la imposibilidad de ejecutar un análisis de distribución espacial de los gases.

Descripción de la invención

Descripción breve

Un objeto de la presente invención lo constituye el procedimiento para determinar la cantidad de gases y volátiles contenido en materiales sólidos y en recubrimientos de superficies, en adelante procedimiento de la invención, que comprende las siguientes etapas:

a) introducción de la muestra del material o recubrimiento de superficie sólido de la que se va a determinar su contenido de gases o volátiles, de aquí en adelante la muestra, en un sistema de vacío, donde la presión residual es inferior a la atmosférica, momento en el cual se evacua el sistema hasta la presión de equilibrio,

b) ejercer sobre la muestra una acción mecánica cuyo efecto físico puede ser determinado o prefijado, mediante un instrumento, generalmente de mayor dureza que el material de la muestra que ejerce una fuerza normal y/o tangencial sobre la misma,

c) determinación del incremento de la presión de los gases y volátiles liberados durante la etapa b) en el sistema de vacío mediante un manómetro de presión total; y/o determinación de las presiones parciales de los distintos gases o volátiles liberados mediante un dispositivo, por ejemplo, un espectrómetro de masas o cromatógrafo de gases; y/o determinación de la cantidad de gases liberados,

d) determinación, durante o después de finalizada la acción mecánica, de las dimensiones de la marca o señal y del volumen de material dañado producido en la muestra por la acción mecánica, y

e) determinación de la cantidad de gas absoluta contenida en el material a partir de la cantidad de gas liberado por la acción mecánica y el volumen de material dañado por la misma y el coeficiente de proporcionalidad k, determinado mediante la calibración con muestras estándar y en función de la tasa de evacuación y del volumen del sistema de vacío.

ES 2 320 513 B1

Otro objeto de la invención lo constituye un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de la invención, en adelante dispositivo de la invención, que comprende los siguientes componentes (Figuras 4 y 5):

- i) una cámara de vacío (1) que a través de una brida (3) se comunica con el equipo de bombeo, que puede ser cualquiera de los convencionalmente utilizados, aunque es preferible el que utiliza bombas turbomoleculares,
- ii) una brida (5) en dicha cámara de vacío donde se instala el soporte de la muestra a analizar (30) que permite desplazar la muestra (10) en las direcciones "x" y "z" para poder enfrentar distintas regiones de la muestra a un punzón o buril (21),
- iii) un manipulador (32) controlado servomecánicamente mediante los servomotores (33 y 35), que permite el movimiento de la muestra a analizar en las direcciones "x" y "z", y controlados a su vez mediante un controlador (61),
- iv) un soporte (20) instalado en una brida (4) que contiene el buril o punzón (21) fijado al soporte (22) donde el buril o punzón puede efectuar movimientos alternativos longitudinales sobre la muestra (10) de frecuencia y velocidad controladas utilizando el servomecanismo (25) con un controlador (60), y donde también se controla tanto la fuerza normal como la tangencial ejercidas sobre la muestra por el punzón o buril utilizando el sensor de fuerza (23), y donde el buril o punzón es de un material de mayor dureza que el material de la muestra,
- v) un aparato para determinar el aumento de presión en el sistema de vacío y/o, al menos, otro para determinar las presiones parciales de los gases o volátiles liberados durante la acción mecánica, por ejemplo, un manómetro de vacío (40) y el espectrómetro de masas (50) o un cromatógrafo de gases,
- vi) un perfilómetro y/o un microscopio óptico para determinar el volumen de material dañado por la acción mecánica, y
- vii) un ordenador (70) que adquiere y procesa las señales con los datos obtenidos anteriormente mediante una tarjeta de adquisición de datos y mediante el software adecuado, desarrollado de acuerdo al procedimiento de la invención.

Finalmente, otro objeto de la presente invención lo constituye el uso del procedimiento y dispositivo de la invención, en adelante uso de la invención, para la determinación de la cantidad de gases y volátiles contenidos en materiales sólidos y en recubrimientos de superficies.

Descripción detallada

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible la medida del contenido de gases y volátiles en materiales sólidos y en recubrimientos de superficie mediante un procedimiento ejecutado con un dispositivo mecánico en alto vacío. El procedimiento de la invención para determinar el contenido de gases y volátiles en materiales sólidos y en recubrimientos de superficie, consiste en medir la cantidad de gases liberados en una cámara de vacío mediante una acción mecánica como el deslizamiento, rodadura o indentación, preferentemente con un buril o punzón sobre la superficie del material.

Más concretamente, el material o recubrimiento de superficie del que se va a determinar su contenido de gases o volátiles es introducido en un sistema de vacío, donde la presión residual sea inferior a la atmosférica, y sometido a deslizamiento, rodadura o indentación mediante un buril o punzón de un material determinado, generalmente de mayor dureza que el material de la muestra. La fuerza normal que ejerce el buril o punzón sobre el material es controlada y de valor prefijado. En el caso de utilizarse deslizamiento o rodadura, la duración del tiempo del movimiento y desplazamiento sobre la muestra pueden ser prefijados. En el caso de indentación, la profundidad de penetración también puede ser controlada.

Como consecuencia de esta acción mecánica, los gases y los vapores de componentes volátiles del material son liberados lo que produce un aumento de presión en el sistema de vacío que se mide mediante un manómetro de presión total y/o un dispositivo que permite determinar las presiones parciales de los gases o volátiles liberados; ejemplos de dispositivos se pueden utilizar son el espectrómetro de masas o el cromatógrafo de gases. Para llevar a cabo el procedimiento de la invención los inventores han desarrollado un dispositivo expresamente diseñado para la ejecución de las etapas del mismo.

Por tanto, un objeto de la presente invención lo constituye el procedimiento para determinar la cantidad de gases y volátiles contenido en materiales sólidos y en recubrimientos de superficies, en adelante procedimiento de la invención, que comprende las siguientes etapas:

- a) introducción de la muestra en un sistema de vacío, donde la presión residual es inferior a la atmosférica, momento en el cual se evacua el sistema hasta la presión de equilibrio,
- b) ejercer sobre la muestra una acción mecánica cuyo efecto físico puede ser determinado o prefijado, mediante un instrumento, generalmente de mayor dureza que el material de la muestra que ejerce una fuerza normal y/o tangencial sobre la misma,

ES 2 320 513 B1

c) determinación del incremento de la presión de los gases y volátiles liberados durante la etapa b) en el sistema de vacío mediante un manómetro de presión total; y/o determinación de las presiones parciales de los distintos gases o volátiles liberados mediante un dispositivo, por ejemplo, un espectrómetro de masas o cromatógrafo de gases; y/o determinación de la cantidad de gases liberados,

5

d) determinación, durante o después de finalizada la acción mecánica, de las dimensiones de la marca o señal y del volumen de material dañado producido en la muestra por la acción mecánica, y

e) determinación de la cantidad de gas absoluta contenida en el material a partir de la cantidad de gas liberado por la acción mecánica y el volumen de material dañado por la misma y el coeficiente de proporcionalidad k , determinado mediante la calibración con muestras estándar y en función de la tasa de evacuación y del volumen del sistema de vacío.

15 Tal como se utiliza en la presente invención el término “material sólido”, se refiere a un metal, una aleación metálica, una cerámica, un elastómero, un plástico y cualquier otro material sólido incluyendo estos materiales en forma de recubrimiento. Tal como se utiliza en la presente invención el término “volumen de material dañado” se refiere a un volumen de material desgastado, desplazado, deformado o fracturado debido a la acción mecánica.

20 La acción mecánica sobre el material se ha de realizar en condiciones definidas o prefijadas, de manera que el volumen de material dañado por esta acción en un tiempo también definido sea ponderable. La acción mecánica que se lleva a cabo de forma determinada o prefijada sobre el material de b) puede ser de los tipos siguientes, a título ilustrativo y sin que límite el alcance de la invención: deslizamiento, rodadura e indentación; y puede ser producida mediante un instrumento, por ejemplo, un buril o punzón de material determinado, generalmente de mayor dureza que el material de la muestra a analizar.

25

Así, un objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la acción mecánica de b) pertenece al siguiente grupo: deslizamiento, rodadura e indentación.

30 Otro objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la determinación de c) de la presión total se realiza mediante un manómetro de presión total y/o la determinación de las presiones parciales de los distintos gases o volátiles liberados se realiza mediante un aparato perteneciente al siguiente grupo: espectrómetro de masas, cromatógrafo de gases y espectrómetro de infrarrojo.

35 Otro objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la determinación de d) se lleva a cabo mediante:

- en el caso de utilizarse deslizamiento o rodadura, la determinación de la duración del tiempo del movimiento y desplazamiento sobre la muestra, la longitud y área de sección, o

40

- en el caso de indentación, la determinación de la longitud, anchura o diámetro de la marca o señal en la superficie de la muestra y el área de sección y la profundidad de penetración.

45 La determinación de la cantidad de gas liberado de e) se lleva a cabo en función de la tasa de evacuación y del volumen del sistema de vacío, de tal forma que el aumento de presión en el sistema de vacío se mide mediante un manómetro de presión total, mientras que las presiones parciales de los gases o volátiles liberados se pueden medir mediante un dispositivo perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: espectrómetro de masas, cromatógrafo de gases y espectrómetro de infrarrojo [I. Lavagnini, F. Magno, R. Seraglia, P. Traldi, Quantitative Applications of Mass-Spectrometry, John Wiley and sons, Ltd., Chichester, England, 2006; E. de Hoffmann, V. Stroobant, Mass-Spectrometry: Principles and Applications, 2nd edition, John Wiley and sons, Ltd., Chichester, England, 2002; J.P. Novak, Quantitative Analysis by Gas Chromatography, Marcel Dekker Inc., New York, 1988; T. J. Lever, D. M. Price, S. B. Warrington, in Proceedings of the Twenty-Eight Conference of the North American Thermal Analysis Society, October 4-6, 2000, Savannah, Georgia; S Materazzi, R. Curini, Applied Spectroscopy Reviews, V. 36, No.1, 2001, pp. 1-9].

55

La acción mecánica del dispositivo se puede controlar de distintas formas, por ejemplo mediante un servomotor (33). Posteriormente se determina el volumen de material dañado por la acción mecánica necesario para determinar el contenido de gases y volátiles en el material de la muestra. La cantidad de gases emitidos se determina a partir del balance de masas de gases. De forma general, el balance de masas de gases durante un proceso de desorción viene dado por:

60

65

$$\frac{d(p(t) - p_0)}{dt} V = q_d(t) - q_p(p, t) - q_{ra}(p, t), \quad (1)$$

ES 2 320 513 B1

Donde

V es el volumen de la cámara de vacío

5 q_p es la tasa de evacuación del sistema,

q_d es la tasa de desorción,

10 q_{ra} es la tasa de reabsorción,

p y p_0 son la presión a tiempo t y la presión residual, respectivamente, en la cámara de vacío.

15 Si el aumento de presión y el tiempo de la desorción son pequeños, la reabsorción de gases en las paredes puede despreciarse, con lo que la ecuación (1) se reduce a:

$$20 \quad q_d(t) = \frac{d(p(t) - p_0)}{dt} V + q_p(p, t) . \quad (1a)$$

Cuando la cámara se bombea a través de un orificio de conductancia conocida C_{eff} , la tasa de evacuación se reduce a:

$$25 \quad q_p(t) = (p(t) - p_a) C_{eff} , \quad (2)$$

donde p_a es la presión en la salida del orificio.

30 De esta forma, la cantidad total de gas liberado está dada por

$$35 \quad Q = \int_{t_1}^{t_2} q_d(t) dt , \quad (3)$$

donde t_1 y t_2 son el tiempo inicial y final de la emisión de gas.

40 Además, se debe determinar el volumen de material dañado debido a la acción mecánica. La determinación de volumen de material dañado se realiza durante o después de la acción mecánica usando el propio sistema de control del dispositivo mecánico, y/o un microscopio óptico, y/o un perfilómetro u otro método.

45 Finalmente, el contenido de gas en el material se determina como la relación entre la cantidad de gas liberado dividido por el volumen de material dañado y multiplicado por el coeficiente k , que se determina mediante calibración con muestras patrones, en las mismas condiciones y tipo de acción mecánica (deslizamiento, rodadura, indentación, etc.):

$$50 \quad Q_v(T, V, L) = k \frac{Q}{V_w} , \quad (4)$$

55 donde V_w es el volumen de material dañado por la acción mecánica, y k , es el coeficiente determinado mediante calibración con muestras patrones.

En el caso de deslizamiento o rodadura V_w se puede evaluar geoméricamente por:

$$60 \quad V_w = A_w l , \quad (5)$$

donde

65 l es la longitud de la marca o señal dejada por la acción mecánica en el material (Figura 3b).

A_w es el área de sección (Figura 3a) de la marca o señal dejada por la acción mecánica en el material (Figura 3b).

ES 2 320 513 B1

En el caso de utilizarse indentación, V_w se determina de modo semejante mediante la medida de la profundidad de la marca o señal ya sea mediante el propio sistema de control de servomotor o utilizando un perfilómetro y/o microscopio óptico.

5 El coeficiente k depende del material de la muestra y del material del buril o punzón; de la temperatura de la muestra y del buril o punzón; y de las condiciones de la acción mecánica, como son la velocidad del movimiento y la fuerza normal ejercida por el buril o punzón (ver Ejemplo 1).

10 Un objeto particular de la presente invención lo constituye el procedimiento de la invención, en el que el material de partida es sometido en b) a una acción mecánica tipo deslizamiento o rodadura en el que la determinación de la cantidad absoluta de gas liberado de c) viene dada por:

$$15 \quad Q = \int_{t_1}^{t_2} q_d(t) dt, \quad (3)$$

20 donde t_1 y t_2 son el tiempo inicial y final de la emisión de gas; se determina el volumen de material dañado debido al deslizamiento o rodadura durante o después de la misma; el contenido de gas en el material se determina como la relación entre la cantidad de gas liberado dividido por el volumen de material dañado y multiplicado por el coeficiente k , que se determina mediante calibración con muestras patrones, en las mismas condiciones:

$$25 \quad Q_v(T, V, L) = k \frac{Q}{V_w}, \quad (4)$$

30 donde V_w es el volumen de material dañado por el deslizamiento o rodadura, y k , es el coeficiente determinado mediante calibración con muestras patrones, y donde V_w se determina por:

$$30 \quad V_w = A_w l, \quad (5)$$

35 donde l es la longitud de la marca o señal dejada en el material por el deslizamiento o rodadura, y A_w es el área de la sección (Figura 3a) de la marca o señal (Figura 3b).

40 Otro objeto particular de la presente invención lo constituye el procedimiento de la invención, en el que el material de partida es sometido en b) a un proceso de indentación y en el que la determinación de la cantidad absoluta de gas liberado de c) viene dada por:

$$45 \quad Q = \int_{t_1}^{t_2} q_d(t) dt, \quad (3)$$

50 donde t_1 y t_2 son el tiempo inicial y final de la emisión de gas; se determina el volumen de material dañado debido a la indentación durante o después de la misma; el contenido de gas en el material se determina como la relación entre la cantidad de gas liberado dividido por el volumen de material dañado y multiplicado por el coeficiente k , que se determina mediante calibración con muestras patrones, en las mismas condiciones:

$$55 \quad Q_v(T, V, L) = k \frac{Q}{V_w}, \quad (4)$$

60 donde V_w es el volumen de material dañado por la indentación, y k , es el coeficiente determinado mediante calibración con muestras patrones, y donde V_w se determina a partir de la medida de la profundidad y las dimensiones de la marca o señal de indentación con un perfilómetro y/o un microscopio.

Otro objeto de la invención lo constituye un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de la invención, en adelante dispositivo de la invención, que comprende los siguientes componentes (Figura 4 y 5):

65 i) una cámara de vacío (1) que a través de una brida (3) se comunica con el equipo de bombeo, que puede ser cualquiera de los convencionalmente utilizados, aunque es preferible el que utiliza bombas turbomoleculares,

ES 2 320 513 B1

- ii) una brida (5) en dicha cámara de vacío donde se instala el soporte de la muestra a analizar (30) que permite desplazar la muestra (10) en las direcciones “x” y “z” para poder enfrentar distintas regiones de la muestra a un punzón o buril (21),
- 5 iii) un manipulador (32) controlado servomecánicamente mediante los servomotores (33 y 35), que permite el movimiento de la muestra a analizar en las direcciones “x” y “z”, y controlados a su vez mediante un controlador (61),
- 10 iv) un soporte (20) instalado en una brida (4) que contiene el buril o punzón (21) fijado al soporte (22) donde el buril o punzón puede efectuar movimientos alternativos longitudinales sobre la muestra (10) de frecuencia y velocidad controladas utilizando el servomecanismo (25) con un controlador (60), y donde también se controla tanto la fuerza normal como la tangencial ejercidas sobre la muestra por el punzón o buril utilizando el sensor de fuerza (23), y donde el buril o punzón es de un material de mayor dureza que el material de la muestra,
- 15 v) un aparato para determinar el aumento de presión en el sistema de vacío y/o, al menos, otro para determinar las presiones parciales de los gases o volátiles liberados durante la acción mecánica, por ejemplo, un manómetro de vacío (40) y el espectrómetro de masas (50) o un cromatógrafo de gases,
- 20 vi) un perfilómetro y/o un microscopio óptico para determinar el volumen de material dañado por la acción mecánica, y
- vii) un ordenador (70) que adquiere y procesa las señales con los datos obtenidos anteriormente mediante una tarjeta de adquisición de datos y mediante el software adecuado, desarrollado de acuerdo al procedimiento de la invención.
- 25

La Figura 5 muestra la disposición del buril (21), la muestra (10) y la marca o señal de deslizamiento sobre la muestra (15). Las flechas V y F muestran la dirección de deslizamiento y la fuerza normal respectivamente.

30 Otro objeto particular de la invención lo constituye el dispositivo de la invención en el que el elemento para determinar las presiones parciales de los gases pertenece, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: un espectrómetro de masas, un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de infrarrojo [I. Lavagnini, F. Magno, R. Seraglia, P. Traldi, Quantitative Applications of Mass-Spectrometry, John Wiley and sons, Ltd., Chichester, England, 2006; E. de Hoffmann, V. Stroobant, Mass-Spectrometry: Principles and Applications, 2nd edition, 35 John Wiley and sons, Ltd., Chichester, England, 2002; J.P. Novak, Quantitative Analysis by Gas Chromatography, (Marcel Dekker Inc., New York, 1988; T. J. Lever, D. M. Price, S. B. Warrington, in Proceedings of the Twenty-Eight Conference of the North American Thermal Analysis Society, October 4-6, 2000, Savannah, Georgia; S. Materazzi, R. Curini, Applied Spectroscopy Reviews, V. 36, No.1, 2001, pp. 1-9].

40 Una realización particular es el dispositivo de la invención donde el elemento para determinar la presión en el sistema de vacío es un manómetro de presión total y el elemento para determinar las presiones parciales de los gases es un espectrómetro de masas (Ejemplo 1).

45 Finalmente, otro objeto de la presente invención lo constituye el uso del procedimiento y dispositivo de la invención, en adelante uso de la invención, para la determinación de la cantidad de gases y volátiles contenidos en materiales sólidos y en recubrimientos de superficies.

50 Otro objeto particular de la invención lo constituye el uso de la invención en el que el material sólido pertenece, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: un metal, una aleación metálica, una cerámica, un elastómero, un plástico y cualquiera de estos materiales en forma de recubrimiento.

55 Otro objeto particular de la invención lo constituye el uso de la invención en el que el gas o el volátil analizado pertenece, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: hidrógeno, deuterio, tritio, argón, helio, neón, xenón, kriptón, radón, nitrógeno, metano, hidrocarburos, agua, óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, vapores de mercurio.

Otra realización particular de la invención lo constituye el uso de la invención en el que el gas analizado es hidrógeno.

60 Descripción de las figuras

Figura 1.- Cantidad de gases liberados según el procedimiento y dispositivo de la invención mediante deslizamiento de un material sólido. (a) Tasa de emisión de gas total, y (b) tasa de emisión de hidrógeno medidas en la cámara de vacío y producidas por deslizamiento de un punzón de acero 52100 sobre una muestra de acero inoxidable. Parámetros de la acción mecánica: fuerza normal 0.2 N, frecuencia de barrido 120 pasos por minuto. (c) Cantidad de hidrógeno liberado debido a la acción mecánica. Parámetros de determinación: volumen del sistema de vacío, 14 litros; tasa de evacuación de gas, 27 litros por segundo para hidrógeno.

65

Figura 2.- *Cantidad de gases liberados según el procedimiento y dispositivo de la invención mediante indentación de un material sólido.* (a) Aumento de la presión total de gases y (b) presión parcial de hidrógeno durante la indentación de una muestra sólida de acero inoxidable. Parámetros de la indentación: el material del punzón es acero 52100, utilizándose con una energía de impacto de 9.8 mJ.

5

Figura 3.- *Marca o señal dejada en el material debido al deslizamiento analizado en la Figura 1.* Se muestra el perfil de la marca o señal (a) y la imagen por microscopía óptica de la marca o señal (b). En (a), A_w es el área de sección de la marca o señal, z (micras) corresponde a la dirección normal a la superficie de la muestra y x (micras) corresponde a la dirección transversal de la marca o señal. En (b), la flecha muestra el punto donde se ha medido el perfil de (a).

10

Figura 4.- *Esquema del dispositivo de la invención.* El dispositivo está formado por la cámara de vacío (1), que a través de la brida (3) se comunica con el equipo de bombeo, que puede ser cualquiera de los convencionalmente utilizados, aunque es preferible el que utiliza bombas turbomoleculares. En la brida (5) se instala el soporte de la muestra (30) que permite desplazar la muestra (10) en las direcciones "x" y "z" para poder enfrentar distintas regiones de la muestra al punzón o buril (21). El movimiento de la muestra en las direcciones "x" y "z" se realiza mediante un manipulador (32) controlado servomecánicamente con los servomotores (33 y 35). En la brida (4), se instala el soporte (20) que contiene el buril o punzón (21) fijado al soporte (22). El buril o punzón puede efectuar movimientos alternos longitudinales sobre la muestra (10) de frecuencia y velocidad controladas utilizando el servomecanismo (25). También se controla tanto la fuerza normal como la tangencial ejercidas sobre la muestra por el punzón o buril utilizando el sensor de fuerza (23). El manómetro de vacío (40) y el espectrómetro de masas (50) son utilizados para determinar la presión total y parcial durante la desorción. Las señales del manómetro y del espectrómetro de masas se adquieren por el ordenador (70) mediante una tarjeta de adquisición de datos. Los servomotores se controlan con controladores (60 y 61).

15

Figura 5.- *Esquema del dispositivo de soporte del buril o punzón del dispositivo de la invención.* La figura muestra la disposición del buril (21), la muestra (10) y la marca o señal de deslizamiento sobre la muestra (15). Las flechas V y F muestran la dirección de deslizamiento y la fuerza normal respectivamente.

30 Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1

Determinación del contenido de gases y volátiles en materiales sólidos con el procedimiento y dispositivo de la invención

35

1.1.- *Determinación del contenido de los gases mediante el procedimiento de la invención*

Las determinaciones que se describen a continuación se llevaron a cabo de la siguiente forma general: el material o recubrimiento de superficie al que se va a determinar su contenido de gases o volátiles es introducido en un dispositivo con sistema de vacío elaborado expresamente en este patente (ver Figura 4), donde la presión residual es inferior a la atmosférica. Una vez introducida la muestra en el sistema de vacío, se evacua el sistema hasta la presión de equilibrio. En este momento se somete la muestra a la acción mecánica, deslizamiento, en este caso particular, fijándose los parámetros respectivos anteriormente mencionados (p , p_a), mediante un buril o punzón de material determinado, generalmente de mayor dureza que el material de la muestra. La fuerza normal que ejerce el buril o punzón sobre el material fue controlada y de valor prefijado. En este mismo sentido, en el caso de deslizamiento o rodadura, la duración del tiempo de deslizamiento sobre la muestra, la velocidad de movimiento y la frecuencia de barridos fueron controladas y prefijadas; mientras que en el caso de indentación, la profundidad y la velocidad de penetración también fueron controladas. Como consecuencia de esta acción mecánica los gases y volátiles liberados produjeron un aumento de presión en el sistema de vacío que se midió mediante un manómetro de presión total (40) y un espectrómetro de masas (50) que permitió determinar la presión parcial del gas considerado (hidrógeno) (Figura 4).

50

Mediante los parámetros del sistema de vacío (el volumen y la tasa de evacuación) y el algoritmo matemático apropiado descrito previamente se determinó la cantidad de gas emitida por la muestra de forma total o particular como el hidrógeno en estas realizaciones particulares. Después de finalizada la acción mecánica se determinaron las dimensiones de la marca o señal dejada en la superficie del material debido a la acción mecánica utilizando un perfilómetro y un microscopio óptico. A partir de los valores obtenidos se determinó el volumen de material dañado por la acción mecánica.

55

Así, se llevó a cabo una determinación de gases liberados, particularmente hidrógeno, a partir de un material sólido mediante deslizamiento (Figura 1 y 3), más concretamente de una muestra plana de acero inoxidable AISI 304 del tamaño 15 mm por 15 mm y 1 mm de grosor sobre la que deslizó un buril formado por una esfera también de acero 52100 de un diámetro de 3 mm y con una fuerza normal ejercida por el buril de 0.2 N. La Figura 1a muestra la tasa de emisión de gases determinada mediante un manómetro de presión total tras un deslizamiento alterno con una frecuencia del barrido de 120 pasos por minuto durante 20 segundos. La Figura 1b muestra la tasa de emisión de hidrógeno determinada mediante un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo funcionando en el modo de filtro de masas con la corriente de emisión electrónica de 40 microamperios observándose un pico de presión al poco de iniciarse el deslizamiento y una caída posterior. La Figura 1c muestra la cantidad de hidrógeno liberado debido al

65

ES 2 320 513 B1

deslizamiento como función del tiempo del mismo. Este valor se determinó de acuerdo a la fórmula (2a). La duración de la emisión de los gases evaluada de la Figura 1c fue 65 segundos y la cantidad total del hidrógeno liberado fue 7.6×10^{13} moléculas. En este caso V fue 14 litros y C_{eff} fue 27.7 litros por segundo para el hidrógeno.

5 En este ejemplo, la subida de presión fue inferior al 10% de la presión de equilibrio y se despreció la readsorción de gases en las paredes. La longitud de la marca o señal l resultó ser 7 mm y el área de la sección de la marca o señal A_w resultó ser 24.8 micrómetros cuadrados. El volumen de material dañado V_w fue determinado en acuerdo a la fórmula (4) 1.74×10^{-7} centímetros cúbicos.

10 Finalmente, el contenido de gas en el material resultó ser 1.57×10^{19} at.cm⁻³ determinado mediante la fórmula (3), donde k fue 0.018 determinado mediante calibración con las muestras patrones.

Entre las ventajas de este procedimiento respecto a otros procedimientos existentes es que los tiempos de medida son más cortos, y que el volumen de material usado en el procedimiento fue sólo del orden de 2×10^{-4} mm cúbicos.

15 La Figura 2a muestra el aumento de la presión total debido a la indentación de la muestra de acero inoxidable mediante un buril formado por una esfera de acero 52100 de un diámetro de 3 mm. En la Figura 2b se muestra el aumento de la presión parcial de hidrógeno medido simultáneamente. Antes de realizar la indentación la muestra fue desgasificada en ultra alto vacío a temperatura de 450 C durante 2 horas. La duración de la emisión de gas evaluada de la Figura 2a fue 12 s. La cantidad de gas emitido calculado según el algoritmo del procedimiento fue 6.9×10^{11} moléculas.

20 En el caso de indentación, V_w se determinó de modo semejante mediante la medida de la huella de indentación con un perfilómetro. El volumen de material dañado debido a la indentación fue 4.9×10^{-5} cm³. En el caso de indentación el coeficiente k para el mismo material de la muestra y del buril o punzón es mayor que en el caso de deslizamiento o rodadura. El coeficiente $k=109$ fue determinado mediante calibración con las muestras patrones. Finalmente el contenido de gas en el material de la muestra resultó ser 2.98×10^{18} at.cm⁻³ determinado mediante la fórmula (3).

1.2.- Fabricación del dispositivo necesario para llevar a cabo el procedimiento de la invención (Figura 4 y 5)

30 El dispositivo de la invención está formado por una cámara de vacío (1) de acero inoxidable AISI 304 de forma cilíndrica de diámetro 104 mm y longitud 250 mm, que a través de la brida (3) se comunica con el equipo de bombeo, que puede ser cualquiera de los convencionalmente utilizados, aunque es preferible el que utiliza bombas turbomoleculares. En este caso fue utilizada la bomba Balzers TMP 170. En la brida (5) se instala el soporte (30) de la muestra de material a analizar que permite desplazar la muestra de material (10) en las direcciones "x" y "z" para poder enfrentar distintas regiones de la muestra al punzón o buril (21). El movimiento de la muestra en las direcciones "x" y "z" se realizó mediante un manipulador (32) controlado servomecánicamente con los servomotores (33 y 35) Phytron ZSS 41.200. En la brida (4), se instaló el soporte (20) que contiene el buril o punzón (21) de acero 52100 de 3 mm de diámetro fijado al soporte (22) (Figura 5). El buril o punzón puede efectuar movimientos alternos longitudinales sobre la muestra (10) de frecuencia y velocidad controladas utilizando el servomecanismo (25). También se controló tanto la fuerza normal como la tangencial ejercidas sobre la muestra por el punzón o buril utilizando el sensor de fuerza (23) a base de galgas de deformación. El manómetro de vacío (40) Varian UHV-24 con el sistema de control ICMML E 51-92 y el espectrómetro de masas (50) Pfeiffer QMS 200 fueron utilizados para determinar la presión total y parcial durante la desorción. Las señales del manómetro y del espectrómetro de masas se adquieren por el ordenador (70) mediante la tarjeta de adquisición de datos. Los servomotores se controlaron con controladores (60 y 61) Phytron CCD 93-70 con la tarjeta PCI 8164.

50

55

60

65

ES 2 320 513 B1

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para determinar el contenido de gases y/o compuestos volátiles en materiales sólidos y recubrimientos de superficie, **caracterizado** porque comprende los siguientes componentes (Figuras 4 y 5):

- a) una cámara de vacío (1), la cual se comunica con el equipo de bombeo (de preferencia, una bomba turbomolecular) a través de una brida (3),
- b) un punzón o buril (21), desplazable en las direcciones “x” y “z”, instalado en un soporte (30) de una brida (5) para realizar la acción mecánica sobre distintas regiones de la muestra y analizar todos los gases desprendidos en la incisión durante esta acción mecánica, sobre distintos puntos de la muestra, que puede ser una cualquiera de estas: deslizamiento, rodadura e indentación,
- c) un manipulador (32) controlado servomecánicamente con los servomotores (33 y 35), que permite el movimiento de la muestra a analizar en las direcciones “x” y “z”, y controlados a su vez mediante un controlador (61),
- d) un soporte (20), instalado en una brida (4), que contiene el buril o punzón (21) fijado al soporte (22) donde el buril o punzón puede efectuar movimientos alternos longitudinales sobre la muestra (10) de frecuencia y velocidad controladas mediante el servomecanismo (25) con un controlador (60), y donde también se controla tanto la fuerza normal como la tangencial ejercidas por el punzón o buril sobre la muestra, utilizando el sensor de fuerza (23), y donde dicho buril o punzón es de un material de mayor dureza que el material de la muestra,
- e) un aparato de medida para determinar el aumento de presión total en el sistema de vacío y/o, al menos, otro para determinar las presiones parciales de los gases o volátiles liberados durante la acción mecánica,
- f) un perfilómetro y/o un microscopio óptico para determinar el volumen de material dañado por la acción mecánica, y,
- g) un ordenador (70) que almacena y procesa las señales con los datos obtenidos anteriormente mediante una tarjeta de adquisición de datos y mediante el software adecuado, desarrollado de acuerdo al procedimiento de la invención.

2. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el manómetro o aparato de medida (reivindicación 1e) para determinar la presión de los gases o compuestos volátiles desprendidos es un espectrómetro de masas, cromatógrafo de gases o un espectrómetro de infrarrojo.

3. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el aparato de medida para determinar la presión total en el sistema de vacío es un manómetro de presión total.

4. Procedimiento para determinar la cantidad de gases y compuestos volátiles contenidos en materiales sólidos y en recubrimientos de superficies mediante el dispositivo según las reivindicaciones 1, 2 y 3, **caracterizado** porque comprende los siguientes pasos o etapas:

a) introducción de la muestra de material sólido o recubrimiento de superficie de la que se va a determinar su contenido de gases o volátiles en la cámara de vacío, momento en el cual se evacua el sistema hasta la presión final de equilibrio, de valor inferior a la atmosférica,

b) ejercer sobre la muestra una acción mecánica cuyo efecto físico puede ser determinado o prefijado, mediante un punzón o buril (21), de mayor dureza que el material de la muestra, que ejerce una fuerza normal y/o tangencial sobre la misma, esta acción mecánica puede ser una cualquiera de estas: deslizamiento, rodadura o indentación,

c) determinación del incremento de la presión de los gases y volátiles liberados durante la etapa b), anterior, en el sistema de vacío mediante un manómetro de presión total; y/o determinación de las presiones parciales de los distintos gases o volátiles liberados se realiza mediante un aparato como: i) un espectrómetro de masas, ii) o un cromatógrafo de gases, o, iii) un espectrómetro de infrarrojo,

d) determinación, durante o después de finalizada la acción mecánica, de las dimensiones de la marca o señal para determinar el volumen de material dañado producido en la muestra por la acción mecánica, y,

e) determinación de la cantidad de gas absoluta contenida en el material a partir de la cantidad de gas liberado por la acción mecánica y el volumen de material dañado por la misma y el coeficiente de proporcionalidad k, determinado mediante la calibración con muestras estándar y en función de la tasa de evacuación y del volumen de la cámara de vacío.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la determinación expresada, en concreto, en la etapa 4d) se lleva a cabo, en el caso de utilizarse deslizamiento, mediante la determinación de la duración del tiempo

ES 2 320 513 B1

del movimiento y desplazamiento sobre la muestra, la longitud y área de sección de la marca o señal en la superficie de la muestra debido a la acción mecánica.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la determinación expresada, en concreto, en la etapa 4d) se lleva a cabo, en el caso de utilizarse rodadura, mediante la determinación de la duración del tiempo del movimiento y desplazamiento sobre la muestra, la longitud y área de sección de la marca o señal en la superficie de la muestra debido a la acción mecánica.

10 7. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la determinación expresada, en concreto, en la etapa 4d) se lleva a cabo, en el caso de utilizarse la indentación, mediante la determinación de la longitud, anchura o diámetro de la marca o señal en la superficie de la muestra y el área de sección y la profundidad de penetración.

15 8. Procedimiento según las reivindicaciones 4, 5 y 6 **caracterizado** porque el material de partida es sometido en 4b) a una acción mecánica tipo deslizamiento o rodadura y en el que la determinación de la cantidad absoluta de gas liberado durante la acción mecánica (4e), viene dada por la expresión:

$$20 \quad Q = \int_{t_1}^{t_2} q_d(t) dt, \quad (3)$$

25 donde t_1 y t_2 son el tiempo inicial y final de la emisión de gas; se determina el volumen de material dañado debido al deslizamiento o rodadura durante o después de los mismos; el contenido de gas en el material se determina como la relación entre la cantidad de gas liberado dividido por el volumen de material dañado y multiplicado por el coeficiente k , que se determina mediante calibración con muestras patrones, en las mismas condiciones:

$$30 \quad Q_v(T, V, L) = k \frac{Q}{V_w}, \quad (4)$$

donde, V_w es el volumen de material dañado por el deslizamiento o rodadura, y k , es el coeficiente determinado mediante calibración con muestras patrones, y donde V_w se determina por:

$$35 \quad V_w = A_w l, \quad (5)$$

40 donde l es la longitud de la marca o señal dejada en el material por el deslizamiento o rodadura, y A_w es el área de la sección (Figura 3a) de la marca o señal (Figura 3b).

45 9. Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 7, **caracterizado** porque el material de partida es sometido en 4b) a un proceso de indentación y en el que la determinación de la cantidad absoluta de gas liberado de 4e) viene dada por:

$$50 \quad Q = \int_{t_1}^{t_2} q_d(t) dt, \quad (3)$$

55 donde t_1 y t_2 son el tiempo inicial y final de la emisión de gas; se determina el volumen de material dañado debido a la indentación durante o después de la misma; el contenido de gas en el material se determina como la relación entre la cantidad de gas liberado dividido por el volumen de material dañado y multiplicado por el coeficiente k , que se determina mediante calibración con muestras patrones, en las mismas condiciones:

$$60 \quad Q_v(T, V, L) = k \frac{Q}{V_w}, \quad (4)$$

65 donde V_w es el volumen de material dañado por la indentación, y k , es el coeficiente determinado mediante calibración con muestras patrones, y donde V_w se determina a partir de la medida de la profundidad y las dimensiones de la marca o señal de indentación con un perfilómetro y/o un microscopio.

10. Uso del dispositivo y aplicación del procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 9, para la determinación de la cantidad de gases y volátiles contenidos en materiales sólidos y/o en recubrimientos de superficies.

ES 2 320 513 B1

11. Uso del dispositivo y aplicación del procedimiento según la reivindicación 10 **caracterizado** porque el material sólido pertenece al siguiente grupo: un metal, una aleación metálica, una cerámica, un elastómero, un plástico y cualquiera de estos materiales en forma de recubrimiento.

5 12. Uso del dispositivo y aplicación del procedimiento según las reivindicaciones 10 y 11, **caracterizado** porque el gas o compuesto volátil analizado es cualquiera de los siguientes: hidrógeno, deuterio, tritio, argón, helio, neón, xenón, criptón, radón, nitrógeno, metano, hidrocarburos, agua, óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, vapores de mercurio.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

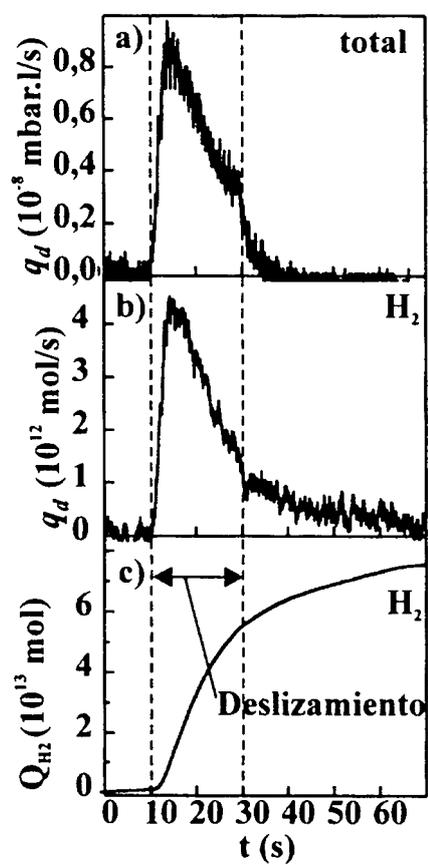


Figura 1

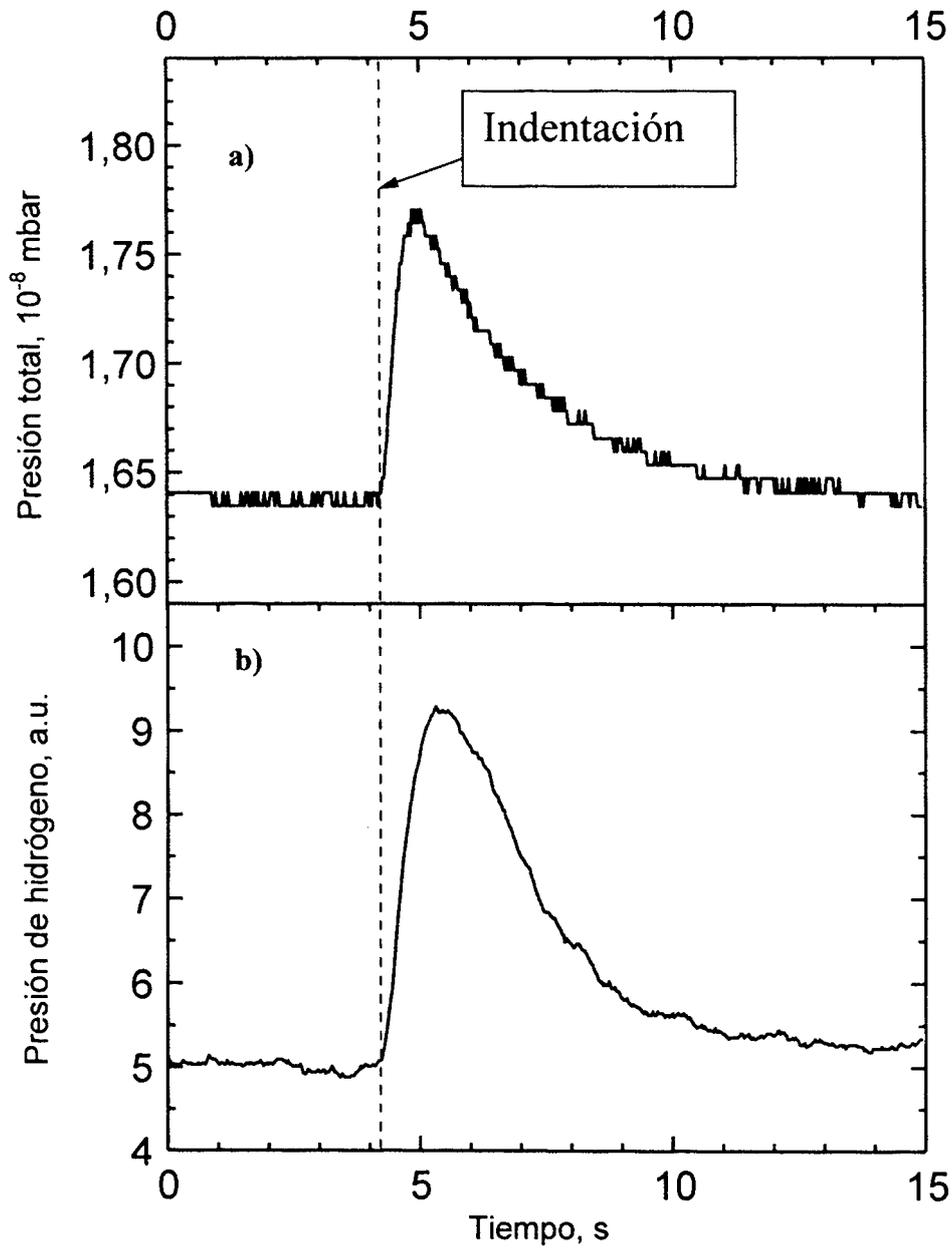


Figura 2

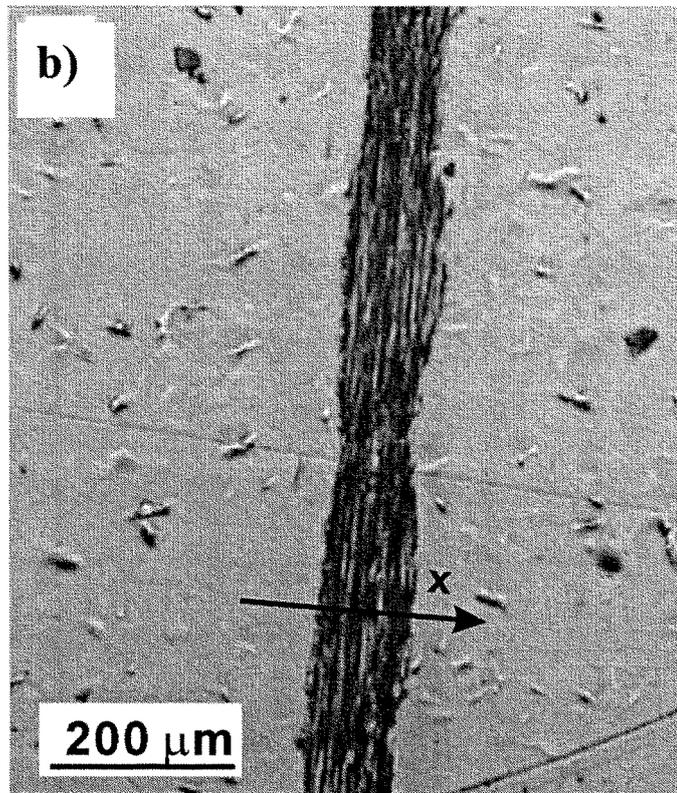
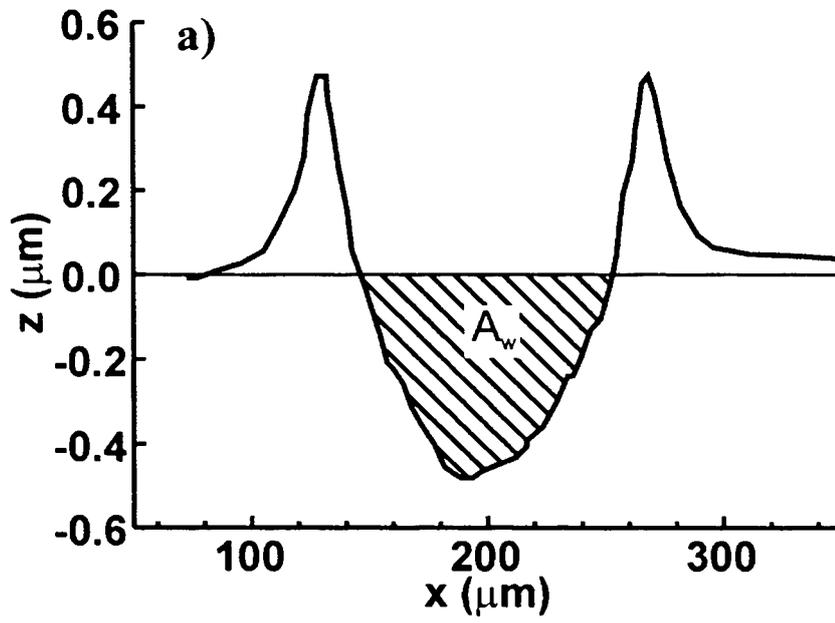


Figura 3

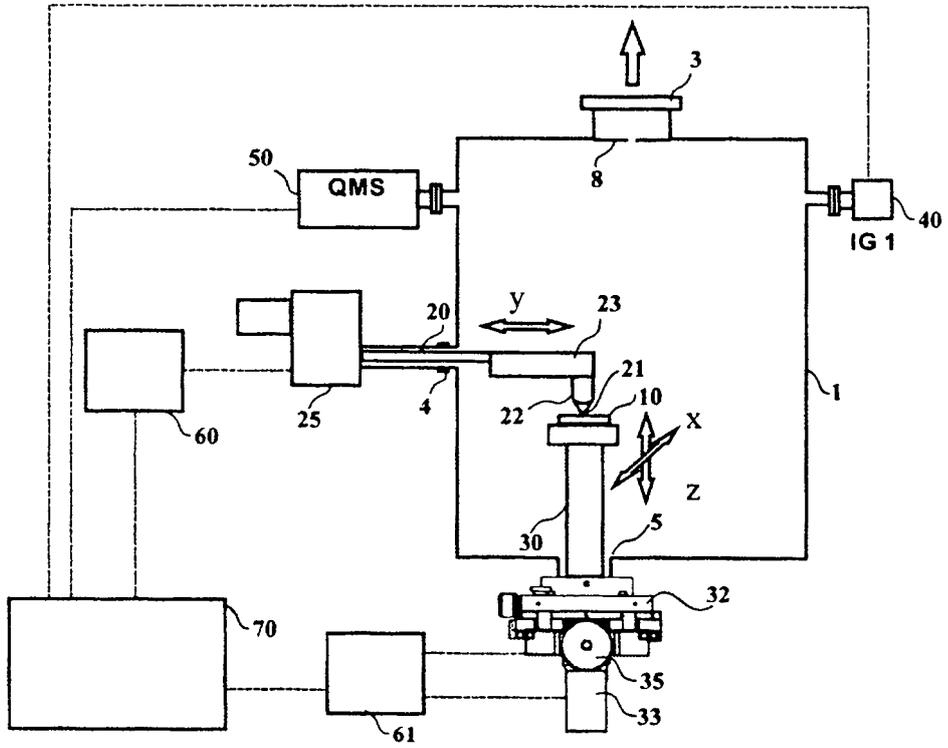


Figura 4

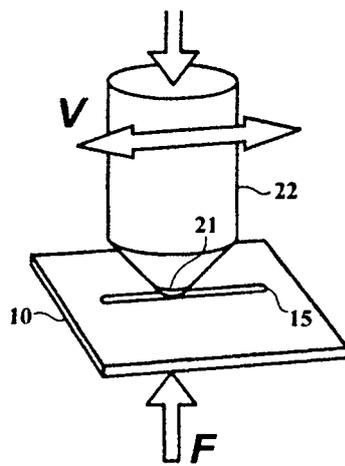


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 320 513

② Nº de solicitud: 200700480

③ Fecha de presentación de la solicitud: 23.02.2007

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: G01N 7/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	R.A. NEVSHUPA et al. Vacuum 53 (1999) pp. 295-298.	1-3
X	R.A. NEVSHUPA et al. Vacuum 64 (2002) pp. 425-430.	4-12
A	R.A. NEVCHOUPA et al. Vacuum 52 (1999) pp. 73-81.	1-12
A	A.G. PERESSADKO et al. Vacuum 64 (2002) pp. 451-456.	1-12
A	R.A. NEVSHUPA et al. Vacuum 80 (2005) pp. 241- 246.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

06.05.2009

Examinador

B. Tejedor Miralles

Página

1/1