

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

**Spettroscopia di desorbimento
termico: progettazione e costruzione
di un apparato e primi esperimenti.**

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Lorenzo Casadei

Sessione II
Anno Accademico 2012/2013

Introduzione

L'elaborato descrive la progettazione di un prototipo per misure spettroscopiche di desorbimento termico e i primi esperimenti effettuati con esso. Vengono descritti in dettaglio gli strumenti peculiari di tale apparato, come lo spettrometro di massa quadrupolo e la pompa a diffusione e le parti costruite ad hoc per tale dispositivo, ovvero la struttura del portacampione e del sostegno al forno utilizzato per il riscaldamento delle sostanze analizzate. Particolare importanza è posta nella descrizione della parte software del prototipo, che utilizza la tecnologia del DDE (Dynamic Data Exchange) per comunicare i dati tra due programmi diversi operanti su una medesima piattaforma; viene quindi illustrato il funzionamento del software comunicante direttamente con lo spettrometro e del programma LabView creato per il monitoraggio e il salvataggio dei dati raccolti da tale apparato. L'ultima parte dell'elaborato riguarda i primi esperimenti di spettroscopia di desorbimento termico effettuati, comprendendo sia quelli preliminari per testare la qualità del prototipo sia quelli da cui è possibile ottenere una curva di desorbimento termico per i vari gas analizzati in camera, come ad esempio idrogeno.

Indice

Introduzione	i
1 La Spettroscopia di Desorbimento Termico	1
1.1 I principi fondamentali: fisisorbimento e chemisorbimento . . .	1
1.2 Interazioni tra gas e solido	2
1.3 Curva di desorbimento termico	5
2 Apparato di misura - Jarvis	7
2.1 Introduzione all'apparato	7
2.2 Spettrometro di massa - PRISMA	8
2.3 Sistema di pompaggio	11
2.3.1 Pompa Rotativa	12
2.3.2 Pompa a Diffusione	13
2.4 Rilevatori di Pressione	15
2.5 Generatore di Tensione	16
2.6 Termocoppie	16
2.7 Fornetto	17
2.8 Inserimento del campione	18
2.8.1 Struttura di immissione del campione	19
2.8.2 Portacampione	19
3 Software	25
3.1 Software Temperatura	25
3.2 Software Spettrometro	26

3.2.1	QUADSTAR 422	26
3.2.2	DDE - Dynamic Data Exchange	31
3.2.3	Jarvis.vi	32
4	Esperimenti	37
4.1	Operazioni Preliminari	37
4.2	Utilizzo della strumentazione	38
4.3	Procedura di misura e test qualitativo	39
4.4	Spegnimento dell'apparato e sostituzione del campione	42
4.5	Esperimento di desorbimento termico di idruro di magnesio	44
4.5.1	Desorbimento di idrogeno	44
4.5.2	Desorbimento dei gas analizzati	46
5	Conclusioni	49
	Bibliografia	50

Capitolo 1

La Spettroscopia di Desorbimento Termico

La spettroscopia di desorbimento termico, nota anche come TDS - *thermal desorption spectrometry* - è un metodo di analisi dei gas presenti in una camera in cui è stato fatto il vuoto, che consiste nel riscaldare un campione e analizzare il comportamento delle molecole che vengono desorbite durante il riscaldamento. I metodi di desorbimento programmato in temperatura sono importanti per la determinazione dei parametri cinetici e termodinamici dei processi di desorbimento o di reazioni di decomposizione. Un campione viene riscaldato e vengono misurate le concentrazioni parziali degli atomi e delle molecole che evolvono dal campione, ad esempio tramite la spettrometria di massa.

1.1 I principi fondamentali: fisisorbimento e chemisorbimento

L'assorbimento avviene quando un'interazione attrattiva tra una particella e una superficie è abbastanza forte da superare l'effetto di disordinamento del moto termico. Quando l'interazione attrattiva è sostanzialmente il risultato delle forze di van-del-Waals, allora si verifica il fisisorbimento. I legami

fisisorbiti sono caratterizzati da energie di dissociazione al di sotto di circa 10kJ/mol. Il chemisorbimento avviene quando la sovrapposizione tra gli orbitali molecolari della particella assorbita e gli atomi della superficie permette la formazione di legami chimici, che sono caratterizzati da energie di dissociazione tipicamente al di sopra dei 50kJ/mol. Notare che il chemisorbimento è spesso un processo ad attivazione, ovvero la formazione di legami chemisorbitivi richiede che venga superata una barriera di attivazione. Un aspetto comune del chemisorbimento molecolare è la debolezza dei legami intramolecolari che spesso permette la dissociazione delle molecole assorbite. Un importante esempio per il chemisorbimento dissociativo attivato, è l'assorbimento di molecole di ossigeno sulle superfici metalliche a temperatura ambiente.

Tramite il riscaldamento di un campione, è quindi possibile effettuare il processo inverso dell'assorbimento, che è appunto il fenomeno alla base di questo studio: il desorbimento termico, ovvero un rilascio di gas da parte di un campione che abbia precedentemente assorbito o diversamente legato delle molecole.

1.2 Interazioni tra gas e solido

Una delle problematiche irrisolte è la natura della coesione che tiene i gas intrappolati su superfici solide, e la forma in cui sono mantenuti tali gas, ovvero in molecole oppure dissociati in atomi. Lo stesso gas e lo stesso solido appaiono in taluni casi interagire in modo diverso a seconda della temperatura.

Per il fisisorbimento, attribuito solitamente alle forze di van der Waals, sono stati effettuati espliciti calcoli quantitativi solo in rari casi. Riguardo al chemisorbimento, nessuna teoria sulla sua natura è stata avanzata in termini della struttura elettronica del solido e dell'atomo assorbito. Un ultimo

processo di assorbimento, che si differenzia dai precedenti per non essere istantaneo, è spesso indicato come un processo di soluzione, essendo un assorbimento lento attribuito alla diffusione del gas verso l'interno del solido, ma non è mai stata elaborata una teoria cinetica di tale meccanismo.

Una teoria qualitativa a riguardo è stata proposta da J.E. Lennard-Jones ([14]) in riferimento all'assorbimento di molecole di idrogeno su metalli, in particolare nichel e rame. Si ipotizza che l'idrogeno sia dissociato in atomi, e che sia necessaria una certa energia di attivazione affinché si verifichi questo processo, poiché l'assorbimento non si verifica a temperature molto basse. Inoltre, si estende tale ragionamento ad altre specie molecolari, anche non completamente dissociate. Lennard-Jones sostiene che l'assorbimento massimo si ottiene nel momento in cui viene raggiunta l'energia totale minima, quindi se il legame di una molecola è molto forte, come nel caso dell'azoto, la dissociazione non può verificarsi e l'assorbimento si può considerare trascurabile.

L'interazione tra una molecola e un metallo è rappresentata dalla curva (1) in fig. 1.1, dove si nota un piccolo minimo a grande distanza dal metallo. Si supponga che la coesione tra i singoli atomi e il metallo sia maggiore dell'energia di dissociazione della molecola: ne segue che la curva dell'energia dei due atomi separati è del tipo (2), con un minimo in L.

Le due curve in fig. 1.1 si incrociano in un punto, K, dove quindi non è necessario alcun lavoro per dissociare la molecola in una direzione parallela alla superficie. Le due curve riportate sono due dei livelli molecolari di un grande sistema M (metallo) + A (atomo) + B (atomo). Si può dunque considerare il seguente processo, contrario alla predissociazione: una molecola può avvicinarsi al metallo e rimanere tale fino a raggiungere il punto K; solo allora si può dissociare e passare alla curva (2).

Per una transizione non radiativa di questo tipo, sono necessarie le seguenti condizioni: non ci deve essere alcun cambiamento del momento angolare totale, né una variazione del vettore di spin totale, né una variazione della

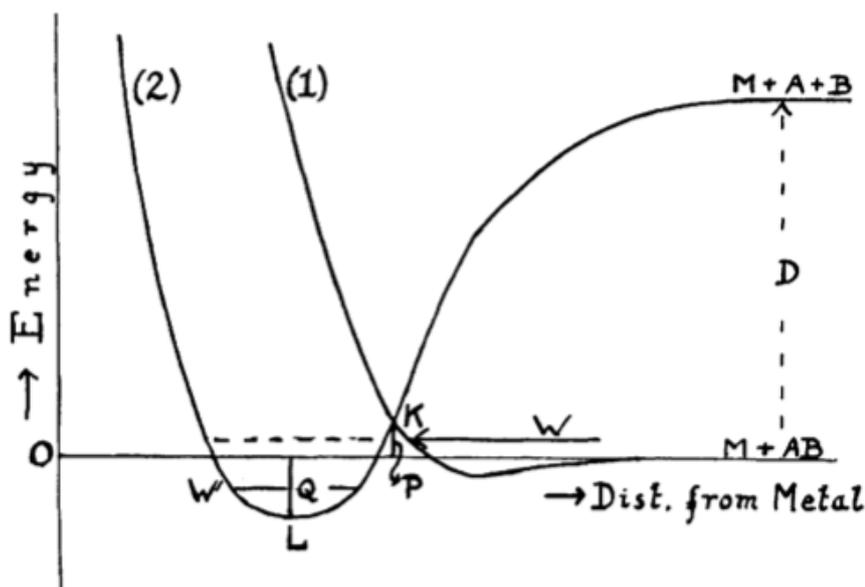


Figura 1.1: Interazione di una molecola e un metallo: sull'asse delle ascisse è riportata la distanza della molecola dalla superficie del solido, su quello delle ordinate l'energia potenziale dell'intero sistema. La curva (1) è relativa all'interazione metallo e molecola non dissociata, la (2) a quella tra metallo e molecola dissociata in singoli atomi.

parità del termine molecolare. Una molecola di idrogeno, per esempio, si dissocerà, in K, in due atomi aventi spin opposto, e la parità degli stati prima e dopo la transizione sarà pari.

Una molecola che si avvicina al metallo con una energia W , insufficiente per raggiungere K, potrebbe, secondo la meccanica quantistica, penetrare la barriera, ma la probabilità è piccola se W non è quasi alla stessa altezza del punto di intersezione K.

L'altezza di K dal livello di energia zero è infatti l'energia di attivazione (P) necessaria per la transizione dallo stato (1) allo stato (2). Per avere le migliori possibilità di un trasferimento, l'energia della molecola deve essere uguale all'energia di attivazione. Ne consegue che sia a basse che ad alte temperature, la probabilità di assorbimento come atomi è piccola. Quando

si verifica la dissociazione, gli atomi A e B accelerano verso il solido lungo i campi potenziali la cui somma è data dalla curva (2). Essi possono quindi rilasciare energia al solido ed essere intrappolati raggiungendo un nuovo equilibrio nella posizione L.

1.3 Curva di desorbimento termico

La temperatura di desorbimento del gas dipende dall'energia di assorbimento delle molecole del campione. Le molecole che hanno una forte energia di assorbimento desorbono a temperatura elevata e molecole che hanno una piccola energia di assorbimento desorbono a bassa temperatura. Per tali studi viene generalmente usato uno spettrometro di massa come detector delle molecole desorbite nella camera. Dall'analisi di tali desorbimenti è possibile ottenere una curva di desorbimento termico per ogni specie osservata, la quale dipende dal rate di riscaldamento, e da cui è possibile ricavare informazioni utili sul comportamento termico degli atomi e delle molecole analizzate.

Un esempio di curva di desorbimento è riportato in fig. 1.2, comparso su *Nuclear Fusion* ([15]), in un articolo dove si riportano i risultati del desorbimento di deuterio da un campione di tungsteno policristallino.

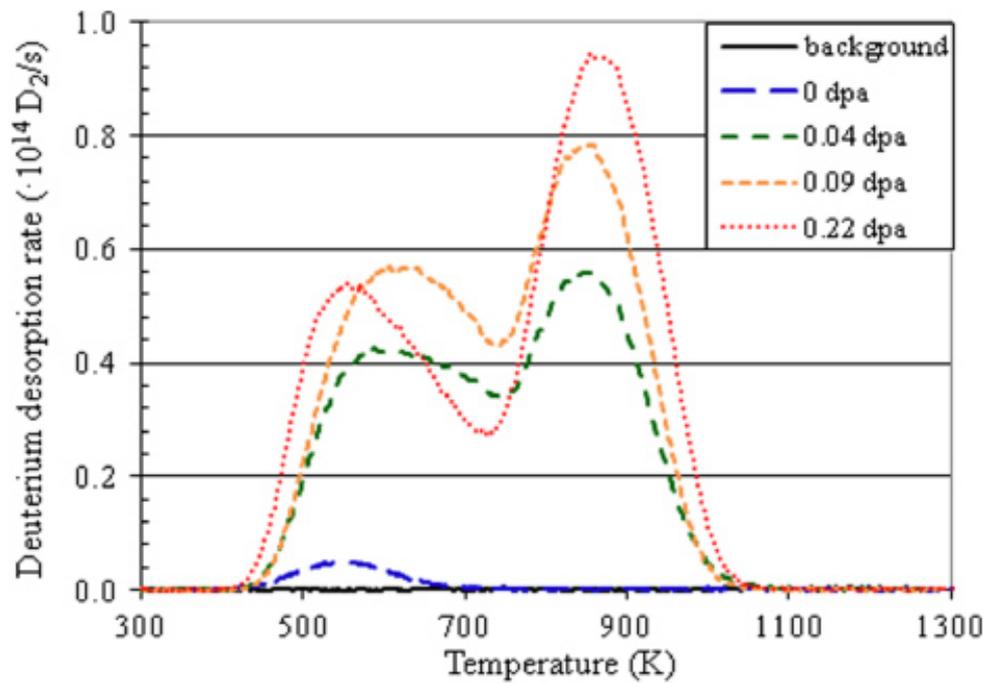


Figura 1.2: Esempio di curva di desorbimento termico di deuterio da un campione di tungsteno policristallino. Le varie curve presenti corrispondono a campioni di tungsteno trattati diversamente l'uno dall'altro prima della misura spettroscopica.

Capitolo 2

Apparato di misura - Jarvis

Primo obiettivo di tale ricerca è stato quello di costruire un apparato strumentale adatto a esperimenti di spettrometria di desorbimento termico. Per tale scopo sono stati utilizzati vari strumenti, sono stati progettati e realizzati alcuni pezzi ad hoc ed è stato sviluppato un programma software tramite Labview per poter effettuare le misurazioni e il salvataggio dei dati. In questo capitolo vengono presentati i componenti dell'apparato, denominato Jarvis.

2.1 Introduzione all'apparato

L' apparato di misura è formato da una camera da vuoto alla quale sono connessi vari strumenti tramite cui si raggiungono le condizioni adatte per gli esperimenti di desorbimento, e altri che monitorano le grandezze d'interesse in camera e rendono possibile la misura. In particolare, la camera è collegata a due pompe da vuoto (una rotativa, una a diffusione), a un sensore di pressione per ultravacuo (Penning), a uno spettrometro di massa e a un generatore di tensione. Inoltre, sono connessi un portacampione e due termocoppie di tipo K, mentre all'interno della camera è stato installato un fornetto, grazie ad alcune componenti progettate ad hoc per tale esperimento (vedi par. 2.7 e 2.8).

2.2 Spettrometro di massa - PRISMA

Lo strumento utilizzato per le misure spettroscopiche è PRISMA, spettrometro di massa a quadrupolo per la rilevazione e l'analisi di gas residui. Esso si compone di un sistema di aste quadrupolo, alla cui estremità avviene la generazione di ioni grazie alla collisione elettronica nella *ion source*. Gli ioni vengono poi fatti passare attraverso il sistema quadrupolo dove avviene la loro separazione in base ai rapporti massa/carica, poiché il sistema ad aste produce un campo elettrico quadrupolo ad alta frequenza.

Quando gli ioni vengono intrappolati nella direzione dell'asse del campo elettrico, iniziano ad oscillare perpendicolarmente ad esso, poiché influenzati dal campo ad alta frequenza. Solo gli ioni con un particolare rapporto massa/carica riescono a raggiungere il detector ionico, mentre i restanti sono rigettati dal sistema ad aste quadrupolo, schematizzato in fig. 2.1.

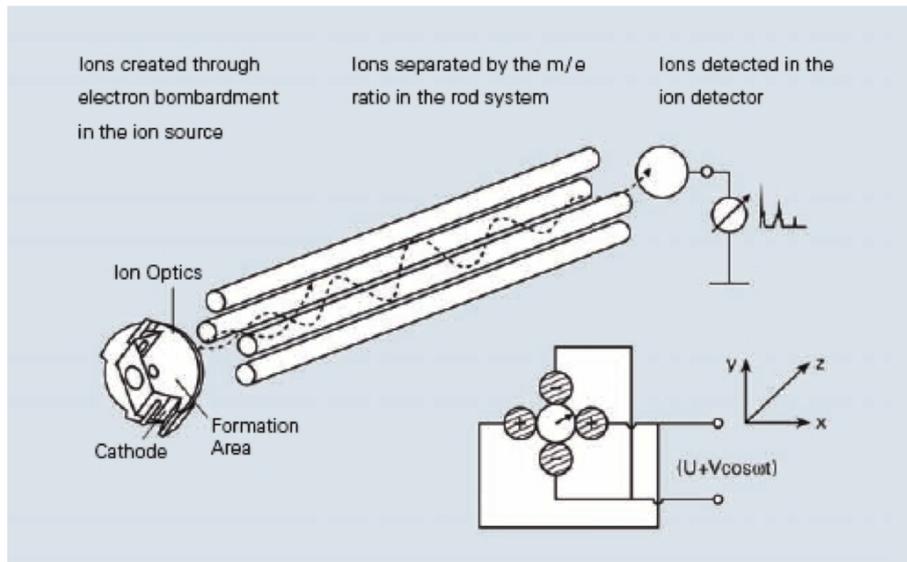


Figura 2.1: Schema del sistema ad aste quadrupolo dello spettrometro PRISMA.

Nel processo di ionizzazione, una piccola percentuale del gas presente nella camera a vuoto viene convertito in ioni per mezzo del bombardamento elettronico a bassa energia. Questo fenomeno produce ioni con carica po-

sitiva singola o multipla. L'energia di collisione degli elettroni ha un forte effetto sul numero e sul tipo di ioni prodotti. Il numero degli ioni prodotti aumenta rapidamente all'aumentare dell'energia degli elettroni, fino a un massimo (50-150 eV), per poi diminuire lentamente. Per avere una grande sensibilità, la produzione di ioni deve essere massima. Un problema frequente che si riscontra quando si analizzano miscele di diversi gas è quello dell'*overlapping* delle correnti ioniche di diversa origine su certi numeri di massa. Grazie alla dipendenza dalla composizione e dai rapporti di concentrazione della miscela di gas è possibile formulare appositi algoritmi e procedure di calibrazione per evitare questa sovrapposizione. Alla sorgente di ioni (*Ion Source*) le particelle neutre sono ionizzate da elettroni che sono emessi da un filamento (tungsteno per ultravacuo) per poi venire accelerate fin a raggiungere valori corrispondenti al potenziale del campo del quadrupolo. Questo processo riduce reazioni indesiderate tra ioni e particelle neutre, e aumenta la velocità di penetrazione nei campi di transizione. Tutte le impostazioni riguardanti le tensioni applicate al sistema quadrupolo possono essere variati con continuità dalla piattaforma software.

La qualità di un filtro a massa quadrupolo, ovvero la capacità di discriminazione di massa, aumenta all'aumentare del diametro dell'asta e della sua lunghezza, ed è anche proporzionale alla frequenza del campo prodotto.



Figura 2.2: Spettrometro PRISMA.

Lo spettrometro PRISMA ha come detector una coppa di Faraday, il migliore tra i vari rilevatori per quanto riguarda gli errori sistematici. Nella coppa di Faraday (*Faraday Collector*) un convertitore trasforma la corrente portata dagli ioni in un segnale di voltaggio a essa proporzionale (limite di sensibilità: 10^{-16} - 10^{-14} A). Il segnale della coppa di Faraday non è affetto da degenerazione o effetti di discriminazioni di massa nel detector. La coppa di Faraday ha anche una stabilità a lungo termine e una resistenza termica alta, ma può essere usata solo per rilevare ioni positivi.

Il rilevamento di ioni rimane un processo statistico: gli ioni urtano il detector in intervalli random. Se è richiesta un'accuratezza particolare, allora deve essere misurato un certo numero di eventi, poiché l'errore statistico è di circa $N^{-1/2}$.

Il funzionamento delle componenti necessita di moduli elettronici che sono installati nelle unità di controllo. Questi moduli sono interconnessi da bus di dati e, all'inizio delle misurazioni, i parametri di impostazione sono mandati dal calcolatore alle unità di controllo, dove vengono salvati e caricati.

Sono due i metodi di misura possibili con lo spettrometro di massa: uno è il MID (*multi ion detection*) uno è l' MCD (*multi concentration detection*). I segnali di tutti i numeri di massa sono misurati dallo stesso gain, e quindi un piccolo segnale che è nascosto in un grande segnale non potrà essere rilevato. Il segnale cambia a seconda dello specifico numero di massa: dai canali dello spettrometro vengono importati segnali relativi a numeri di massa diversi, mentre il campione si riscalda. Il segnale MID riporta la corrente che viene rilevata attraverso lo spettrometro, mentre il segnale MCD la concentrazione di un determinato ione rispetto al gas totale analizzato. Il guadagno di misura di ogni canale può essere aggiustato separatamente, così che il range dinamico della misurazione sia largo e l'accuratezza della misura migliore. Il numero delle curve di desorbimento termico che possono essere misurate allo stesso tempo è limitato al numero di canali dello spettrometro di massa quadrupolo.

Le principali caratteristiche tecniche di tale spettrometro sono:

1. Il detector: coppa di Faraday;
2. pressione massima di 10^{-4} mbar;
3. intervallo di massa: 1 - 300 amu;
4. limite di rivelazione: 10 - 12 mbar;
5. velocità di misura: 10 ms - 60 s/amu.

Lo spettrometro è connesso alla camera da vuoto tramite una valvola in modo che lo strumento possa rimanere sempre in vuoto. Il filamento di tungsteno che attiva la misura dello spettrometro deve essere acceso solamente quando la pressione in camera è inferiore circa 10^{-5} - 10^{-6} mbar. La misura dei gas residui presenti in camera viene gestita attraverso il software QUADSTAR 422.

2.3 Sistema di pompaggio

Per quel che concerne l'apparato di pompaggio, la camera è connessa a due pompe da vuoto. La prima è una pompa rotativa, che è in grado di far raggiungere al sistema uno stato di prevuoto (10^{-2} - 10^{-3} mbar), mentre la seconda è una pompa a diffusione, che, a regime, pone il sistema in uno stato di alto vuoto ($2 * 10^{-6}$ mbar).

I diversi tipi di pompe da vuoto coprono differenti intervalli di pressione; la velocità di pompaggio dipende dalla pressione all'ingresso della pompa e presenta sempre un andamento decrescente al diminuire della pressione di lavoro. In alcuni casi si ha una diminuzione della velocità di pompaggio a pressioni elevate. La pressione tenderà a diminuire progressivamente nel tempo, in quanto si ridurrà il flusso dei gas provenienti dal degassamento delle pareti del recipiente in vuoto.

2.3.1 Pompa Rotativa

Il sistema di pompaggio della rotativa è controllato da una valvola a 3 stati (*forward* – *central* – *backing*), come in fig. 2.3. Quando la leva è su *central*, ovvero è lasciata in posizione verticale, la rotativa non lavora né in camera né sul retro della pompa a diffusione. Quando la valvola è su *forward*, la rotativa aspira dalla camera, mettendo quindi quest'ultima in condizioni di prevuoto; posizionando, invece, la valvola su *backing*, la rotativa opera sul retro della pompa a diffusione. A monitorare lo stato di vuoto vi è un rivelatore di pressione (Pirani) connesso in corrispondenza all'uscita del tubo che connette la rotativa al sistema (fig. 2.6).



Figura 2.3: Connessione della pompa rotativa all'apparato.

2.3.2 Pompa a Diffusione

Principi di funzionamento della pompa a diffusione

Le pompe a diffusione non possono aspirare gas a pressione ambiente, come nel caso delle pompe rotative, perché la loro pressione di lavoro si estende da qualche 10^{-1} a 10^{-8} Pa per tutti i gas. Occorre prevedere allora che il recipiente da vuotare sia inizialmente connesso a una pompa meccanica (pompa primaria, quella rotativa in questo caso) che porti il vuoto a valori tali da cadere nell'intervallo operativo della pompa a diffusione. Nelle pompe a diffusione si utilizza un getto di molecole, ad alta velocità, di un vapore che ha la funzione di trasferire per urto una quantità di moto alle molecole del gas tale da evacuare in direzione della bocca di pompaggio. Nelle prime pompe si utilizzavano vapori di mercurio, nelle pompe attuali si utilizzano olii speciali con tensioni di vapore a temperatura ambiente di 10^{-7} - 10^{-8} Pa). In figura 2.4 è mostrato lo schema di funzionamento del getto molecolare.

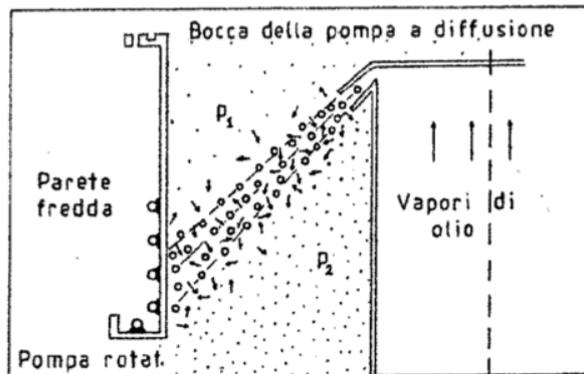


Figura 2.4: Schema del funzionamento del getto molecolare.

Le molecole di vapore, provenienti dal liquido in ebollizione localizzato alla base della pompa, passando attraverso una strozzatura anulare (a forma di becco), acquistano velocità di alcune centinaia di m/s dirette verso il basso, dove si trova la bocca di aspirazione connessa alla pompa meccanica che assicura il prevuoto, e verso la parete fredda della pompa. Le molecole del

gas che arrivano alla bocca della pompa a diffusione vengono trascinate nel getto di vapore ed acquistano una quantità di moto diretta verso il basso. Quando le molecole di vapore del getto incidono sulla parete fredda vengono condensate e ritornano sotto forma di liquido nel bagno che sta alla base della pompa, assicurando la continuità del meccanismo di pompaggio. Il trasferimento di una quantità di moto netta alle molecole dei gas che attraversano il getto si traduce in una differenza di densità molecolare e quindi di pressione tra le due regioni separate dal getto di vapore.

Viene di seguito descritto lo schema della pompa a diffusione a più stadi (fig. 2.5). Essa consiste di un cilindro con una flangia superiore per il collegamento al recipiente da evacuare e con un fondo contenente una resistenza da fornello elettrico per produrre i vapori del fluido di pompaggio (negli attuali sistemi commerciali più diffusi si tratta di olio minerale particolare). La camicia esterna della pompa è raffreddata per circa due terzi della sua altezza con una serpentina in cui circola acqua. Una bocca d'uscita posta in prossimità del fondo permette di scaricare i gas a pressione più elevata verso la pompa rotativa. Sulla bocca di connessione al recipiente sul condotto con la pompa meccanica sono poste trappole ben raffreddate (ad acqua o con freon o con azoto liquido) per evitare sia la diffusione del vapore d'olio nel recipiente da evacuare sia la diffusione del fluido nella pompa meccanica. La velocità di pompaggio in una pompa a diffusione varia con il tipo di gas.

Pompa a diffusione in Jarvis

Nella fig. 2.6 è mostrata la pompa a diffusione utilizzata nell'apparato di misura Jarvis. La pompa a diffusione è collegata sul fondo a quella rotativa in modo che quest'ultima possa aspirare le molecole che vengono condotte in quel punto dall'azione della diffusione degli olii, ed è connessa alla camera dell'apparato attraverso una valvola manuale che apre e chiude questa comunicazione (leva nera in fig. 2.6). Affinché la pompa funzioni e sia operativa senza rischi, è necessario che, al momento dell'accensione di tale strumento, la pompa rotativa sia in funzione, la leva di controllo di tale pompa sia su

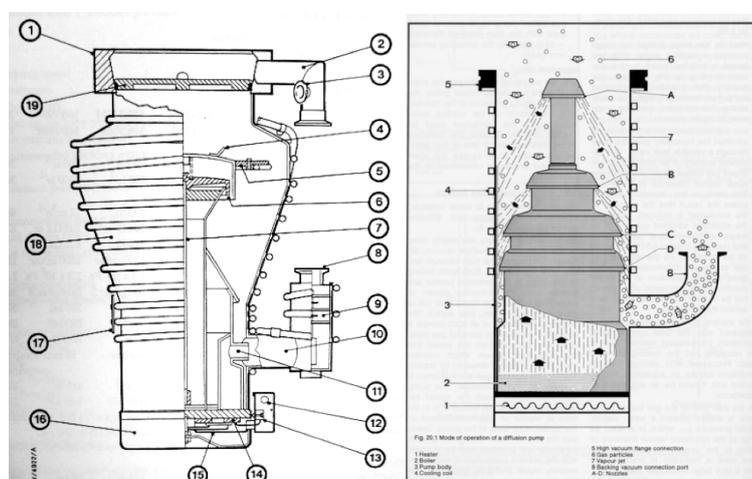


Figura 2.5: Schemi della struttura e del funzionamento di una pompa a diffusione.

backing e che sia stato ottenuto uno stato di prevuoto sul fondo della pompa a diffusione. È inoltre necessario aprire i rubinetti per lo scorrimento dell'acqua di raffreddamento che mantengono il sistema refrigerato attraverso le canalette a spirale, come descritto in precedenza.

2.4 Rilevatori di Pressione

Nell'apparato sono presenti due rilevatori di pressione. Il primo, Pirani, è connesso adiacente al tubo che collega la pompa rotativa al sistema. Esso monitora quindi lo stato di prevuoto della camera e del retro della pompa di tipo diffusione. Il suo intervallo di pressione è dai 1000 ai 10^{-3} mbar. Il secondo, Penning, è connesso direttamente alla camera e, poiché il suo intervallo di pressione è tra 10^{-8} e 10^{-2} mbar, deve essere acceso solamente dopo che la camera è in comunicazione con la pompa a diffusione da qualche minuto, in modo da non danneggiare lo strumento stesso. Entrambi i dispositivi sono collegati a un monitor comune da cui è possibile controllarne l'accensione e lo spegnimento e leggerne il valore quando operativi.



Figura 2.6: Pompa a diffusione nell'apparato Jarvis.

2.5 Generatore di Tensione

Alla camera è collegato anche un generatore di tensione, il quale serve a riscaldare il fornetto che si trova al suo interno. Tale generatore è regolabile manualmente sia in tensione (0 - 150 Volt) sia in corrente (0 - 15 Ampere) attraverso due manopole, avendo una potenza massima di 1200 Watt e sensibilità di 1 volt e 0,1 ampere (fig. 2.7). Al generatore sono collegati due fili, uno per il polo positivo e uno per il polo negativo di tensione, che sono inseriti poi nella camera e collegati al fornetto.

2.6 Termocoppie

Alla camera sono collegate due termocoppie di tipo K, utilizzate per monitorare la temperatura all'interno del fornetto e all'esterno. Il loro valore



Figura 2.7: Sopra: generatore di tensione. Sotto: monitor per i rilevatori di pressione e interruttori di accensione delle pompe da vuoto.

viene letto attraverso un dispositivo MyDaq (National Instrument) connesso a un calcolatore.

2.7 Fornetto

Per la realizzazione di tale apparato è stato utilizzato un fornello in grado di arrivare a una temperatura di circa 500°C . Al fine di isolare termicamente tale oggetto, è stato progettato un supporto in grado di sostenere il fornello e isolarlo al tempo stesso.

Come riportato dalla fig. 2.8, il supporto del fornello poggia su un parallelepipedo in acciaio, ancorato al fondo della camera. Tale supporto è a forma di L e permette di fissare il fornello a diverse altezze, a seconda delle esigenze, tramite un'asola. Inoltre, tra il fornello e il supporto è collocato un cilindro in pirofillite (silicato di alluminio), che è stato trattato ad una temperatura di circa 800°C in seguito alla lavorazione meccanica, in modo che esso assumesse molte delle proprietà delle ceramiche cotte, tra cui quelle di isolante termico. Prima del trattamento, in tale cilindro sono state rica-

vate le sedi delle viti per poter ancorarlo al fornello. Il fornello ha anche un involucro esterno per l'isolamento termico, il quale è stato agganciato tramite viti in cui sono stati posti degli anelli di ceramica, sempre al fine di isolare termicamente il fornello dal resto dell'apparato. Nel supporto metallico a L e nel cilindro di pirofillite è stato anche praticato un foro passante in modo da poter inserire una delle due termocoppie disponibili in camera, così da poter monitorare la temperatura all'interno del fornello.

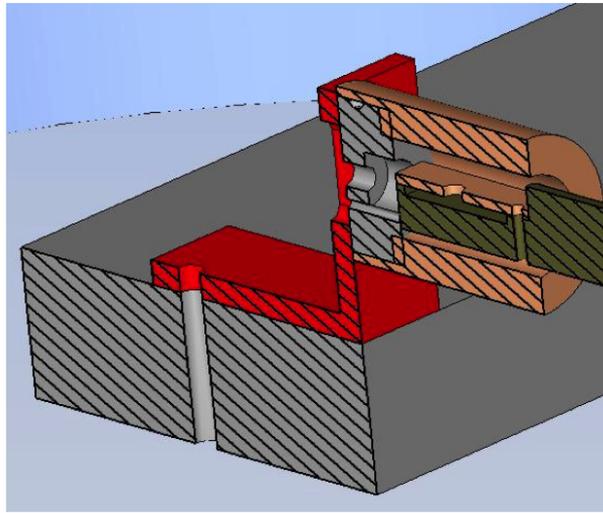


Figura 2.8: Schema del supporto del fornello. In basso, la base metallica (grigio) su cui poggia la struttura di sostegno al fornello (rosso), cui è collegato, tramite il cilindro di pirofillite (grigio), il fornello (arancione).

2.8 Inserimento del campione

La struttura del portacampione è stata completamente disegnata e realizzata ad hoc per tale apparato. Poiché, al fine delle misure, il campione deve poter essere situato o all'interno o all'esterno del fornello, il portacampione progettato è composto di due parti: il sistema di immissione ed estrazione, che è collegato esternamente alla camera, e il portacampione vero e proprio, situato all'interno.

2.8.1 Struttura di immissione del campione

Il sistema per l'immissione del campione dentro al fornetto è collegato ad una flangia di comunicazione con la camera all'esterno della medesima. Com'è possibile osservare dalla fig. 2.9, tale struttura è composta da una vite che può essere avvitata o svitata senza difficoltà: tale operazione fa avanzare o ritirare l'asta metallica in cima alla quale è posto il portacampione. Per minimizzare le perdite di pressione dovute allo spostamento di tale asta, è stato posto un ingrassatore prima del collegamento con la flangia della camera.

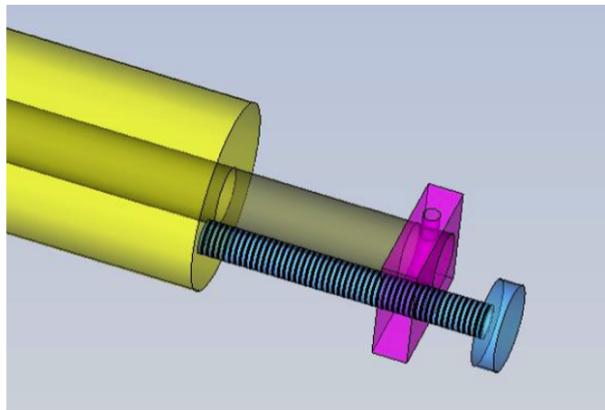


Figura 2.9: Struttura di immissione del campione: una vite (in azzurro) permette di immettere ed estrarre il portacampione fissato all'estremità della barra metallica posta a fianco della vite e collegata ad essa tramite un supporto (in viola). Sulla sinistra è posto l'ingrassatore (giallo), prima del collegamento con la flangia della camera.

2.8.2 Portacampione

Il portacampione è stato opportunamente disegnato e realizzato in modo che si possa agganciare esattamente nell'asta metallica che è regolata dalla vite esterna alla camera e, dall'altra estremità, che possa entrare senza complicazioni nella cavità del fornetto, come in fig. 2.10. Il vano del por-

Il portacampione può contenere all'incirca 0.5 cm^3 di materiale. Come è possibile notare nella fig. 2.12, il porta campione è dotato di un coperchio in cui è stato praticato un foro per dar modo al gas di desorbire nella camera.

Il sistema del portacampione è stato opportunamente regolato in modo che quando la vite esterna giunge a fine corsa, il portacampione interno poggia contro il cilindro di pirofillite, che è parte della struttura di sostegno del fornello, e, quindi, anche contro la termocoppia inserita al suo interno. In questo modo si può misurare con precisione la temperatura di tutti gli oggetti all'interno del fornello.

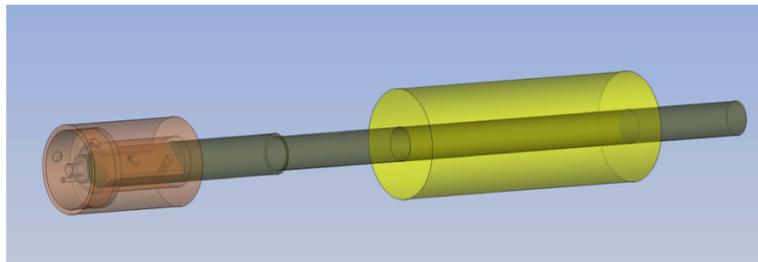


Figura 2.10: Struttura del portacampione: all'estremità dell'asta metallica interna alla camera viene fissato il portacampione costruito ad hoc per questo apparato.

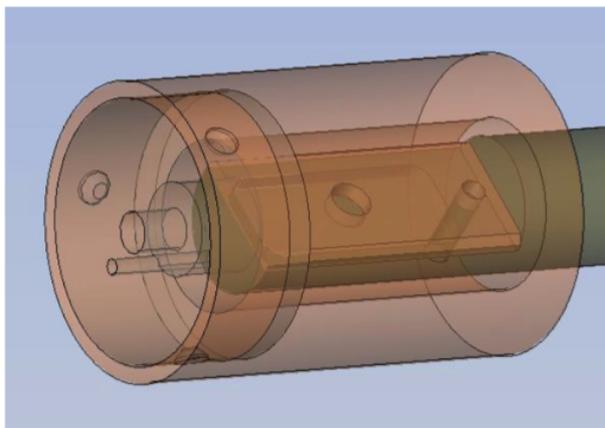


Figura 2.11: Struttura del portacampione: dettaglio dove si nota la lavorazione del cilindro di pirofillite.

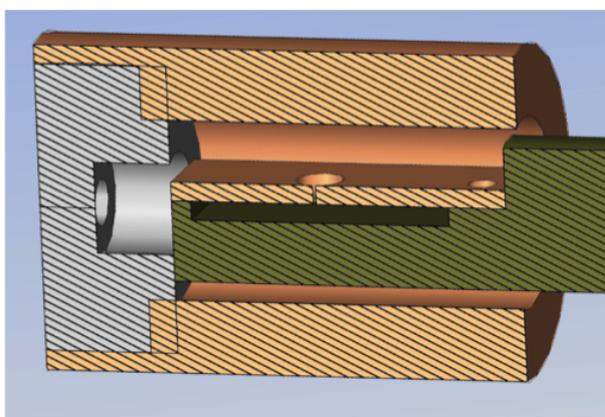


Figura 2.12: Struttura del portacampione: sezione trasversale del portacampione inserito all'interno del fornetto, in cui si nota il coperchio forato sopra il vano per il campione.

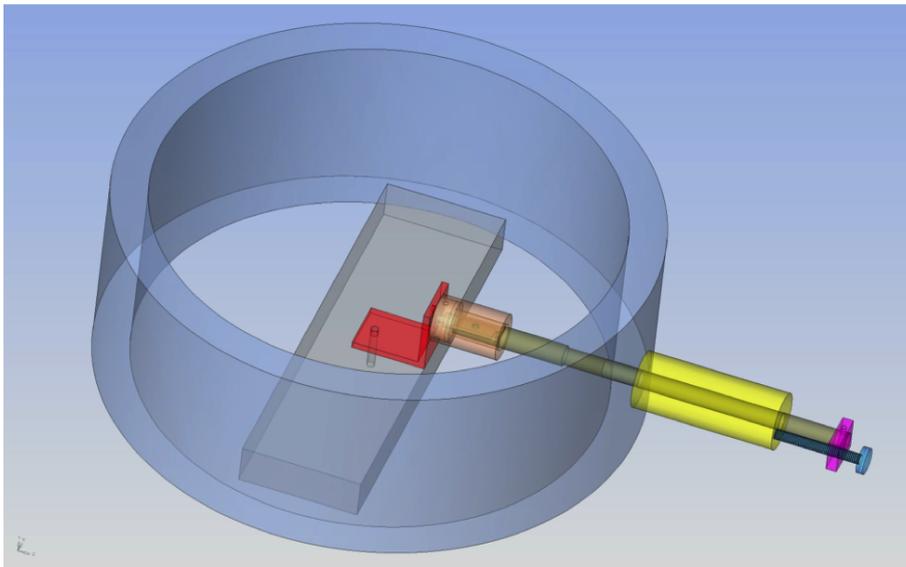


Figura 2.13: Vista dall'alto delle parti meccaniche costruite ad hoc per questo apparato: struttura di sostegno al fornello, portacampione e struttura esterna di immissione del portacampione nel fornello.

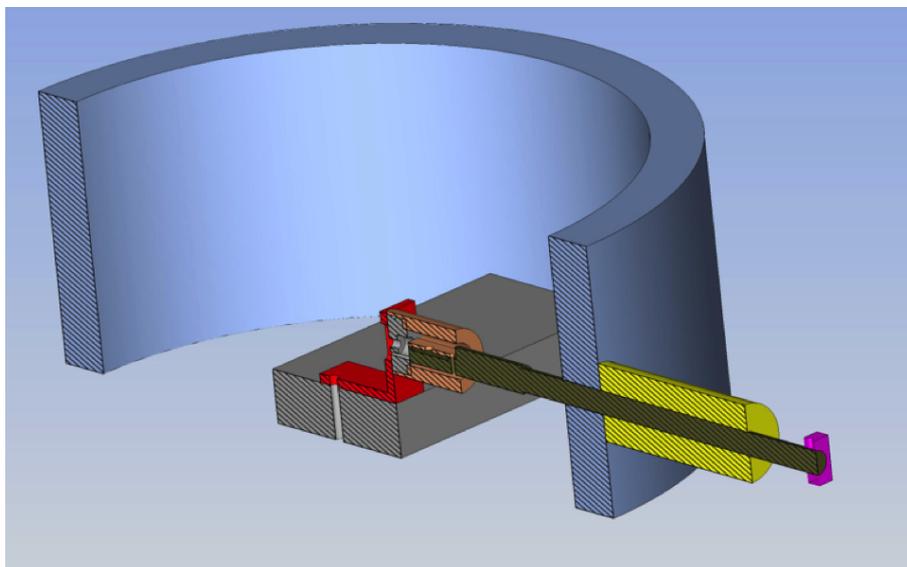


Figura 2.14: Sezione trasversale delle parti meccaniche costruite ad hoc per questo apparato: struttura di sostegno al fornello, portacampione e struttura esterna di immissione del portacampione nel fornello.

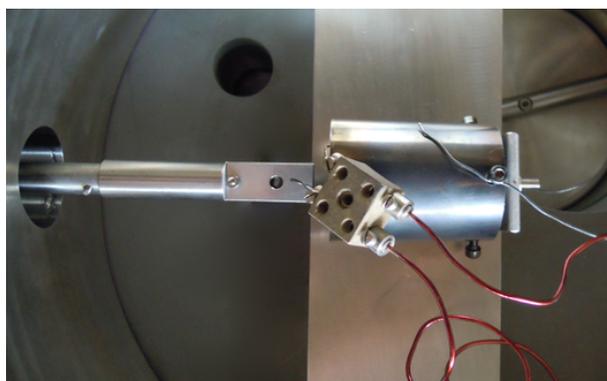


Figura 2.15: Fotografia della strumentazione: a sinistra, portacampione posto esternamente al fornello, in cui è possibile vedere il coperchio forato; a destra, fornello coperto dal rivestimento metallico e collegato al generatore di tensione. In ultimo, sul rivestimento è appoggiata la termocoppia esterna al fornello.

Capitolo 3

Software

Per monitorare la temperatura ed effettuare l'analisi dei gas all'interno della camera, è stato sviluppato un programma LabView in grado di raccogliere questi dati dagli strumenti a disposizione nell'apparato, cioè le termocoppie e lo spettrometro di massa.

3.1 Software Temperatura

Per monitorare la temperatura all'interno e all'esterno del fornello inserito nella camera da vuoto, vi sono due termocoppie di tipo K. Una è direttamente inserita all'interno del fornello attraverso un foro passante per il supporto a L e il cilindro di pirofillite, l'altra è posta a contatto con la copertura esterna del fornello. Con l'utilizzo del multimetro di una MyDAQ è possibile ricevere direttamente il dato in uscita attraverso un semplice programma, sfruttando la funzione *Convert Thermocouple Reading*, che converte il segnale di tensione in entrata dalla termocoppia in un segnale di temperatura, a seconda del tipo di termocoppia utilizzata, e aggiunge una correzione dovuta al valore del giunto freddo di riferimento, come in fig. 3.1

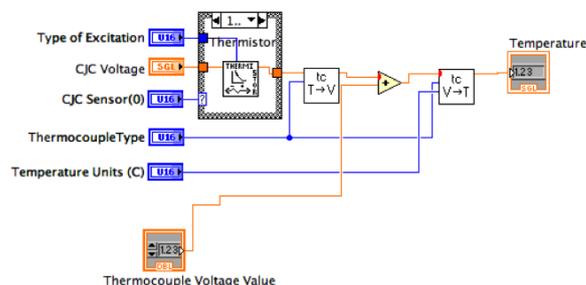


Figura 3.1: Block Diagram di Convert Thermocouple Reading.vi

3.2 Software Spettrometro

Lo spettrometro di massa PRISMA ha un proprio software di riferimento con il quale comunica per l'impostazione dei parametri e il funzionamento dello strumento, cioè il programma QUADSTAR 422 (QS422). Tuttavia, questo software offre scarsa praticità, e ha varie carenze, prima tra tutte quella di non poter salvare i dati analizzati in un formato tale da poter esser visualizzati con altri software. Per questo, è stato necessario realizzare un programma LabView che comunicasse con QUADSTAR 422, raccogliendone i dati dell'analisi. Procedendo per gradi, si darà ora una descrizione delle principali componenti necessarie al corretto funzionamento di QUADSTAR 422, e in seguito si mostrerà com'è stato possibile mettere in comunicazione i due software (QS422 e LabView) attraverso il DDE (Dynamic Data Exchange).

3.2.1 QUADSTAR 422

Il software con il quale comunica direttamente via seriale lo spettrometro è in grado di analizzare le concentrazioni dei gas presenti nel tubo a vuoto cui lo strumento è connesso. Il software è suddiviso in vari sotto-programmi, che permettono di creare sequenze di analisi, utilizzarle e impostare i parametri opportuni.

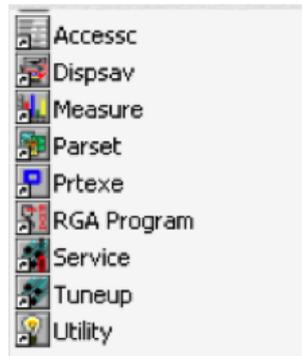


Figura 3.2: Software di QUADSTAR 422.

Monitoraggio gas

Per poter cominciare un'analisi, è necessario accendere il filamento di tungsteno presente all'interno dello strumento, selezionando il software *Measure* e andando su *Setup - SEM/Emission* e spuntare l'apposita casella (Emission). In basso a destra, l'icona del filamento diventerà gialla una volta eseguita questa operazione.



Figura 3.3: Finestra di accensione del filamento dello spettrometro.

Visualizzazione dei dati

Per osservare i dati relativi ai gas residui presenti nella camera, è possibile visualizzare sia le concentrazioni percentuali sia la corrente prodotta dai

gas, utilizzando il programma *Measure*. MCD seleziona la concentrazione delle masse residue, mentre MID la corrente prodotta dagli ioni. Si possono scegliere tre modalità per visualizzare questi risultati: tabella dati, istogramma o grafico temporale. È anche possibile passare da un tipo di modalità all'altra durante l'acquisizione.

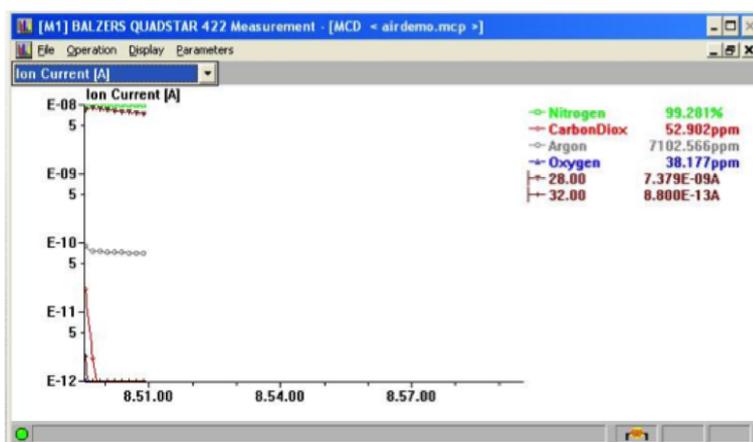


Figura 3.4: Una delle tre rappresentazioni di dati ottenibili con QS422: grafico temporale. In basso a destra l'icona del filamento è gialla: il filamento è acceso.

Modificare il tipo di gas da analizzare

Utilizzando il programma *ParSet* è possibile scegliere quali gas voler analizzare. Dal menù *Scan* e selezionando la voce *Scan MCD* e un corrispondente programma, si aprirà una tabella come in fig. 3.5.

La modifica della tipologia di gas in esame è strettamente manuale:

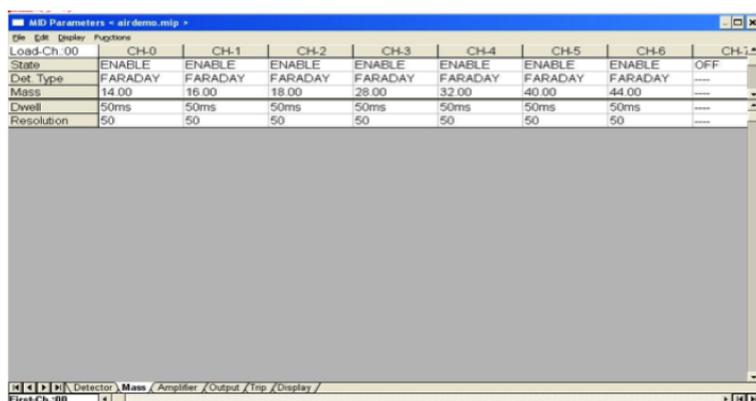
per MCD : dalla guida all'uso del software Quadstar 422 è possibile trovare i valori corrispondenti a ogni gas, che vanno inseriti nella tabella 3.5, ciascuno con i corrispettivi pesi per ogni singolo gas;

per MID : la tabella di impostazione dei parametri è un po' più complessa (fig.3.6), ma fa sempre riferimento a valori rintracciabili dal manuale d'uso del software ([24]).

#	Comp.	Mass	0	1	2	3	4
0	Nitrogen	28	1	0	0	0	
1	CarbonDiox		0	0	0	163.5	
2	Argon		0	0	13.9	0	
3	Oxygen		0	3.101	0	0	
4							

Figura 3.5: Tabella per la modifica dei gas da analizzare.

In questo modo è possibile sfruttare una sequence già prodotta dalla casa di costruzione del software per monitorare facilmente diversi gas.



Load-Ch. 00	CH-0	CH-1	CH-2	CH-3	CH-4	CH-5	CH-6	CH-7
State	ENABLE	OFF						
Det. Type	FARADAY	----						
Mass	14.00	16.00	18.00	28.00	32.00	40.00	44.00	----
Dwell	50ms	----						
Resolution	50	50	50	50	50	50	50	----

Figura 3.6: Tabella di modifica parametri MID.

Come scrivere una *sequence*

Per l'utilizzo della tecnologia DDE, che verrà descritta nel paragrafo seguente, è necessario poter scrivere una semplice *sequence* nel linguaggio di Quadstar 422, cioè un file eseguibile che sfrutta, in questo caso, un programma già sviluppato dalla casa produttrice del software. In questa sequence sono immessi pochi dati, ma essenziali:

1. il numero di cicli da far svolgere all'eseguibile (cycles);

2. il programma preimpostato (es: airdemo);
3. un'etichetta che dà il nome al *Service*, da sfruttare nella tecnologia DDE (Service = Cori).

Nota: impostando un numero elevato di cicli e di iterazioni di loop di acquisizione si evita l'interruzione indesiderata di acquisizione dati. Un esempio di *sequence* è riportato in fig. 3.7.

```
SetPar( Cycles=10000 )

DDEInit( Service="Cori" )
Loop( i[0]=1;10000 )

MCD( Par="c:\qs422\par\airdemo.mcp", SaveGfa=0 )
DDEClose()

Message( Text="DDE stop working. Good job??", Confirm=on )
```

Figura 3.7: Esempio di sequence.

Una volta scritta una sequenza, è possibile anche modificare il programma eseguibile al suo interno, utilizzando lo strumento di modifica dei parametri. Attraverso il software *ParSet*, alla voce di editor, si può selezionare la sequenza da modificare e sostituire le variabili esterne (es: i programmi invocati), come in fig.3.8.

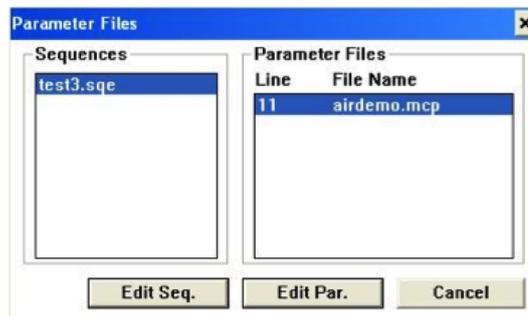


Figura 3.8: Finestra di modifica parametri di una sequence.

3.2.2 DDE - Dynamic Data Exchange

Il DDE (Dynamic Data Exchange) è un processo attraverso il quale è possibile scambiare dati tra software che lavorano su una stessa piattaforma (Windows XP, in questo caso). La comunicazione avviene nel seguente modo: due programmi, contemporaneamente in esecuzione, possono scambiare dati tra loro, tramite un apposito protocollo. Il programma richiedente specifica un Service e un Topic, cioè due stringhe che selezionano in modo univoco il programma cui richiedere i dati, e tramite una *request* è possibile ricevere i dati in copia e utilizzarli. La tecnologia DDE non è la più avanzata (ce ne sono altre più efficienti, come ActiveX) e nemmeno la più sicura, ma è l'unica che il software Quadstar 422 supporta per lo scambio dinamico di dati.

Protocollo

1. su QS422, è necessario creare una sequence che imposti:
 - (a) il nome del Service cui Labview debba fare riferimento,
 - (b) il numero di volte in cui sia possibile fare l'analisi dei dati,
 - (c) il programma di analisi.
2. In Labview, esiste una libreria apposita di funzioni per il DDE. Le funzioni *open/close conversation* e *request data* sono quelle principalmente utilizzate in questo caso (fig. 3.9). Inoltre, esistono anche funzioni per eseguire il check dei valori a intervalli regolari di tempo, ma che risultato incompatibili con molti programmi, tra cui QS422.

Il programma in esame sfrutta la tecnologia DDE essenzialmente per ricavare un grafico dei dati richiesti e ottenuti da QS422, con la possibilità di cambiare la frequenza di acquisizione, e salvare in modo funzionale questi dati per elaborazioni successive. Inoltre, è possibile seguire i cambiamenti di concentrazione di un singolo gas, per avere un maggiore focus sulle fluttuazioni di quest'ultimo.

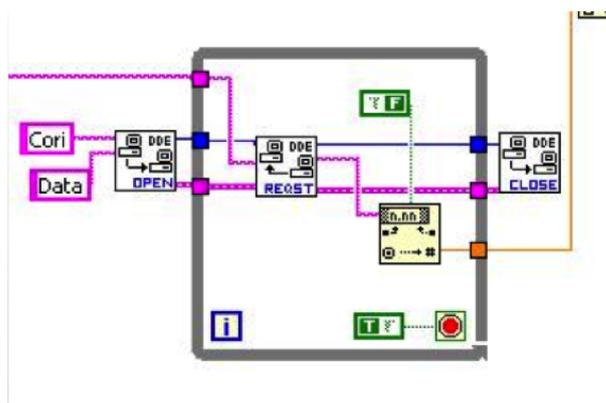


Figura 3.9: Ciclo di lettura dati con Labview tramite DDE.

3.2.3 Jarvis.vi

Il VI Jarvis.vi è stato realizzato per monitorare la concentrazione dei gas in camera e la temperatura dentro il fornetto durante gli esperimenti di desorbimento termico. Verranno ora descritte in dettaglio le varie parti di questo VI.

Front Panel

Nel front panel di Jarvis.vi vi è il riquadro SETTING, dove si chiede all'utente di specificare alcune impostazioni per il corretto monitoraggio della camera e il conseguente salvataggio dei dati (fig.3.10). In particolare, si richiede di stabilire, per quanto riguarda il controllo termico, l'unità di misura (celsius, kelvin, fahrenheit), il voltaggio del giunto freddo, il tipo di termocoppia, il sensore del giunto freddo e il tipo di eccitazione cui si fa riferimento. Viene poi chiesto di scrivere i nomi dei gas che si intendono monitorare, con l'attenzione che essi devono essere scritti nello stesso ordine in cui compaiono nel programma di Quadstar 422 che verrà utilizzato per attivare l'analisi spettroscopica. Viene poi chiesto di scegliere un rate di acquisizione per il monitoraggio e il salvataggio dei dati (tale impostazione può essere anche

modificata durante la misura) e infine l'utente può scegliere tra i gas immessi quale vedere in dettaglio, attraverso il menù a tendina GAS select.

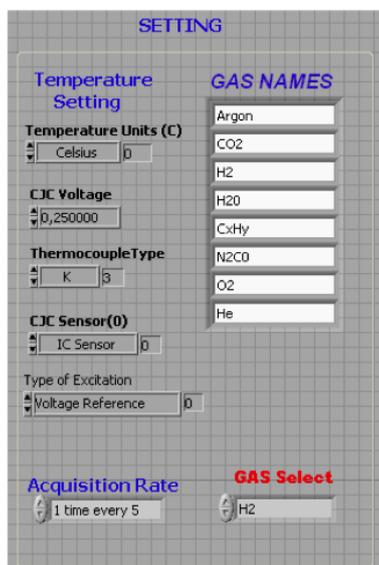


Figura 3.10: Front Panel di Jarvis.vi: pannello delle impostazioni.

A destra di tale riquadro d'impostazione, vi è il grafico corrispondente al GAS select, ovvero viene riportato l'andamento della concentrazione di un singolo gas, prescelto dall'utente e modificabile durante la misura stessa.

Infine, a destra di quest'ultimo grafico, viene riportata una tabella con i valori delle concentrazioni dei singoli gas, la temperatura e un grafico analogo a quello visibile con il programma QUADSTAR 422, ovvero riportante tutte le concentrazioni dei gas nel tempo (fig.3.11).

Block Diagram

Nel block diagram di Jarvis.vi vengono aperti due collegamenti con il software QUADSTAR 422 tramite DDE, viene monitorata la temperatura e viene impostato il salvataggio dei dati. Procedendo con ordine, la prima operazione per la connessione tramite DDE è quella di associare un codice (gfa[0][n], con n=0,1,2,3..) a ogni nome dato dall'utente nel pannello di

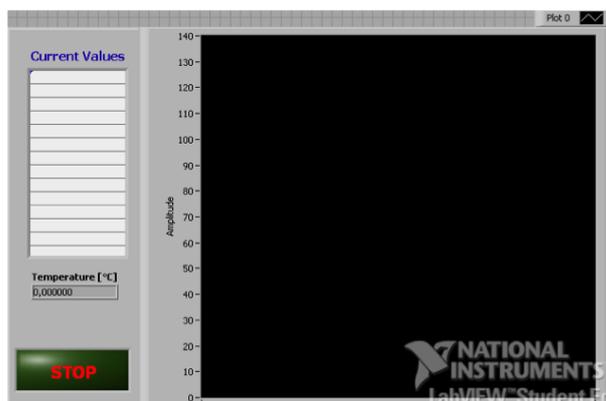


Figura 3.11: Front Panel di Jarvis.vi: tabella dati e grafico delle concentrazioni dei gas in camera.

impostazione ai gas da analizzare (fig. 3.12). In questo modo viene creato un array di stringhe che viene poi letto in due parti diverse del programma per la comunicazione tramite DDE.

La prima di queste realizza il grafico per il monitoraggio di un singolo gas: dall'array di stringhe creato in precedenza, viene estratta quella d'interesse (selezionata dal comando GAS select) e immessa nel ciclo di lettura tramite DDE. In tale ciclo, dopo aver aperto la comunicazione tramite il VI *DDE Open*, viene fatta richiesta di lettura con il VI *DDE Request* e il dato ottenuto, convertito da formato stringa a double, viene poi immesso nel grafico di singolo gas come descritto nel precedente paragrafo. Infine viene chiusa la comunicazione tramite DDE appena fuori dal ciclo, con il VI *DDE Close* (vedi fig. 3.9).

La seconda comunicazione tramite DDE viene aperta dentro a un ciclo for, in cui viene ripetuto la stessa procedura di lettura dei dati sopra riportata, ma tale operazione è fatta per ogni gas, in modo da ottenere, alla fine del ciclo, un array riportante i vari valori di concentrazione di ogni gas analizzato. All'interno del ciclo for è presente anche l'indicatore della temperatura, derivante dalla porzione di programma a essa dedicata, illustrata in fig. 3.14.

Il controllo della temperatura avviene come descritto nel paragrafo 3.1

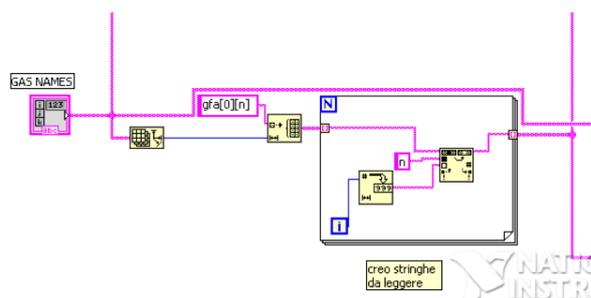


Figura 3.12: Jarvis Block Diagram: associazione codice ai nomi del gas.

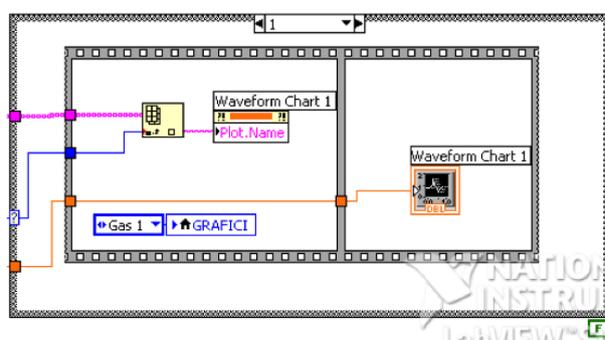


Figura 3.13: Jarvis Block Diagram: creazione dei grafici per il monitoraggio dei singoli gas attraverso il comando *GAS Select*.

attraverso l'uso del VI *Convert Thermocouple Reading*, il quale, basandosi sulle impostazioni fornite dall'utente dal riquadro setting del front panel, converte il segnale di tensione derivante dalla termocoppia in un dato di temperatura, aggiungendo la correzione data dal giunto freddo (fig. 3.1). Per ottenere i dati dalla termocoppia dal multimetro della MyDAQ è stato utilizzato il DAQ Assistant.

Tutta la sequenza di lettura e salvataggio dati è posta entro un ciclo while, il quale è temporizzato attraverso il comando di *Acquisition Rate* del riquadro SETTING nel front panel. I dati ottenuti dalla seconda comunicazione tramite DDE insieme a quelli della temperatura vengono raccolti in un file di testo, creato all'inizio dell'esecuzione del VI.

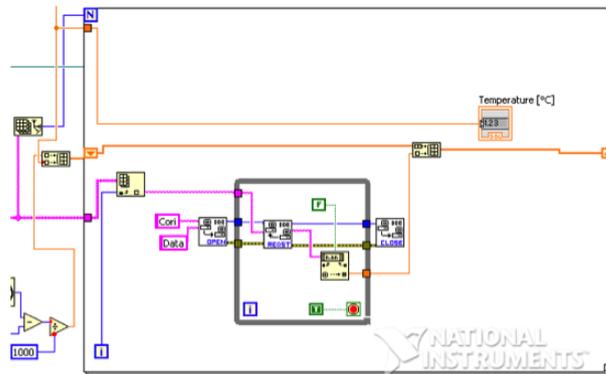


Figura 3.14: Jarvis Block Diagram: lettura di tutte le concentrazioni dei gas tramite for loop.

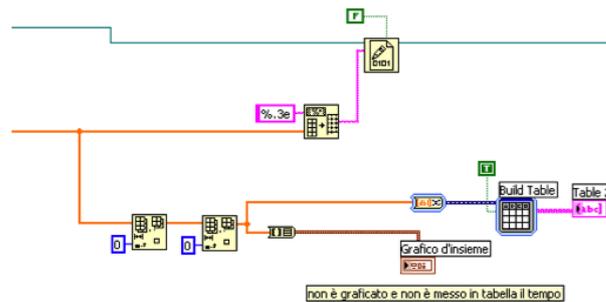


Figura 3.15: Jarvis Block Diagram: Scrittura dei dati su file di testo.

Capitolo 4

Esperimenti

Per poter effettuare esperimenti di desorbimento termico, è necessario eseguire una serie di operazioni preliminari al fine di preparare l'apparato strumentale alla misura. Tali procedure e gli esperimenti di desorbimento compiuti saranno oggetto di questo capitolo.

4.1 Operazioni Preliminari

Prima di accendere le pompe da vuoto, è necessario porre nel portacampione interno alla camera la sostanza di cui si vuole studiare la curva di desorbimento termico. Con cautela, quindi, si apre la camera e si pone il campione nel sito apposito. Tale operazione è possibile solamente se il portacampione è fuori dal fornello, e in tale posizione deve rimanere anche dopo l'immissione del campione. Si chiude poi il portacampione con il coperchio forato, e si provvede alla pulizia della camera.

Dopo queste prime operazioni si chiude la camera, si verifica che la leva di apertura della comunicazione tra camera e pompa a diffusione sia su *close* e che la levetta nera di comunicazione della rotativa con l'apparato sia in posizione verticale. Si verifica anche che la valvola di comunicazione dello spettrometro sia chiusa, cioè che lo spettrometro si trovi in vuoto, come descritto al par. 2.2.

A questo punto si aziona la pompa rotativa tramite gli appositi interruttori e si posiziona la levetta nera su *forward*. In questo modo, la pompa rotativa inizia ad aspirare dalla camera. Si accende il rilevatore Pirani per monitorare la pressione e si aspetta che essa arrivi a $10^{-3} \div 2 * 10^{-2}$ mbar. Raggiunto così nella camera uno stato di prevuoto, spostare la levetta nera su *back*, e si aspetta che si formi circa lo stesso stato di vuoto anche sul fondo della pompa a diffusione.

Quando sia la camera sia il fondo della pompa a diffusione sono in stato di prevuoto, si aziona l'interruttore di accensione della pompa a diffusione e si aprono i rubinetti dell'acqua per il raffreddamento del corpo della pompa a diffusione. Si attendono circa 20 minuti affinché la pompa si scaldi ed entri a regime. A questo punto, si sposta lentamente la leva di comunicazione tra pompa a diffusione e camera da *close* a *open*. Si attende qualche minuto e si accende il secondo controllo di pressione, il Penning, per monitorare il vuoto in camera.

In seguito, si apre la valvola di comunicazione tra spettrometro e camera, e si attende fino a che in camera vi sia una pressione di circa $2 * 10^{-6}$ mbar o inferiore (circa 24 ore).

A questo punto, le operazioni preliminari affinché possa essere eseguito un esperimento di desorbimento termico sono concluse. È fondamentale ricordare sempre che la pompa a diffusione può essere accesa solamente se sul fondo di essa è stato già raggiunto uno stato di prevuoto, e che per tutta la durata dell'utilizzo di tale pompa è necessario avere acqua corrente che raffreddi il sistema, per evitare che gli olii si brucino e la pompa smetta di funzionare correttamente.

4.2 Utilizzo della strumentazione

Alla camera sono collegati tutti gli strumenti necessari per poter effettuare un esperimento di desorbimento termico. Nel dettaglio, oltre al display per il monitoraggio della pressione rilevata dai due sensori già descritti nel

precedente capitolo, sono collegati al fornello i due terminali di un generatore di tensione, regolabile manualmente sia in tensione (volt) sia in corrente (ampere). Tale strumento serve ovviamente a riscaldare il fornello e a portare quindi l'interno di esso a una temperatura omogenea, rilevabile attraverso la termocoppia inserita. La sensibilità del generatore è di un volt.

Delle due termocoppie inserite nella camera, solamente una, quella di maggior interesse (ovvero quella dentro al forno), è collegata al dispositivo MyDAQ, sfruttando il multimetro di questo strumento. La MyDAQ si connette direttamente via USB al computer.

Lo spettrometro PRISMA si collega tramite seriale RS-232 al computer, e, come descritto in precedenza, viene attivato con l'accensione del filamento di tungsteno, operazione possibile solamente se la pressione in camera è già circa 10^{-5} mbar o inferiore.

I dati provenienti da MyDAQ e PRISMA vengono raccolti da un unico programma, ovvero Jarvis.vi, descritto nel par. 3.2.3. Per poter compiere la misura è quindi necessario avviare il programma *Measure* di QUADSTAR422 e scegliere la sequenza appositamente preparata (vedi par 3.2.1) ed eseguirla. A questo punto, è possibile aprire Jarvis.vi ed eseguirlo. Il programma chiederà sempre dove salvare i dati, e l'utente può specificare il nome del file e la locazione in memoria dello stesso. Fatto ciò, il programma inizia a registrare i dati.

4.3 Procedura di misura e test qualitativo

L'esperimento preliminare, effettuato per testare l'apparato, consiste nel compiere misure di desorbimento termico usando un campione di idruro di magnesio, al fine di testare qualitativamente la riuscita della costruzione del prototipo, per poi procedere a una misura quantitativa e, quindi, di maggior interesse.

Innanzitutto, per verificare l'effettivo desorbimento del campione, è necessario avere un riferimento; a questo scopo, prima di inserire il campione

dentro il fornello, è stata effettuata la misura con il fornello vuoto, in modo da poter poi confrontare i dati raccolti e giungere a ragionevoli conclusioni circa l'affidabilità dell'apparato costruito.

La procedura di misura consiste in quanto segue. Una volta compiute in maniera adeguata tutte le operazioni preliminari (par. 4.1), si può far partire Jarvis.vi come descritto nel par.4.2. A questo punto, è necessario cambiare manualmente la tensione del generatore attraverso una delle due manopole di controllo (volt o ampere), in modo che la temperatura all'interno del forno inizi ad aumentare. L'obiettivo è avere un rate di temperatura per lo più costante, ad esempio, di 10 gradi al minuto. A parte la fase iniziale di riscaldamento (entro i 50 °C), non è difficile raggiungere questo rate, modificando opportunamente minuto per minuto la tensione del generatore. Quando la termocoppia rileva che nel fornello si è raggiunta una temperatura di circa 400°C, si termina l'esperimento, fermando l'esecuzione di Jarvis.vi e poi della sequence di QUADSTAR 422; infine si azzerla la tensione fornita dal generatore in modo che la temperatura diminuisca all'interno del fornello e dell'apparato.

La procedura di misura è abbastanza semplice, ma richiede la presenza costante di un operatore, principalmente per due motivi. Il primo, come già descritto, consiste nella necessità di dover modificare la tensione apportata dal generatore ogni minuto circa, per poter avere un rate costante di riscaldamento all'interno del fornello. Il secondo motivo concerne la pressione: è necessario, infatti, che essa non vada oltre i 10^{-4} mbar, altrimenti la strumentazione (spettrometro, rilevatore di pressione) potrebbe danneggiarsi. La pressione va quindi monitorata costantemente e, se raggiunge valori prossimi a 10^{-4} mbar, è necessario diminuire la tensione fornita dal generatore e spegnere lo spettrometro per evitare danni. Con miglioramenti successivi all'apparato di misura, che oltrepassano gli obiettivi di questo studio, le operazioni appena descritte di riscaldamento a rate costante e monitoraggio della pressione in camera verranno svolte in automatico.

Dopo aver compiuto la misura e raccolto i rispettivi dati con il campione

fuori dal fornello, si attende che la temperatura all'interno del fornello sia al di sotto dei 50°C e di seguito si introduce il campione all'interno del fornello, girando l'apposita vite collocata all'esterno della camera. Quando la vite giunge a fine corsa, il portacampione raggiunge il fondo del fornello, portandosi in contatto termico con la termocoppia. A questo punto è sufficiente ripetere la procedura di misura con gli stessi accorgimenti sopra descritti, per ottenere un secondo insieme di dati, da confrontare con i precedenti.

Da questo esperimento preliminare, si sono potuti ottenere i grafici in fig. 4.1, relativi alle due prese di dati, corrispondenti cioè alle situazioni con il fornello vuoto e con il campione dentro al fornello. Sull'asse delle ascisse è riportato il tempo, su quello delle ordinate la concentrazione percentuale di idrogeno rilevato dallo spettrometro dentro la camera. Si è effettuata la misura per avere un rate costante di temperatura di 10°C al minuto, fino a raggiungere i 400°C .

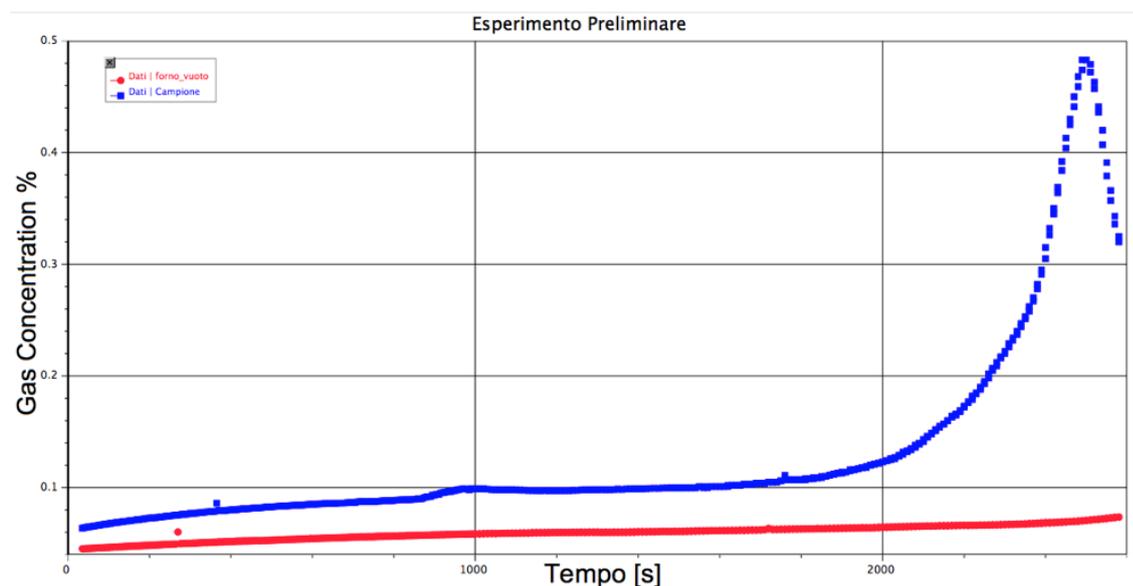


Figura 4.1: Test preliminare: grafico dell'andamento della concentrazione percentuale di idrogeno funzione del tempo [s]. In rosso sono riportati i dati con fornello vuoto, mentre in blu quelli con il campione inserito.

Come si può notare senza difficoltà dai grafici ottenuti, quando dentro al forno non vi è posto il campione, vi è un andamento quasi lineare della concentrazione di idrogeno in camera con il tempo, quindi anche con la temperatura; quando, invece, è posto il campione di idruro di magnesio all'interno del fornello, l'andamento è ben diverso: proprio verso la fine dell'esperimento si nota un picco molto pronunciato, segno che per i corrispondenti valori di temperatura, vicini ai 400°C, vi è stato un desorbimento rilevante di idrogeno dal campione.

Con questo esperimento si è quindi testato il corretto funzionamento dell'apparato. La pressione non ha superato i 10^{-5} mbar, quindi è chiaro che non ci sono fughe d'aria e la strumentazione è ben connessa alla camera. Tuttavia, questo ciclo di misura è stato compiuto in uno stadio intermedio di sviluppo della parte software, poiché non era ancora possibile raccogliere i dati relativi alla temperatura, ma era solo possibile monitorarla. Il passo successivo è stato quello di procedere alla misura monitorando l'andamento delle concentrazioni di idrogeno e degli altri gas presenti in camera direttamente al variare della temperatura, confrontando sempre la situazione a fornello vuoto con quella in cui il campione di idruro di magnesio è inserito nel fornello.

4.4 Spegnimento dell'apparato e sostituzione del campione

Una volta terminata la sessione di misure, ovvero quando sono state concluse le misurazioni di desorbimento termico e raccolti i dati per l'analisi, si lascia raffreddare l'impianto e si spegne l'apparato con le indicazioni riportate di seguito.

1. si chiude la valvola di comunicazione dello spettrometro con la camera;
2. si spegne il sensore di pressione Penning connesso alla camera;

3. si interrompe la comunicazione tra pompa a diffusione e camera spostando la leva nera da *open* a *close*;
4. si spegne, tramite l'apposito interruttore, la pompa a diffusione, che va quindi fatta raffreddare, mantenendo aperti i rubinetti dell'acqua;
5. Quando il corpo e il fondo della pompa a diffusione si sono raffreddati, si chiudono i rubinetti dell'acqua e si spegne la rotativa;
6. si posiziona in verticale la levetta di comunicazione della rotativa con l'apparato, e si spegne il sensore di pressione Pirani.

A questo punto, è bene lasciare riposare l'apparato per qualche ora, per assicurarsi che venga raggiunta la temperatura ambiente in tutte le sue componenti. Poi si può procedere con la sostituzione del campione, eseguita con le operazioni qui di seguito riportate.

1. Per aprire la camera è necessario far entrare aria, dunque la via più facile per il suo passaggio è quella di aprire una delle camicie che tengono chiuso un tappo in un'apertura della camera con l'esterno.
2. Si estrae quindi il portacampione dall'asta metallica e lo si svuota, facendo attenzione a contaminarlo con agenti esterni e maneggiandolo sempre con guanti in lattice.
3. Pulito il portacampione, lo si ripone nella camera e si può procedere al riempimento del vano con un nuovo campione.

In questo caso, è stato aggiunta altra polvere di idruro di magnesio. Chiuso poi il portacampione con l'apposito coperchio forato, si può richiudere la camera e procedere alle operazioni preliminari (par. 4.1) per poter effettuare nuove misure.

4.5 Esperimento di desorbimento termico di idruro di magnesio

4.5.1 Desorbimento di idrogeno

Una volta testata l'affidabilità dell'apparato costruito, si è proceduto con il primo esperimento quantitativo di desorbimento termico. Obiettivo di tale esperienza è quello di raccogliere dati sul desorbimento termico di idrogeno da un campione di idruro di magnesio sottoposto a riscaldamento a rate costante, in modo da poter ottenere un grafico della curva di desorbimento di tale elemento. L'intervallo di temperatura va dai 25°C ai 420°C circa.

Compiute le operazioni preliminari per l'accensione dell'apparato e ottenute quindi le condizioni per la misura, si procede con la prima raccolta dati, come descritto nel par. 4.3, con la struttura del portacampione posta fuori dal fornello. In seguito alla prima raccolta dei dati e al raffreddamento conseguente del fornello, si procede alla seconda misura, con il portacampione inserito nel fornello. Il salvataggio dei dati, questa volta, consente anche di registrare la temperatura in funzione del tempo, in modo da poter ottenere un grafico in cui in ascissa si ha la temperatura prelevata dalla termocoppia interna al fornello, e in ordinata si ha la concentrazione di idrogeno.

In fig. 4.2 sono riportati i grafici ottenibili dati di tale esperimento.

Da essi si nota facilmente la differenza delle diverse situazioni di misura, tra fornello vuoto e con il portacampione inserito. Durante la prima rampa di riscaldamento, con la quale si attua il degassamento del fornello, la concentrazione di idrogeno segue un andamento lineare, senza alcun notevole cambiamento durante tutta la misura; invece, durante la seconda rampa di riscaldamento, ovvero con il campione inserito all'interno del fornello, raggiunti i 330°C circa, inizia un picco di desorbimento di idrogeno rilevato dallo spettrometro che raggiunge il culmine intono ai 380°C per poi attenuarsi rapidamente da 400°C.

Dopo aver compiuto la prima misurazione con il campione inserito nel

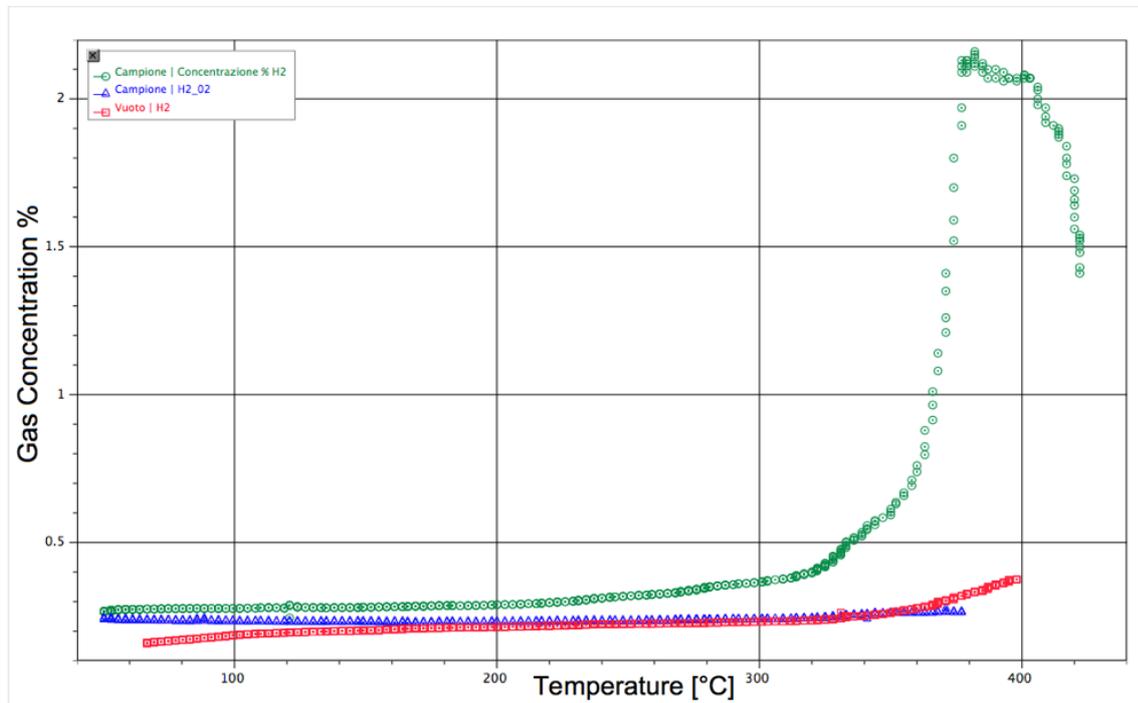


Figura 4.2: Primo esperimento: grafico dell'andamento della concentrazione di idrogeno in funzione della temperatura. In rosso sono riportati i dati relativi al degassamento del fornello vuoto, in verde quelli con il campione inserito, in blu quelli ottenuti dal secondo desorbimento dello stesso campione.

fornello, è stato compiuto un ulteriore ciclo di misura, per testare l'ipotesi di un possibile secondo effetto di desorbimento di idrogeno dallo stesso campione utilizzato per la prima prova. Il risultato di tale misura è la curva blu riportata anch'essa in fig. 4.2.

Come si può facilmente notare, una volta compiuto il primo desorbimento con il portacampione dentro al fornello, non sono più rimaste nel campione quantità significative di idrogeno che possano desorbire durante una seconda rampa di riscaldamento.

4.5.2 Desorbimento dei gas analizzati

Durante l'esperimento di desorbimento termico non sono stati misurati e salvati solamente i dati relativi all'idrogeno, ma anche quelli di altre sette gas presenti nella camera, che sono: argon (Ar), anidride carbonica (CO_2), acqua (H_2O), idrocarburi (C_xH_y), azoto (N_2) o monossido di carbonio (CO), ossigeno (O_2), elio (He).

Nota: Lo spettrometro non è in grado di separare l'analisi del monossido di carbonio da quella dell'azoto in questa misura, poiché i parametri impostati dal programma li rendono indistinguibili.

Nei grafici seguenti sono riportate le curve semilogaritmiche di desorbimento di tutte le specie analizzate in camera, nelle tre fasi di misurazioni diverse:

- fig. 4.3 : fornello vuoto, senza campione;
- fig. 4.4 : fornello con campione, primo desorbimento;
- fig. 4.5 : fornello con campione, secondo desorbimento.

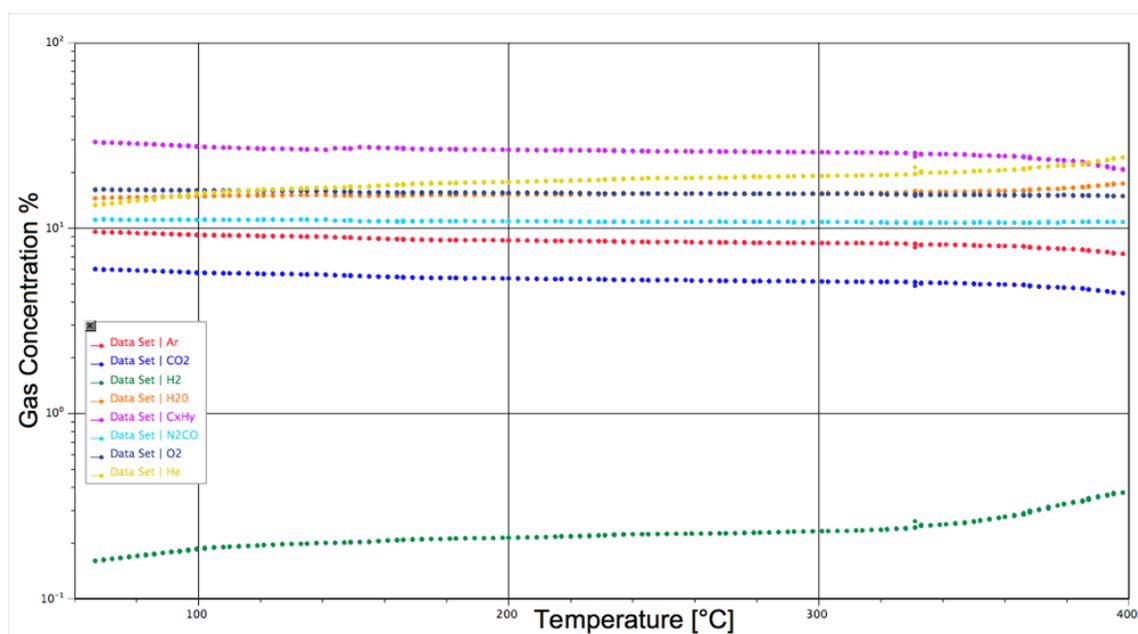


Figura 4.3: Curva di desorbimento termico di tutte le specie analizzate, con fornetto vuoto.

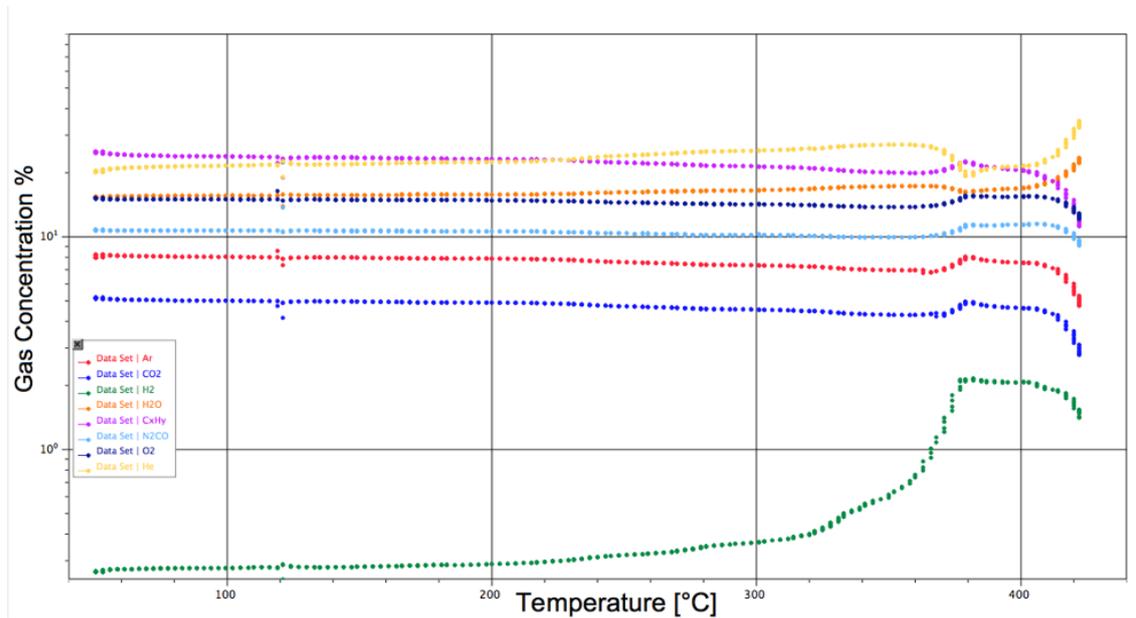


Figura 4.4: Curva di desorbimento termico di tutte le specie analizzate, durante la prima rampa di riscaldamento.

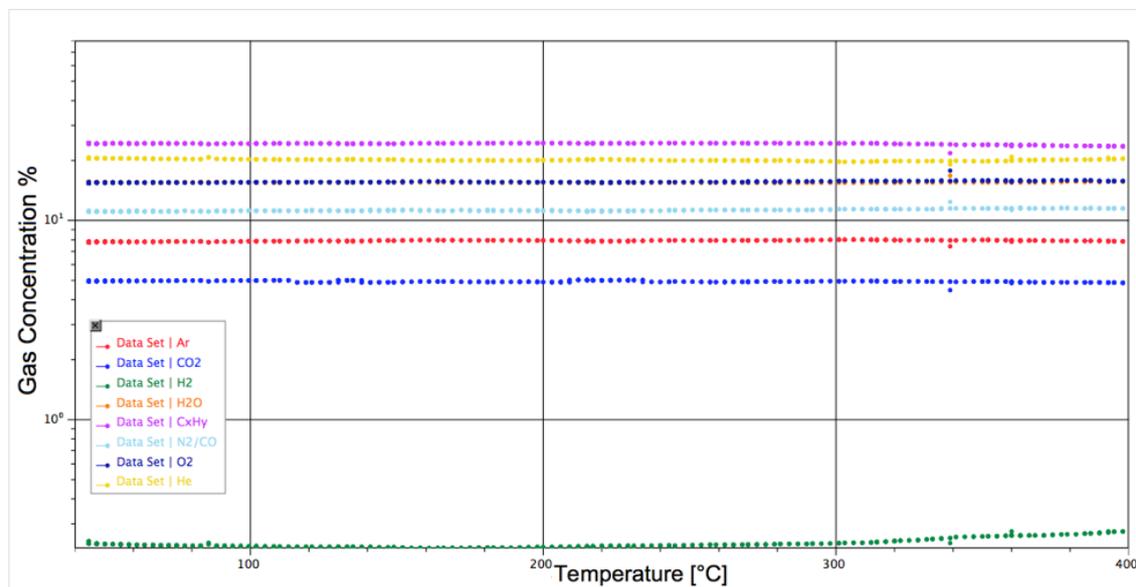


Figura 4.5: Curva di desorbimento termico di tutte le specie analizzate, durante la seconda rampa di riscaldamento.

Capitolo 5

Conclusioni

Lo scopo di tale studio era quello di costruire un apparato per analisi spettroscopiche di desorbimento termico e condurre i primi esperimenti. L'avvenuta realizzazione di tale sistema e i risultati ottenuti dalle prime misure effettuate indicano il raggiungimento degli obbiettivi preposti.

Tuttavia, nonostante l'effettiva funzionalità dell'apparato di misura, vi sono ancora diversi miglioramenti da poter compiere su tale prototipo, oltre anche a diversi esperimenti da poter eseguire con l'apparato nella sua conformazione attuale.

Alcune modifiche importanti, che vanno al di fuori dell'ambito di questo studio, sono:

1. automatizzazione: è possibile apportare un notevole miglioramento con l'annessione del controllo del generatore di tensione tramite una piattaforma software, garantendo quindi una gestione più efficace e un rate di riscaldamento preciso e variabile con continuità.
2. pressione: è possibile fare modifiche alla camera in modo da ridurre notevolmente il suo volume, portando a un miglioramento del vuoto nel sistema, che garantirebbe non solo una miglior precisione delle misure, ma allontanerebbe anche il pericolo di danneggiamento della strumentazione.

3. rientro dell'aria: montando una seconda valvola per l'aria, come quella interconnessa tra la camera e lo spettrometro, si migliorerebbe le operazioni per il rientro dell'aria in camera;
4. software: è possibile ricavare misure di corrente e non solamente di concentrazione percentuale dei gas in camera, per avere informazioni riguardanti l'effettivo segnale raccolto dallo spettrometro per ogni sostanza analizzata.

Per quanto riguarda gli esperimenti, varie sono le misure che possono essere effettuate; ad esempio, sarebbe interessante ricavare i dati provenienti da una misura effettuata con un rate diverso da quello utilizzato per le prime prove, ad esempio 5°C al minuto o inferiore, oppure osservare il comportamento del campione immesso nel fornetto solamente quando quest'ultimo abbia raggiunto una temperatura elevata.

Bibliografia

- [1] *About Thermal Desorption*. 2013. URL: <http://www.markes.com/Technical-Zone/About-Thermal-Desorption.aspx>.
- [2] University of Berlin, cur. *Desorption von Gasen von graphitischen und porösen Kohlenstoff-Oberflächen*. Cap 3 of Materials and Methods. 2010. URL: <http://www.diss.fu-berlin.de/>.
- [3] F. C. Campbell. “Pompe di diffusione ad alta capacità”. In: *High Throughput Diffusion Pumps Instruction Manual*. 2005.
- [4] Miotello Checchetto Gratton e Cestari. “Hydrogen permeation apparatus with thermal desorption spectroscopy capabilities”. In: *Measurement and Science Technology* 6 (1995).
- [5] *Desorption techniques*. 2012. URL: <http://www.nanomat-master.eu/pdf/MethodsIII.pdf>.
- [6] EPA. *A Citizen's Guide to Thermal Desorption*. 1992. URL: www.clu-in.org.
- [7] United States Environmental Protection Agency EPA. “Low-Temperature Thermal Desorption”. In: *How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers*. 1994.
- [8] ESCO, cur. *First Step to TDS*. 2006. URL: http://www.escoltd.co.jp/03_product/01_tds/sochi_sokutei/pdf/FirstStepToTDS-Eng.pdf.

- [9] F. Ricci. *Dispense di Fisica e Tecnologia del Vuoto*. Parte III. 1999. URL: http://www.roma1.infn.it/people/luci/labo_termo/Vuoto_parte3.pdf.
- [10] National Instrument, cur. *Using DDE in Labview*. 2013. URL: <http://www.ni.com/white-paper/4531/en/>.
- [11] Edwards High Vacuum International, cur. *Instruction Manual of Active Inverted Magnetron Gauge (AIM Gauge)*. Manor Royal Crawley, West Sussex, UK,
- [12] Edwards High Vacuum International, cur. *Instruction Manual of Active Pirani Gauge*. Manor Royal Crawley, West Sussex, UK,
- [13] Edwards High Vacuum International, cur. *Instruction Manual of Diffstack Diffusion Pumps*. Manor Royal Crawley, West Sussex, UK,
- [14] J.E. Lennard-Jones. "Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces". In: *Transactions of the Faraday Society* (1932).
- [15] B. Tyburska-Püschel M.H.J. Hoen e M. Mayer K. Ertl. "Saturation of deuterium retention in self-damaged tungsten exposed to high-flux plasmas". In: *Nuclear Fusion* 52.2 (2012). URL: <http://iopscience.iop.org/0029-5515/52/2/023008/article>.
- [16] A. Raffaelli. *Cos'è la spettrometria di massa*. Istituto di Chimica dei Composti Organometallici del CNR, Sezione di Pisa, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, 1998.
- [17] Sven L.M. Schroeder e Michael Gottfried. *Temperature-Programmed Desorption (TPD) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)*. Advanced Physical Chemistry Laboratory, FU Berlin, 2002.
- [18] Elind SPA, cur. *Autoranging power supply model 200L6/15 Instruction Manual*. via Torino 30,20063 - Cernusco (MI),
- [19] *Thermal Desorption*. 2013. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_desorption.

-
- [20] *Thermal Desorption: Capabilities and Limitations*. 2012. URL: <http://www.midwestsoil.com>.
- [21] *Thermal Desorption (Ex Situ Soil Remediation Technology)*. 2012. URL: <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-26.html>.
- [22] *Thermal Desorption spectroscopy*. 2013. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_desorption_spectroscopy.
- [23] M.A. Frani U.Denni. *Controllo di un processo e lettura della temperatura ambiente tramite un personal computer*. INFN-LNF, 2002.
- [24] Pfeiffer Vacuum, cur. *Mass Spectrometer Instruction Manual*.

Ringraziamenti

Mi sembra doveroso ringraziare alcune persone che hanno reso possibile questo elaborato finale, il lavoro che c'è stato per giungere ad esso, e, mi hanno dato la possibilità di intraprendere il percorso di studi accademici triennale aiutandomi in questo cammino. Innanzitutto, un ringraziamento dovuto e cospicuo al mio relatore, il Prof. Luca Pasquini, per la pazienza che ha avuto con me, per i suoi insegnamenti, e per aver reso il tirocinio per la tesi di laurea un'avventura affascinante più che un tedioso lavoro. Grazie al Dott. Stefano Amadori e al Dott. Matteo Brighi, per avermi assistito in laboratorio con consigli preziosi su come procedere con la costruzione dell'apparato di misura. Grazie al sig. Alberto Costa, che mi ha aiutato nella progettazione delle parti meccaniche costruite ad hoc per l'apparato e per la realizzazione delle stesse. Un *grazie* particolare va ai fedeli compagni di corso che mi hanno accompagnato negli studi: Margherita Sola, Nicola Patelli, Andrea Giusti, Serena Morselli, Valeria Di Cintio e tanti altri. Un sincero grazie a mia mamma, che mi sostiene senza bloccare mai ogni mia richiesta per gli studi, ponendo in me tanta fiducia che spero un giorno di poter ripagare. Un grazie a mio papà, che mi guarda da lassù, perché come ben sa è parte di ogni mio successo. Grazie ai miei fratelli Matteo e Luca, a Jenny e Sara, e al piccolo Diego, che distrae lo zio quando si scorda che non c'è solo lo studio nella giornata. Grazie a tutta la squadra del Genesi Musical, una seconda famiglia da ormai 4 anni. Infine, non per importanza, grazie ad Alice, per essermi stata accanto ogni giorno in questi anni, e per condividere con me una strada ben più ampia del cammino universitario.