

ALMA MATER STUDIORUM • UNIVERSITÀ  
DI BOLOGNA

---

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea in Fisica

Sviluppo del Sistema di  
Controllo della Temperatura per  
Spettroscopia di Desorbimento  
Termico

Relatore:  
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:  
Tommaso Neri

Sessione II  
Anno Accademico 2013/2014

---

# Introduzione

L'elaborato descrive il lavoro svolto nella realizzazione di un software in linguaggio Labview, la cui funzione è di controllare, mediante una scheda, l'alimentatore di un fornello facente parte di un apparato per spettroscopia di desorbimento termico (TDS), in modo che esso generi una "rampa" di temperatura. La spettroscopia di desorbimento termico è una tecnica che consente di rivelare i gas precedentemente adsorbiti su una superficie.

Nella prima fase dell'attività ho implementato un codice dedicato al mantenimento di una temperatura costante ("generazione di un'isoterma") al fine di acquisire dimestichezza col linguaggio Labview e le problematiche relative al controllo PID. A seguito di questo studio ho proceduto alla realizzazione del software richiesto, partendo da un controllo puramente proporzionale, aggiungendo successivamente le parti integrativa e derivativa opportunamente pesate in base alla risposta del sistema. L'algoritmo utilizzato, tuttavia, non è di tipo PID in senso stretto, poiché sono state apportate alcune modifiche al fine di raggiungere il migliore risultato possibile nella generazione della rampa. Nell'elaborato sono esposti i grafici che mostrano i risultati ottenuti.

Nel primo capitolo è presente la descrizione del fenomeno oggetto di studio, a cui segue la descrizione dell'apparato. Gli altri due capitoli sono dedicati alla descrizione dell'algoritmo utilizzato e del lavoro svolto.



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>i</b>
<b>1 Spettroscopia di Desorbimento Termico</b>	<b>1</b>
1.1 L'Adsorbimento .....	2
1.2 Il Desorbimento Termico .....	4
1.3 La Curva di Desorbimento Termico .....	9
<b>2 L'Apparato di Misura</b>	<b>10</b>
2.1 Il Sistema di Pompaggio .....	11
2.1.1 La Pompa Rotativa .....	11
2.1.2 La Pompa a Diffusione .....	12
2.2 I Vacuometri o Misuratori di Pressione .....	14
2.2.1 Misuratore Pirani .....	14
2.2.2 Misuratore Penning .....	15
2.3 Il Generatore di Tensione .....	15
2.4 L'Acquisizione e il Controllo dell'Alimentatore .....	16
2.4.1 Le Termocoppie .....	17
2.4.2 I Linearizzatori e Amplificatori .....	17
2.4.3 Il Circuito di Interfaccia .....	18
2.5 Il Fornetto .....	19
2.6 Il Portacampione .....	20
2.7 Lo Spettrometro di Massa .....	21
2.7.1 Lo Spettrometro a Quadrupolo .....	21

<b>3</b>	<b>Il Controllo PID</b>	<b>25</b>
3.1.	I Termini di Correzione .....	26
3.1.1	Il Termine Proporzionale o di Errore .....	26
3.1.2	Il Termine Integrale .....	26
3.1.3	Il Termine Derivativo .....	26
3.2	Il Tuning .....	27
3.2.1	Il Metodo Guess and Check .....	27
3.2.2	Il Metodo Ziegler-Nichols.....	28
<b>4</b>	<b>Il Software</b>	<b>29</b>
4.1.	L'Acquisizione .....	29
4.2	Il Controllo dell'Alimentatore .....	32
4.3	La Costruzione del Grafico .....	34
4.4	Il Salvataggio dei Dati .....	34
4.5	La Generazione di un'Isoterma .....	34
4.6	La Ricerca del Miglior Algoritmo .....	37
4.6.1	Il Primo Tentativo .....	37
4.6.2	La retroazione Basata sulla Pendenza.....	39
4.7	Il Pannello Frontale .....	48
4.7.1	La Parte Manuale.....	48
4.7.2	La Parte Automatica .....	49
4.8	Ipotesi per un Miglioramento Futuro .....	51
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>53</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>55</b>

# Capitolo 1

## Spettroscopia di

### Desorbimento Termico

La spettroscopia di desorbimento termico, nota anche come TDS (*Thermal Desorption Spectroscopy*), è un metodo di analisi dei gas presenti in una camera a vuoto.

Il campione che si desidera sottoporre al processo di desorbimento viene inserito nella camera, in cui sarà fatto il vuoto, e, successivamente, viene riscaldato. Il riscaldamento avviene a temperatura programmata,  $\beta(t)=dT/dt$  (con  $T$  tipicamente funzione lineare del tempo) e uno strumento di misura, connesso alla camera, rivela la concentrazione dei gas desorbiti nel processo. Il riscaldamento a temperatura programmata è importante per determinare i parametri cinetici e termodinamici dei processi di desorbimento e decomposizione.

## 1.1 L'Adsorbimento

L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico che consiste nell'accumulo di una o più sostanze, liquide o gassose, sulla superficie di un condensato, detto adsorbente.

L'adsorbimento si ha quando l'interazione attrattiva tra le particelle e la superficie dell'adsorbente è abbastanza forte da superare l'effetto di disordinamento del moto termico.

Se le forze di interazione sono di Van Der Waals si verifica il *fisisorbimento*. I legami fisisorbiti hanno un'energia che varia tra 10 kJ/mol e 50 kJ/mol.

Se, invece, la sovrapposizione tra gli orbitali della molecola e gli atomi della superficie permette la formazione di legami chimici (la cui energia si colloca al di sopra di 80 kJ/mol) si ha *chemisorbimento*. Il chemisorbimento, a differenza del fisisorbimento, è un processo caratterizzato da una certa energia di attivazione. Se le molecole adsorbite hanno una bassa energia di legame intramolecolare, è possibile la loro dissociazione.

Un'importante processo di chemisorbimento è l'adsorbimento dell'ossigeno molecolare sulle superfici metalliche, a temperatura ambiente.

Per una generica reazione di chemisorbimento, del tipo:



si hanno due meccanismi di reazione, Langmuir-Hinshelwood ed Eley-Rideal, di seguito spiegati.



### 1) Langmuir-Hinshelwood

I due reagenti si legano entrambi alla superficie adsorbente, dove avviene poi una reazione chimica. Il prodotto della reazione può successivamente essere desorbito (figura 1.1)

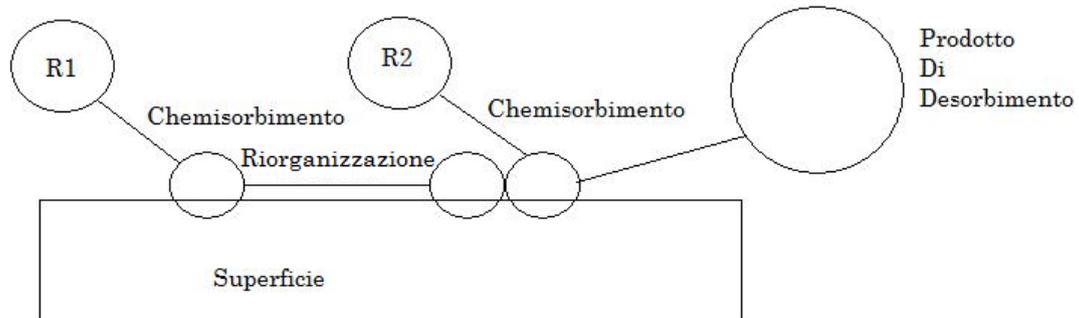


Figura 1.1 - Meccanismo di Langmuir-Hinshelwood

### 2) Eley-Rideal

Questo meccanismo si verifica quando uno dei due reagenti è già adsorbito sulla superficie e reagisce chimicamente con l'altro (figura 1.2)

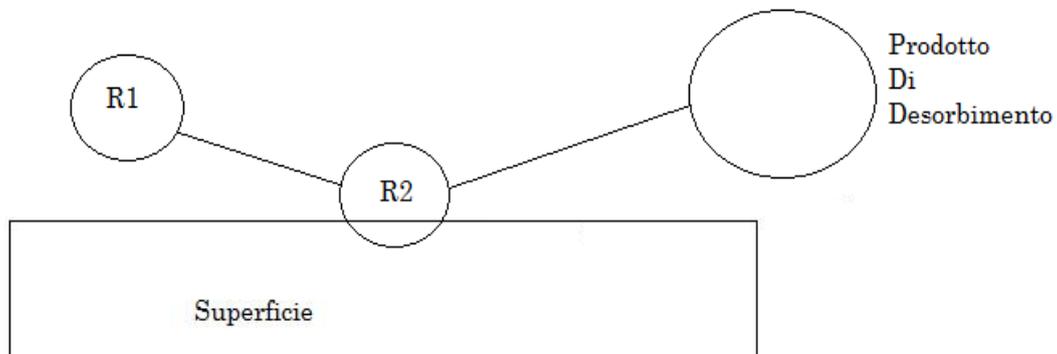


Figura 1.2 - Meccanismo di Eley-Rideal

## 1.2 Il Desorbimento Termico

Durante il desorbimento a temperatura programmata il campione viene sottoposto a un rate di riscaldamento costante. Nel corso di questo riscaldamento il campione desorbe quanto aveva precedentemente adsorbito, e un opportuno strumento di misura (tipicamente uno spettrometro di massa) rivela le concentrazioni dei gas di interesse. Il meccanismo di adsorbimento di Langmuir-Hinshelwood può essere utilizzato per spiegare i meccanismi di adsorbimento e desorbimento associativo e dissociativo:

- 1)  $A+B \rightleftharpoons AB$  [adsorbimento associativo]
- 2)  $2A+B_2 \rightleftharpoons 2AB$  [adsorbimento dissociativo]

La dipendenza della temperatura  $T$  dalla pressione del gas  $p$  richiesta per l'equilibrio tra adsorbimento e desorbimento può essere calcolata mediante l'equazione di Clausius-Clapeyron. Assumendo che l'equilibrio sia dato dal coefficiente  $\Theta$ , detto ricoprimento, definito come il rapporto tra il numero di particelle adsorbite  $N_{\text{ads}}$ , ed il numero  $N_{\text{surf}}$  di siti disponibili in superficie ( $\Theta=N_{\text{ads}}/N_{\text{surf}}$ ), le condizioni di equilibrio chimico tra le particelle adsorbite e le particelle in fase gassosa equivalgono al potenziale chimico  $\mu$  delle particelle in ambedue le fasi:

$$d\mu_{\text{ads}}=d\mu_{\text{gas}} \quad (1.1)$$

Trascurando il volume della superficie del condensato l'equazione cercata assume la forma:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Theta = \frac{q_{\text{isost}}}{RT^2} \quad (1.2)$$

dove  $R$  è la costante universale dei gas e  $q_{\text{isost}}$  è il calore isosterico:

$$q_{\text{isost}} = \left(\frac{\partial H}{\partial \Theta}\right)_T \quad (1.3)$$

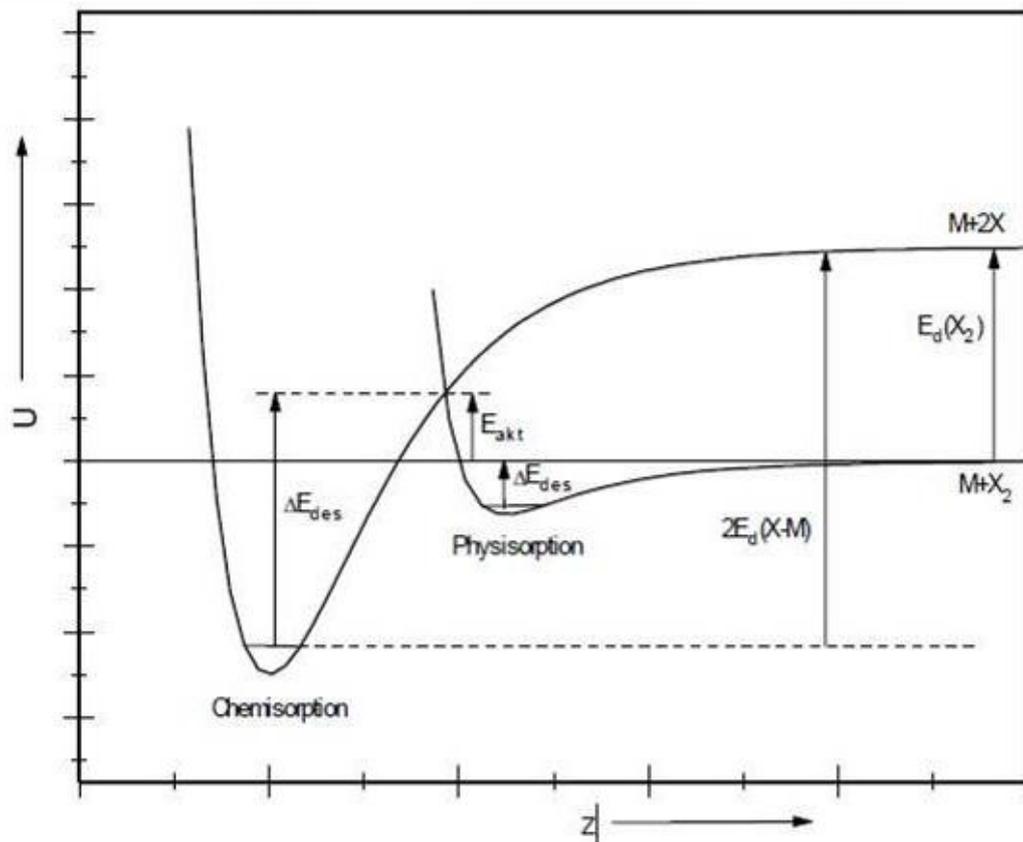


Figura 1.3: Andamento del potenziale per l'adsorbimento dissociativo di una generica molecola biatomica  $X_2$  che si avvicina alla superficie lungo la direzione  $Z$ . Il potenziale di fisisorbimento è assunto di Lennard-Jones, mentre il potenziale di chemisorbimento è assunto di Morse.

L'adsorbimento e il desorbimento possono essere descritti dallo stesso set di equazioni. Il tasso di desorbimento  $r_{\text{des}}$  è espresso da una legge all'ordine  $n$ :

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \cdot \Theta^n \quad (1.4)$$

con la costante  $k_n$  ricavabile dall'equazione di Arrhenius:

$$k_n = v_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (1.5)$$

dove:

$v_n$  = frequenza tipica del processo

$\Delta E_{\text{des}}$  = energia di attivazione del desorbimento

$R$  = costante universale dei gas.

$T$  = Temperatura

Unendo la (1.4) e la (1.5) si ottiene l'equazione di Polani-Wigner:

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = v_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT}\right) \cdot \Theta^n \quad (1.6)$$

che permette di ricavare l'energia di attivazione  $\Delta E_{\text{des}}$ .

Il rate di riscaldamento  $\beta$  è dato da:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (1.7)$$

Sostituendo la (1.7) nella (1.6) otteniamo:

$$\frac{d\Theta}{dT} = -\frac{1}{\beta} v_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT}\right) \cdot \Theta^n \quad (1.8)$$

A ogni spettro corrisponde una temperatura  $T_{\text{max}}$  per cui il tasso di desorbimento è massimo, che implica:

$$\left. \frac{dr_{\text{des}}}{dT} \right|_{T_{\text{max}}} = 0 \quad (1.9)$$

inoltre, dalla (1.7) :

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = -\beta \frac{d\Theta}{dT} \quad (1.10)$$

Sostituendo la (1.10) nella (1.9) la condizione nel massimo diventa:

$$\left. \frac{d^2\Theta}{dT^2} \right|_{T_{\text{max}}} = 0 \quad (1.11)$$

Ora è possibile utilizzare la relazione appena ricavata derivando ambo i membri della (1.8), giungendo quindi a questo risultato:

$$\left. \frac{d^2\Theta}{dT^2} \right|_{T_{\text{max}}} = n \cdot \Theta^{n-1} \cdot \frac{d\Theta}{dT} + \Theta^n \cdot \frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}^2} = 0 \quad (1.12)$$

Isolando l'ultima frazione e sostituendo il primo termine con la (1.8), la (1.12) assume la forma:

$$\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{1}{\beta} \cdot v_n \cdot n \cdot \Theta^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}}\right) \quad (1.13)$$

Se il processo è del primo ordine  $T_{\text{max}}$  risulta indipendente dal ricoprimento  $\Theta$ , e dipendente dal coefficiente di riscaldamento  $\beta$ :

$$\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{1}{\beta} \cdot v_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}}\right) \quad (1.14)$$

Prendendo il logaritmo di questa espressione e ridistribuendo alcuni fattori si arriva alla seguente formula, che caratterizza i processi di desorbimento al primo ordine:

$$\ln\left(\frac{\tilde{T}_{\text{max}}^2}{\tilde{\beta}}\right) = \frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}} + \ln\left(\frac{\tilde{E}_{\text{des}}}{\tilde{v}_1 \tilde{R}}\right) \quad (1.15)$$

Ogni variabile del logaritmo è stata divisa per la sua unità di misura (e.g.  $\tilde{T} \equiv T/K$ ). Per processi al secondo ordine l'espressione (1.13) diventa:

$$\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{2}{\beta} \cdot v_2 \cdot \Theta(T_{\text{max}}) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}}\right) \quad (1.16)$$

Poiché gli stati di desorbimento al secondo ordine sono simmetrici rispetto a  $T_{\text{max}}$ ,  $\Theta(T_{\text{max}})$  è la metà del ricoprimento  $\Theta_0$  prima del desorbimento ( $\Theta_0 = 2\Theta(T_{\text{max}})$ )

Ripetendo lo stesso procedimento seguito per l'espressione al primo ordine e sostituendo  $\Theta(T_{\max})$  è possibile ottenere anche la relazione per i processi al secondo ordine:

$$\ln\left(\frac{\tilde{T}_{\max}^2}{\tilde{\beta}}\right) = \frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{\Delta \tilde{E}_{\text{des}}}{\tilde{v}_2 \cdot \tilde{R} \cdot \Theta_0}\right) \quad (1.17)$$

## 1.3 La curva di Desorbimento Termico

La temperatura di desorbimento del gas dipende dall'energia di adsorbimento delle molecole del campione. Ogni specie chimica è caratterizzata da una curva di desorbimento diversa che dipende, come mostrato nel precedente paragrafo, anche dal rate di riscaldamento.

Un esempio di curva di desorbimento è riportato in figura 1.4.

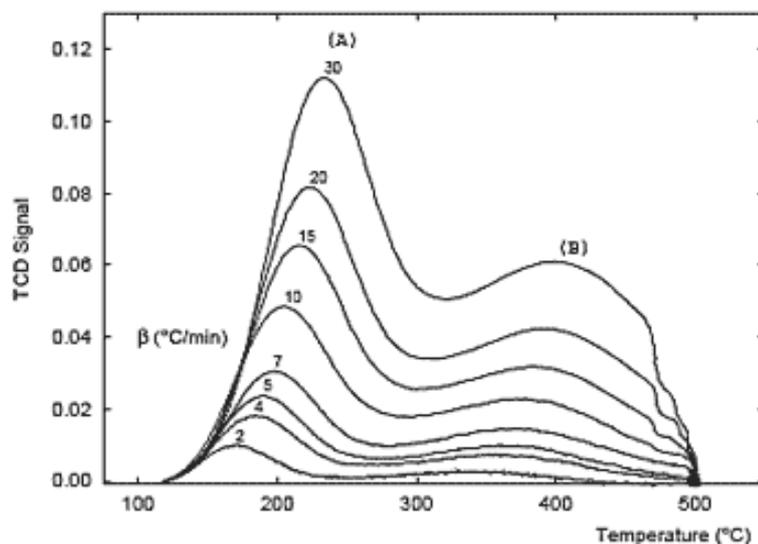


Figura 1.4: Esempio di curva di desorbimento dell'ammoniaca dalla zeolite. Curve diverse corrispondono a rate di riscaldamento diversi.

# Capitolo 2

## L'Apparato di Misura

L'apparato di misura è costituito essenzialmente da una pompa rotativa, una pompa a diffusione, il fornello, la camera da vuoto, le termocoppie, i misuratori di pressione e lo spettrometro di massa. Il fornello è controllato tramite software, la cui realizzazione è scopo del lavoro qui presentato.



Figura 2.1: L'apparato nel suo insieme



## 2.1 Il Sistema di Pompaggio

Come già scritto, questo apparato è composto da due pompe: una pompa rotativa in grado di far raggiungere al sistema uno stato di prevuoto ( $\approx 10^{-3}$  mbar) e una pompa a diffusione che consente di raggiungere uno stato di alto vuoto ( $10^{-6}$  mbar). La pompa a diffusione può iniziare a lavorare solamente in un ambiente dove è stato raggiunto il prevuoto.

### 2.1.1 Pompa Rotativa

La pompa rotativa è connessa al sistema mediante una valvola a tre stati. Quando tale valvola è in posizione centrale la pompa rotativa viene esclusa dal sistema. Se, invece, è su forward, la pompa rotativa viene messa in comunicazione con la camera a vuoto, mentre l'ultima posizione, backing, la connette col retro della pompa a diffusione.

Un misuratore di pressione di tipo Pirani è installato sul tubo di uscita del flusso, tra la pompa rotativa e la valvola a tre stati.



Figura 2.2: La pompa rotativa

L'installazione in questa posizione consente una lettura di pressione che non dipende dalla posizione della valvola, tuttavia essa non sarà del tutto reale.

## 2.1.2 Pompa a Diffusione

Nelle pompe a diffusione un getto di molecole (allo stato di vapore), ad alta velocità, trasferisce quantità di moto per urto alle molecole del gas, con lo scopo di evacuarle verso la bocca di pompaggio (fig. 2.3). Nelle pompe a diffusione attuali si utilizzano olii speciali con tensioni di vapore a temperatura

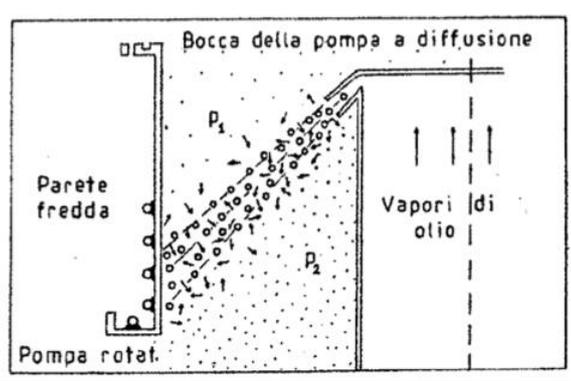


Figura 2.3: Funzionamento della pompa a diffusione.

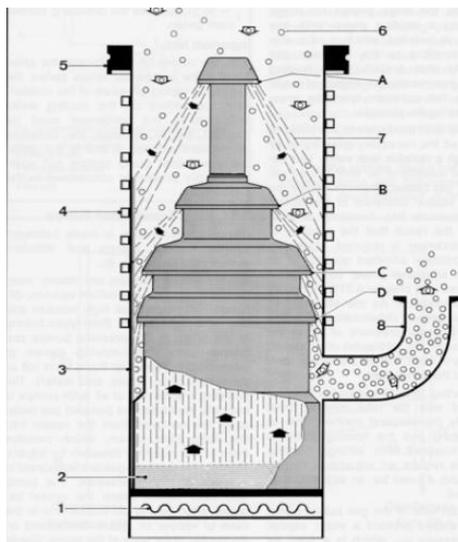


Figura 2.4: Funzionamento della pompa a diffusione.

condensano e ritornano nel bagno che ne sta alla base. Il

ambiente di  $10^{-7} - 10^{-8}$  Pa. Nello specifico, le molecole di vapore, provenienti dal liquido in ebollizione alla base della pompa, acquistano velocità di alcune centinaia di m/s sia dirette verso il basso, dove si trova la bocca di aspirazione connessa alla pompa meccanica che assicura il previsto, sia dirette verso la parete fredda della pompa, dove

raffreddamento di tale parete è garantito da una serpentina che circonda la pompa, in cui scorre il liquido di raffreddamento. Quando le molecole del gas arrivano alla bocca della pompa a diffusione vengono trascinate nel getto di vapore ed acquistano una quantità di moto diretta verso il basso. Il trasferimento di questa quantità di moto si traduce in una differenza di densità molecolare tra le molecole di gas sopra e sotto il getto, e dunque di pressione tra le due regioni. Una bocca d'uscita posta in

prossimità del fondo permette di scaricare i gas a pressione più elevata verso la pompa rotativa. Sulla valvola di connessione con quest'ultima sono poste trappole raffreddate per evitare la diffusione del vapore d'olio nel recipiente da evacuare e il passaggio dell'olio



Figura 2.5 La pompa a diffusione.

nella pompa meccanica. La velocità di pompaggio in una pompa a diffusione varia con il tipo di gas.

## 2.2 I Vacuometri o Misuratori di Pressione

L'apparato dispone di due misuratori di pressione, uno di tipo Pirani, il cui range di utilizzo va da 1000 mbar a  $10^{-3}$  mbar, e uno di tipo Penning, da utilizzare solo per la lettura del prevuoto e dell'alto vuoto (da  $10^{-2}$  mbar a  $10^{-8}$  mbar). La lettura di entrambi gli strumenti avviene su un display digitale commutabile.

### 2.2.1 Misuratore Pirani

Il misuratore Pirani è costituito da un filo conduttore percorso da corrente all'interno della camera di cui si vuole misurare la pressione. La temperatura a cui si porta il filo dipende dalla pressione, nell'intervallo in cui gli urti con le molecole del gas sono la principale causa della dispersione di calore del filo stesso. La variazione di temperatura provoca una variazione di resistenza secondo una legge non lineare, da cui è possibile ricavare la pressione.

Il rivelatore Pirani, come già detto, è installato sul condotto che porta alla pompa rotativa, in modo da poter leggere la pressione a cui sta lavorando questa pompa in ogni posizione della valvola a tre vie.

### 2.2.2 Misuratore Penning

Il Misuratore Penning è un sensore per alto vuoto, costituito da un filamento di tungsteno che per effetto termoionico emette una corrente di elettroni, successivamente accelerati verso una griglia o un anodo. Gli elettroni, che acquistano così una certa energia, nel loro percorso incontrano le molecole del gas e le ionizzano. Gli ioni positivi vengono poi attirati da un elettrodo collettore, la cui corrente è proporzionale alla quantità di molecole presenti nella camera e dunque alla pressione.

Il rivelatore Penning è installato direttamente sulla camera.

## 2.3 Il Generatore di Tensione

Il generatore di tensione, necessario ad alimentare il fornello presente nella camera, è del tipo ELIND 200 KL 6/15. Esso può erogare tensioni fino a 200 V e correnti fino a 15 A.

Questo generatore può essere utilizzato in limitazione di corrente oppure di tensione. Può inoltre essere controllato in modo remoto oppure locale tramite le manopole frontali.



Figura 2.6: Il generatore di tensione e l'unità di controllo dei sensori e delle pompe.

## 2.4 L'Acquisizione e il Controllo dell'Alimentatore

La misura delle temperature di interesse avviene per mezzo di due termocoppie connesse a un dispositivo linearizzatore, che consente di avere una lettura più stabile. Il segnale viene poi acquisito dalla scheda NI MyDaq. La medesima scheda acquisisce inoltre il segnale di tensione, prodotto dall'alimentatore Elind, che indica la corrente che fluisce nella serpentina del fornetto, e controlla l'alimentatore stesso.

### 2.4.1 Le Termocoppie

La termocoppia è un sensore di temperatura che non richiede particolari accortezze; esso è costituito da due fili di diverso materiale, ai cui capi si crea una differenza di potenziale dipendente dalla temperatura (effetto Seebeck). La relazione che lega queste due grandezze è non lineare.

Il sistema dispone di due termocoppie di tipo K: una misura la temperatura della serpentina del fornello, mentre l'altra misura la temperatura nella zona più prossima al portacampione.

### 2.4.2 I Linearizzatori e Amplificatori

Poiché il segnale della termocoppia è piccolo ( $\approx 40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) è soggetto a un rumore abbastanza elevato, si è quindi ritenuto conveniente utilizzare un linearizzatore e amplificatore del segnale di termocoppia, nello specifico il modello Minco TT190. Questo dispositivo, che richiede un'alimentazione a 24 V CC, fornisce in uscita un valore di corrente variabile, tra 4 mA e 20 mA, proporzionale alla temperatura.

Il linearizzatore è dotato di due trimmer utilizzabili durante la fase di taratura. Il segnale prodotto viene acquisito dalla scheda MyDaq, interfacciata al software di gestione del processo.

### 2.4.3 Il Circuito di Interfaccia

Il circuito di interfaccia, costruito sulla breadboard in dotazione alla scheda MyDaq, è molto semplice. Il suo scopo è di collegare gli ingressi e le uscite della scheda con l'apparecchiatura e connettere i due alimentatori, rispettivamente al fornello e ai linearizzatori.

In particolare i due ingressi analogici (AI) acquisiscono la tensione delle resistenze di shunt in serie ai linearizzatori, mentre il multimetro digitale (DMM) acquisisce il segnale di



Figura 2.7: Circuito di interfaccia. Nella parte alta della foto si notano i linearizzatori

tensione generato dall'alimentatore Elind, proporzionale alla corrente che fluisce nel fornello. Infine le uscite analogiche (AO) controllano la tensione e la corrente erogate dall'alimentatore. Uno schema del circuito è presentato in figura 2.8



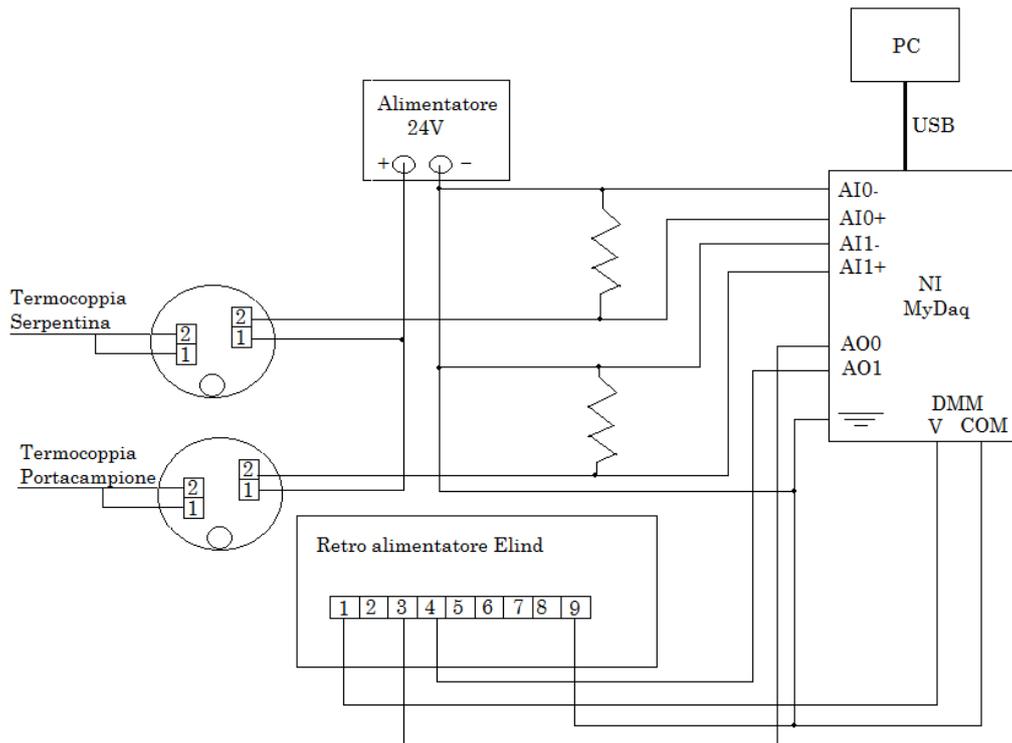


Figura 2.8: Il Circuito

## 2.5 Il Fornetto

Il fornello, contenuto nella camera a vuoto, è costituito essenzialmente da un cilindro, sul cui bordo corre la serpentina di riscaldamento. Esso è fissato al suo supporto da un cilindretto di pirofilite che ha la funzione di isolarlo termicamente. Su tale cilindro è stato praticato un foro per consentire l'ingresso della termocoppia.

Il fornello è caratterizzato da un ritardo nella risposta in temperatura del campione nell'ordine dei minuti. Questo è stato il problema principale nella creazione del migliore algoritmo di gestione del processo.

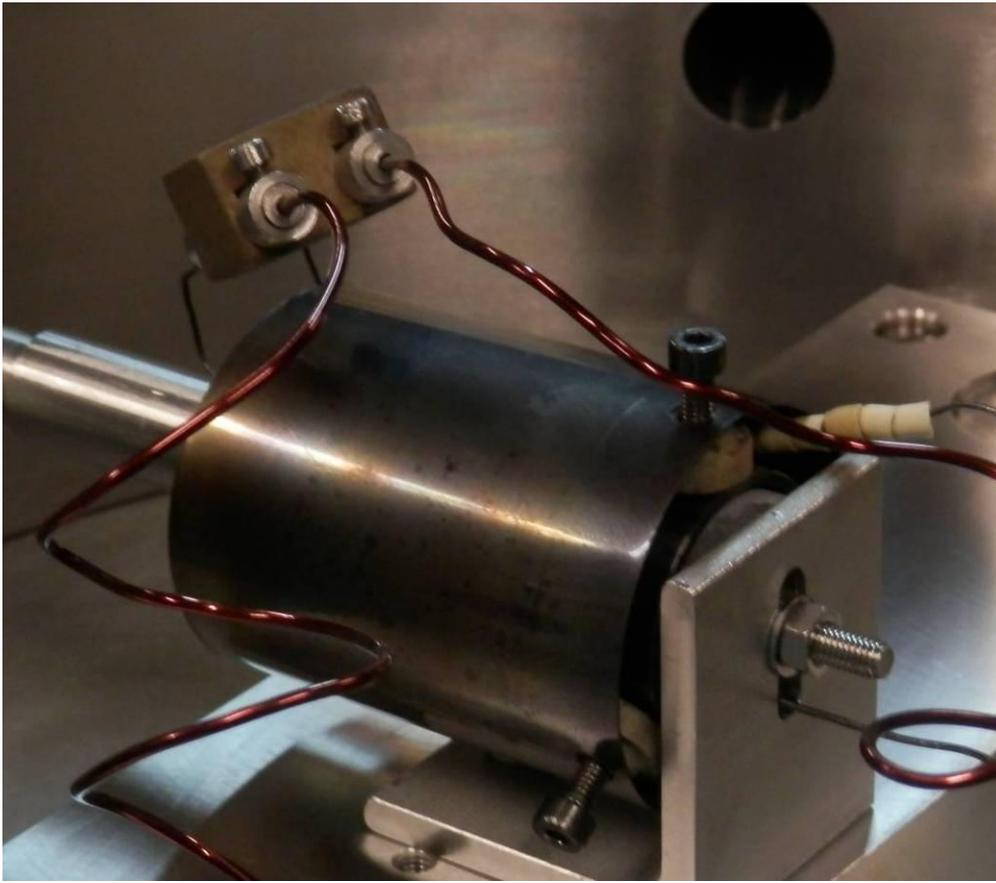


Figura 2.9: Il fornetto

## 2.6 Il Portacampione

Il portacampione è costituito essenzialmente da un'asta metallica, al cui termine si appoggia il campione, che viene poi coperto da



Figura 2.10: Il portacampione

un coperchio forato ed inserito all'interno del fornetto.

L'asta è in parte esterna alla camera, grazie ad una flangia di comunicazione

con passante da vuoto. È possibile lo scorrimento del portacampione e dunque la sua estrazione dal fornello, ed il blocco in una determinata posizione per mezzo di una vite.

## 2.7 Lo Spettrometro di Massa

La spettrometria di massa è una tecnica di misura che consente di rivelare la pressione parziale di determinati gas presenti in una camera. È utilizzata in moltissimi ambiti, che spaziano dallo studio dei processi di adsorbimento/desorbimento, fino ai processi di valutazione della qualità dei pezzi meccanici. La tipologia di spettrometro di massa oggi più utilizzata è quella a quadrupolo, di cui fa parte anche lo spettrometro presente nell'apparato in oggetto.

### 2.7.1 Lo spettrometro a Quadrupolo.

Lo spettrometro di massa a quadrupolo si compone di tre blocchi essenziali: La camera di ionizzazione, il sistema di selezione a quadrupolo e l'analizzatore.

#### 1. La camera di ionizzazione

Il processo di ionizzazione si rende necessario per rivelare le molecole neutre desorbite dalla superficie in fase di studio.

Una piccola frazione degli atomi e delle molecole neutri vengono convertite in uno stato ionizzato mediante un bombardamento

con elettroni a bassa energia emessi da un filamento di tungsteno. Questa operazione produce ioni a carica singola e carica doppia. L'energia degli elettroni è fortemente correlata con il tipo e il numero di molecole ionizzate. La corrente di ionizzazione  $I_K^+$ , grandezza misurata dal rivelatore, può essere ottenuta dalla seguente formula:

$$I_K^+ = I \cdot l \cdot s \cdot p_k \quad (2.1)$$

Dove:

$I$  è la corrente generata dagli elettroni emessi

$l$  è il cammino libero medio degli elettroni

$s$  è la ionizzazione differenziale del gas

$p_k$  è la pressione parziale del gas

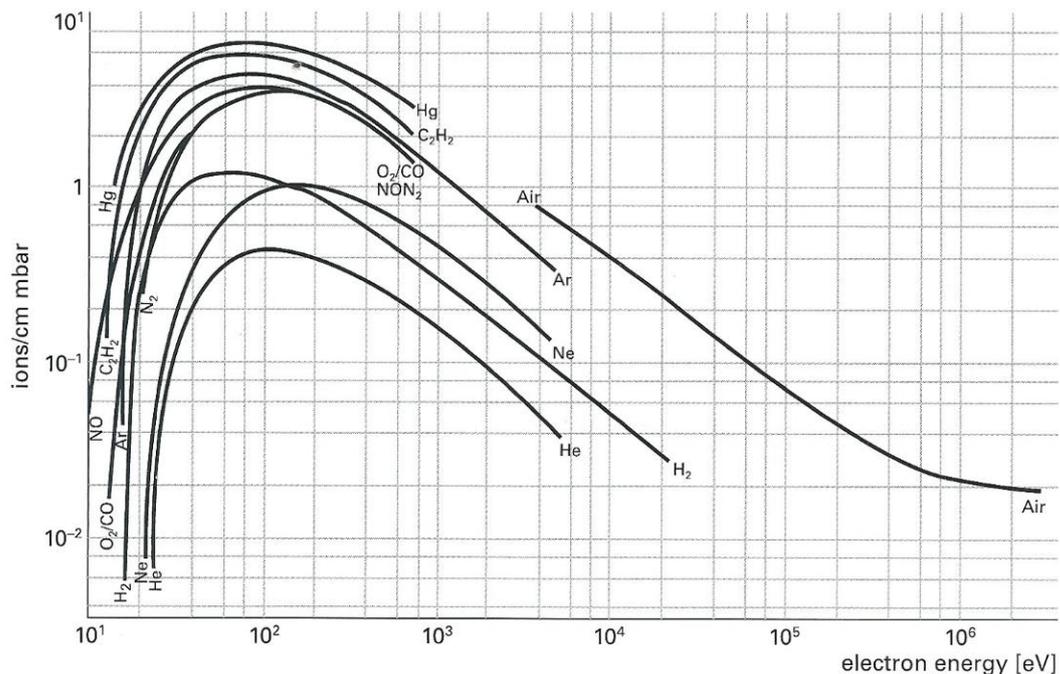


Figura 2.11: Ionizzazione prodotta al variare dell'energia degli elettroni per alcuni gas

## 2. La selezione degli ioni

È fondamentale separare gli ioni. Questo compito viene svolto da un sistema di elettrodi

(tipicamente quattro) che separa gli ioni in base al loro rapporto massa/carica.

Nello specifico essi

vengono selezionati da un campo elettrico quadripolare che si forma tra i quattro elettrodi (fig 2.12) ai cui capi è applicata una tensione alternata ad alta frequenza,  $V\cos(\omega t)$ , cui si somma una tensione continua  $U$ . Quando gli ioni vengono intrappolati nella direzione dell'asse parallelo agli elettrodi, iniziano ad oscillare a causa del campo elettrico ad alta frequenza. Variando i parametri  $U, V$  e  $\omega$  è possibile selezionare gli ioni che attraverseranno questo sistema e che quindi raggiungeranno il rivelatore. Come variabile di selezione viene solitamente utilizzata l'ampiezza  $V$ , che è in relazione approssimativamente lineare col rapporto  $m/e$  che seleziona.

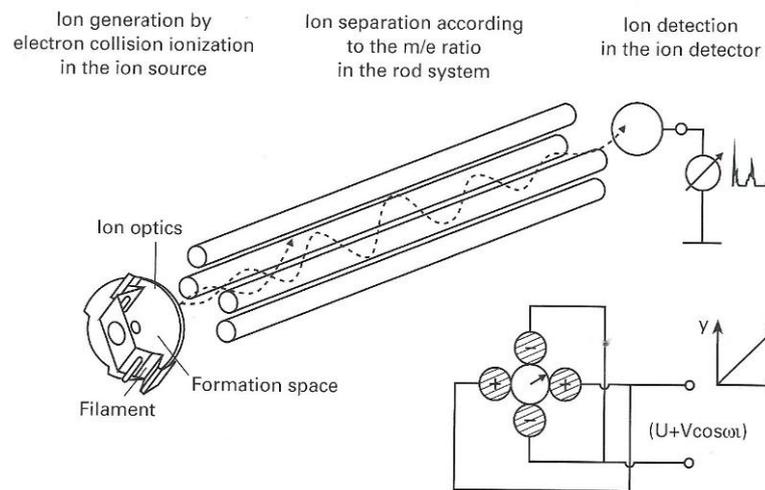


Figura 2.12: La separazione degli ioni

### 3. La rivelazione

La rivelazione della corrente ionica è compiuta da un sensore del tipo "coppa di Faraday". Tale sensore è composto da un elettrodo collettore inclinato, posto all'interno di una sorta di "gabbia". L'elettrodo è collegato a terra e l'eccesso di carica genera una debole corrente, che viene amplificata e misurata. La coppa di Faraday è caratterizzata da una bassa sensibilità.

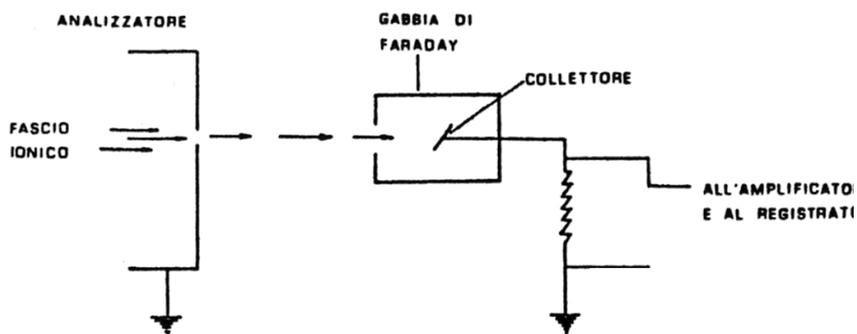


Figura 2.13: Coppa di Faraday

# Capitolo 3

## Il Controllo PID

Il controllo di tipo PID ( Proporzionale – Integrativo – Derivativo) è l’algoritmo di controllo più utilizzato nell’industria, in ragione della sua semplicità e della possibilità di applicazione in diversi ambiti.

Questa tecnica consiste nell’acquisire un dato da sensore e produrre un valore di output della variabile di controllo

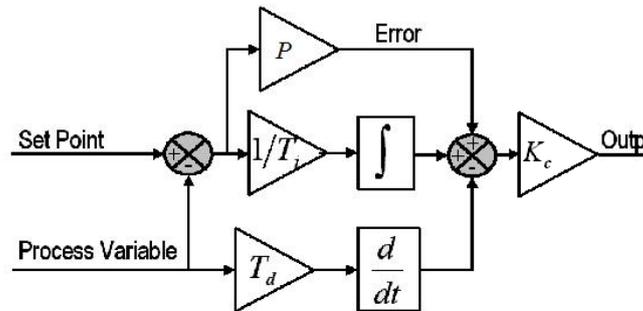


Figura 3.1 Diagramma a blocchi di un controllo PID

dipendente dalla somma delle correzioni proporzionale, integrativa e derivativa, ognuna moltiplicata per un coefficiente che deve essere determinato per ogni sistema, al fine di raggiungere il valore della variabile di processo impostato, detto set-point.

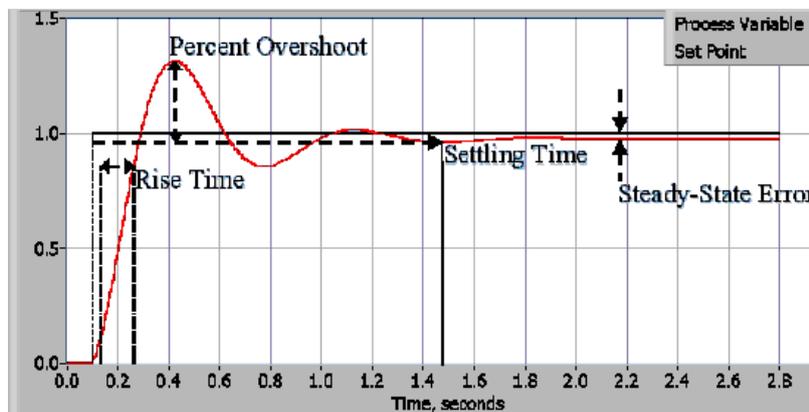


Figura 3.2 Risposta di un sistema PID

## 3.1 I Termini di Correzione

Come detto sopra le correzioni che vengono applicate alla variabile di controllo, nel caso presentato la tensione, sono di tre tipi, di seguito presentati:

### 3.1.1 Il Termine Proporzionale o di Errore

Il termine proporzionale dipende unicamente dalla differenza tra il set-point e la variabile di processo. Tale differenza viene poi moltiplicata per il guadagno P.

Incrementando il guadagno cala il tempo di risposta, tuttavia dopo un certo valore critico, il sistema diventa instabile dando luogo ad oscillazioni.

### 3.1.2 Il Termine Integrale

Il termine integrale è dato dalla somma dei termini di errore nel tempo. L'introduzione di questa parte dell'algoritmo tende a incrementare l'overshoot iniziale (figura 3.2).

### 3.1.3 Il Termine Derivativo

Il termine derivativo corregge la variabile di controllo, abbassandone il valore se la variabile di processo sta crescendo, ed incrementandola se sta calando. Aumentando il coefficiente



della parte derivativa si otterrà una risposta più forte al cambiamento della variabile di controllo.

Spesso questa parte dell'algoritmo PID non viene implementata poiché ha un'alta sensibilità al rumore ad alta frequenza.

## 3.2 Il Tuning

La fase di tuning, od ottimizzazione, consiste nella ricerca dei migliori coefficienti per ognuna delle tre correzioni. Esistono essenzialmente due modi di procedere, guess and check e Ziegler-Nichols.

### 3.2.1 Il Metodo guess and check

Questo metodo consiste nell'applicare inizialmente una correzione unicamente proporzionale. Il coefficiente P deve poi essere incrementato in modo da ottenere un'oscillazione che non renda instabile il sistema. Successivamente si introduce la parte integrale, impostando il rispettivo coefficiente in modo da eliminare le oscillazioni. A questo punto è possibile anche impostare, con attenzione, il coefficiente della parte derivativa, che incrementa la rapidità di risposta del sistema.

### 3.2.2 Il Metodo Ziegler-Nichols

Anche in questo caso occorre impostare a zero la parte derivativa ed integrativa, per valutare il guadagno critico  $K_c$  della parte proporzionale. Il guadagno critico è il più basso guadagno che introduce oscillazioni nel sistema. Avendo a disposizione questo parametro e misurando il periodo delle oscillazioni  $T_o$  è possibile ricavare i coefficienti della parte derivativa  $T_d$  ed integrativa,  $1/T_i$  (tabella 3.1).

Tipo di correzione	P	$T_i$ (s)	$T_d$ (s)
P	0,5	-	-
PI	0,45	$T_o/1,2$	-
PID	0,6	$0,5T_o$	$T_o/8$

Tabella 3.1 Coefficienti di Ziegler-Nichols.

La somma delle 3 correzioni viene moltiplicata per il guadagno critico  $K_c$ , espresso in  $V/^\circ C$  (vedi fig. 3.1)

Il lavoro svolto, tuttavia, non segue perfettamente le istruzioni qui presentate, poiché il set-point del sistema in esame varia nel tempo.

# Capitolo 4

## Il software

Il software di acquisizione e controllo è scritto nel linguaggio grafico Labview. La lettura della temperatura e della corrente del fornello, e l'applicazione della tensione di controllo avvengono per mezzo della scheda NI MyDaq interfacciata al PC, e dunque al software, che si divide quindi sostanzialmente in due parti, una di acquisizione e una di controllo. Il compito di questo software è l'erogazione al fornello di una potenza (agendo sulla tensione) tale per cui la temperatura del campione cresca linearmente. La pendenza è calcolata sulla base del tempo in cui si desidera raggiungere una determinata temperatura. Questi due parametri sono definiti dall'operatore

### 4.1 L'acquisizione

Come si può vedere dalla figura 4.1, la parte di acquisizione si avvale di 2 DAQ Assistant, (la funzione deputata alla trasmissione di dati in input/output all'hardware esterno al PC), uno per la lettura del multimetro digitale (il primo) e l'altro per la lettura dei due canali analogici.

Entrambi i DAQ Assistant mandano in uscita un array composto da 100 acquisizioni compiute in un secondo. Successivamente l'apposita funzione calcola la media dell'array; tale

procedimento si rende necessario per avere una lettura più stabile.

Dal multimetro digitale viene acquisita una tensione di stato data dall'alimentatore, che corrisponde, a meno del fattore  $1.5 A/V$ , alla corrente che fluisce nella serpentina del fornetto. Tale dato viene utilizzato per ricavare la potenza erogata e valutare l'integrità del fornetto.

La lettura delle termocoppie avviene invece nei due canali analogici. Come detto in precedenza, il linearizzatore eroga una corrente proporzionale alla temperatura, grandezza che la scheda non è in grado di acquisire direttamente, viene quindi compiuta una lettura di tensione ai capi di una resistenza di shunt.

In uscita alla funzione media vengono compiute le operazioni matematiche per trasformare la tensione acquisita in temperatura. I parametri sono quelli ricavati nella fase di taratura dei due linearizzatori. Successivamente due filtri passa basso provvedono ad eliminare le componenti di rumore ad alta frequenza.

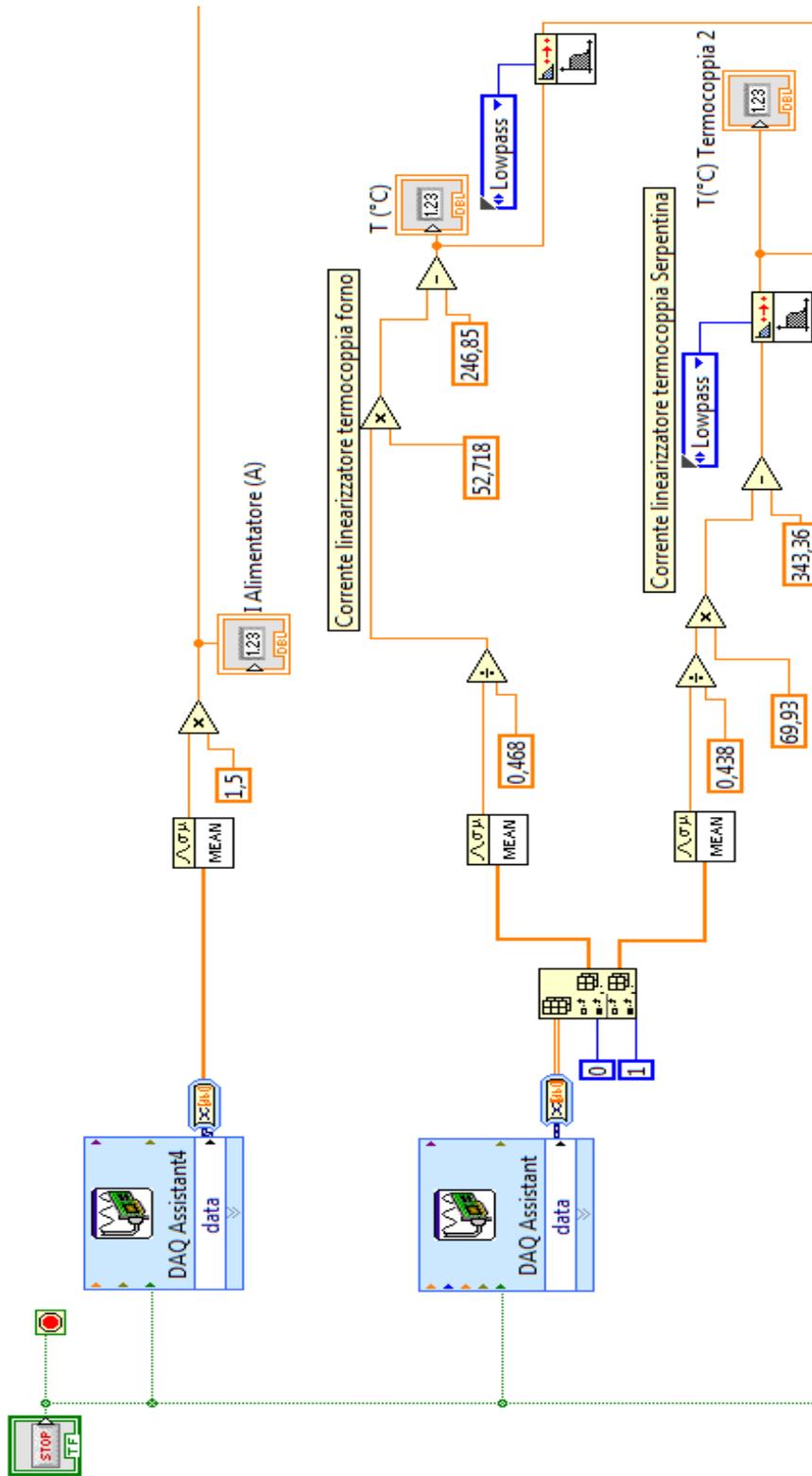


Figura 4.1: Schema a blocchi della parte di acquisizione

## 4.2 Il Controllo dell'Alimentatore

Il generatore ha due ingressi pilotabili da 0 V a 10 V, per il controllo della tensione e della corrente di uscita (vedi fig. 2.8). Il codice si avvale di due DAQ Assistant distinti per il controllo di queste due grandezze. La regolazione può avvenire in modo manuale o, limitatamente per la tensione, in modo automatico (si è infatti scelto di lavorare in limitazione di tensione). Un apposito controllo consente di fornire al programma la tensione massima erogabile, al fine di non danneggiare il fornetto. Per evitare arresti indesiderati dell'esecuzione, un selettore provvede a riportare a zero un'eventuale tensione negativa.

Il selettore comandato dal pulsante "genera rampa" è invece responsabile della commutazione del modo di lavoro del programma. Quando è nella modalità automatica la tensione erogata viene stabilita dall'algoritmo di retroazione presentato più avanti, mentre in modalità manuale la tensione e la corrente erogata vengono decise dall'operatore tramite manopole. La modalità automatica si arresta al raggiungimento della temperatura voluta, oppure con l'apposito pulsante.

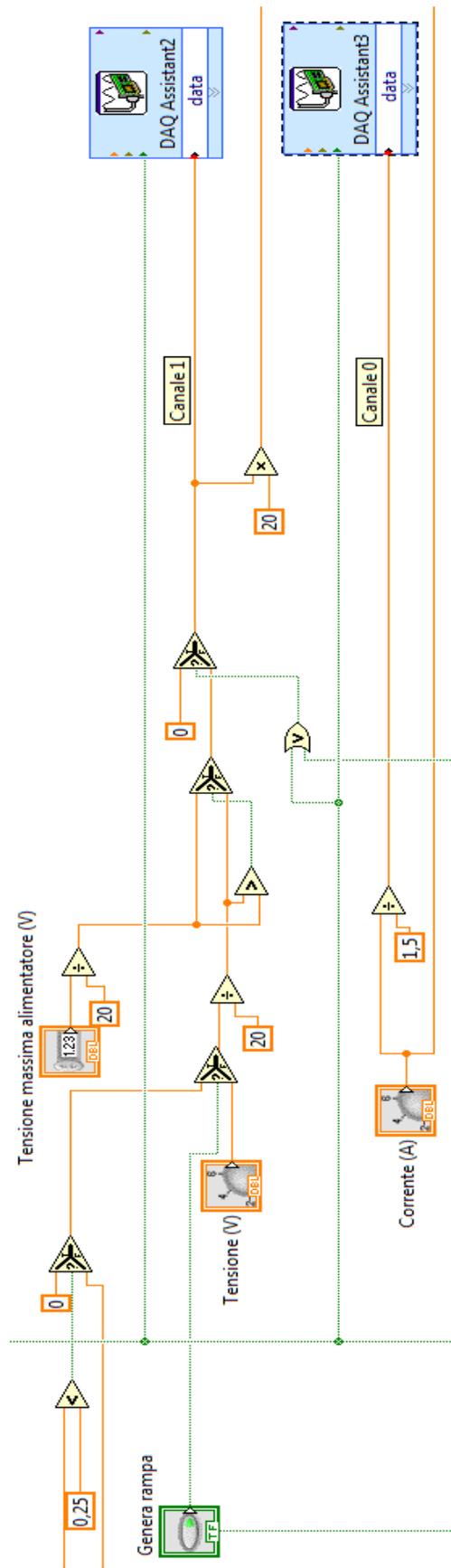


Figura 4.2: Schema a blocchi della parte di controllo

## 4.3 La Costruzione del Grafico

Quando il programma lavora in automatico costruisce un grafico, in cui sono rappresentate tre curve nel tempo:

- La temperatura di set point (la retta impostata), di colore bianco
- La temperatura del portacampione, di colore rosso
- La temperatura della serpentina del fornetto, di colore verde

All'arresto della modalità automatica i dati non vengono cancellati. Se si desidera pulire il grafico è presente un tasto che comanda tale operazione.

## 4.4 Il Salvataggio Dei Dati

Il codice salva i dati di temperatura della rampa reale in un file di tipo spreadsheet compatibile con un programma di elaborazione dati.

## 4.5 La generazione di un'Isoterma

Al fine di acquisire un poco di esperienza nella creazione di software per controlli di tipo PID ho provato a creare un codice dedicato al mantenimento di un'isoterma nella serpentina del fornetto. Ovviamente questa situazione è privilegiata poiché la serpentina ha una risposta molto rapida in temperatura ai



cambiamenti di tensione, soprattutto se confrontata alla risposta in temperatura del portacampione.

Inizialmente ho adottato un algoritmo di tipo unicamente proporzionale e dopo alcune prove, volte ad ottenere il migliore

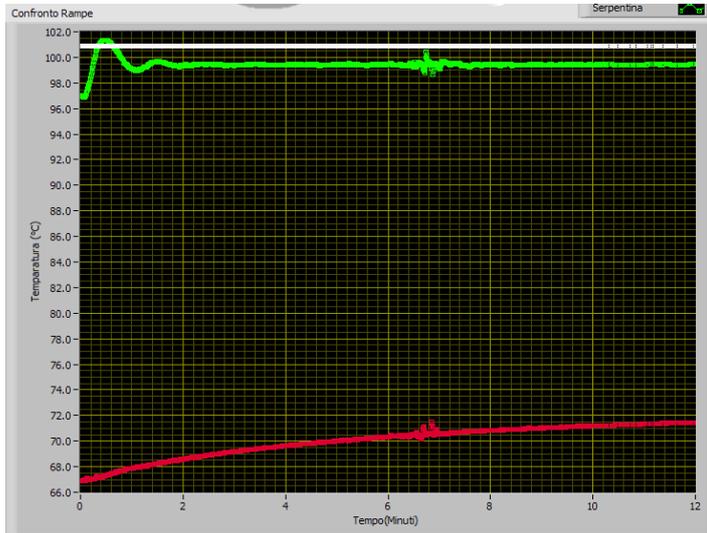


Figura 4.3: Isoterma a 100°C con retroazione P. In bianco il set-point, in verde la temperatura della serpentina, in rosso la temperatura del portacampione. Coefficiente proporzionale impostato a 3 V/°C

coefficiente, sono arrivato al risultato esposto in figura 4.3, per l'isoterma a 100°C, e 4.4, per l'isoterma a 300°C. L'esito, pur essendo

discreto, è ancora migliorabile. In particolare nella

prima isoterma è presente un errore costante di circa 2°C, mentre nella seconda si generano delle oscillazioni. Successivamente ho implementato anche la parte integrale e derivativa, ricavando i coefficienti col metodo Ziegler-Nichols. Il guadagno critico trovato nella

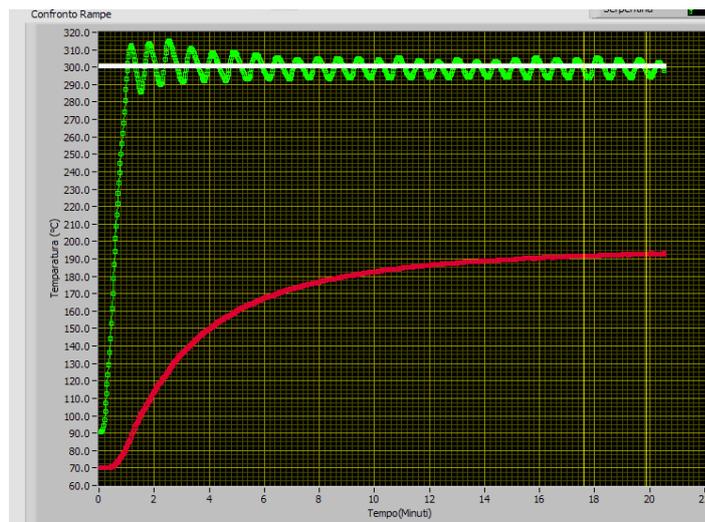


Figura 4.4: Isoterma a 300°C con retroazione P. Coefficiente proporzionale impostato a 3 V/°C.

prova è risultato  $K_c=8,5 \text{ V/}^\circ\text{C}$ , con le oscillazioni aventi un periodo  $T_0$  di 46,8 s. Applicando i coefficienti suggeriti dal metodo la

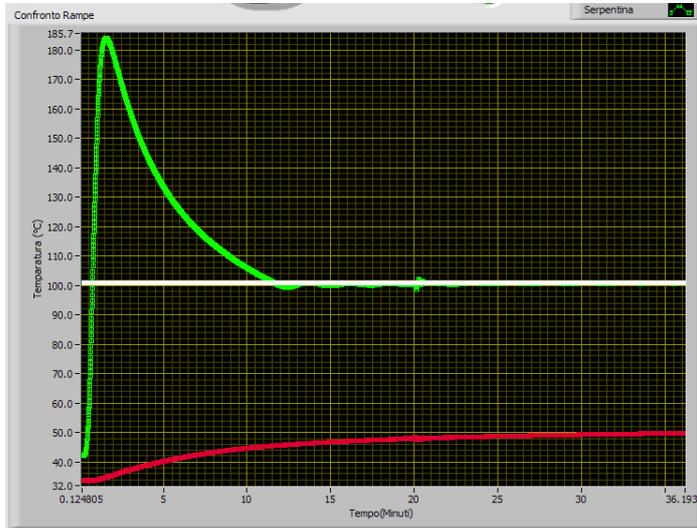


Figura 4.5: Isoterma a  $100^\circ\text{C}$  con retroazione PID

agente sulla derivata, è stato invece abbassato a 0,01 s, vista l'alta tendenza di questa parte a manifestare oscillazioni.. In figura 4.5 è presentata l'isoterma a  $100^\circ\text{C}$  ottenuta, mentre in figura 4.6 è visibile l'isoterma a  $300^\circ\text{C}$ . Entrambe indicano un buon funzionamento dell'algoritmo. Osservando i grafici si nota che la temperatura del portacampione, ovvero la misura di reale

interesse, ha una determinata relazione con la temperatura della serpentina, almeno dopo un certo intervallo di tempo, ed il portacampione sembra in grado

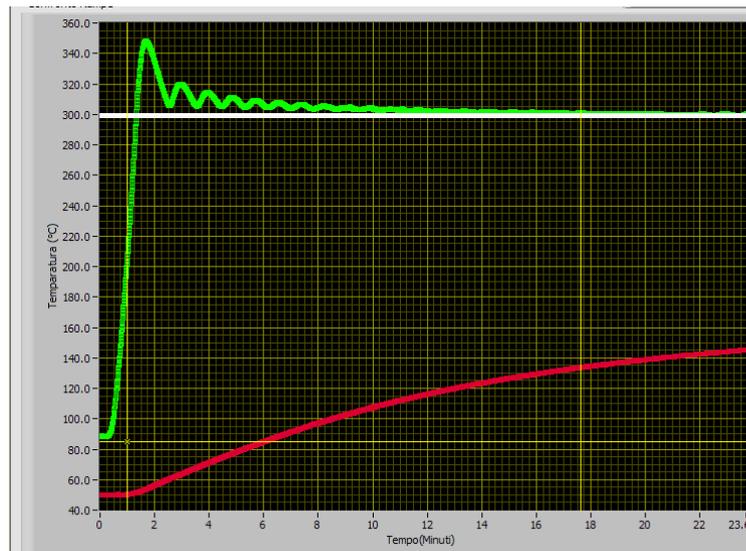


Figura 4.6: Isoterma a  $300^\circ\text{C}$  con retroazione PID

reazione del sistema non è stata soddisfacente, dopo varie prove ho quindi impostato il coefficiente  $T_i$  a 0,51 s, lasciando invariato a 0,6 il coefficiente P.

Il coefficiente  $T_d$ ,

di “assorbire” le oscillazioni di temperatura. La ricerca della relazione che lega la risposta sulla serpentina e la risposta sul portacampione esula dallo scopo di questo lavoro, ma tali considerazioni inducono a pensare che si possa trattare di un’operazione non troppo complessa.

## 4.6 La ricerca del miglior algoritmo

Come detto precedentemente il fornello è caratterizzato da una grande inerzia termica, che ha determinato una notevole difficoltà nella ricerca del miglior algoritmo per la generazione di una rampa. Per il controllo di retroazione viene utilizzato un algoritmo di tipo PID rielaborato per la situazione in esame.

### 4.6.1 Il Primo Tentativo

Il primo tentativo si è basato su un algoritmo unicamente proporzionale che prevedeva l'erogazione di una tensione proporzionale alla differenza tra la temperatura di set point e quella attuale. Il risultato, insoddisfacente, è riportato in figura 4.7.

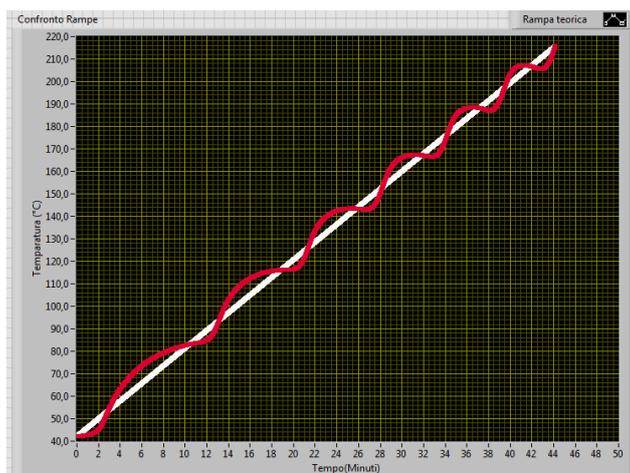


Figura 4.7: Il primo tentativo. In rosso la temperatura reale, in bianco quella di set-point.

Successivamente ho provato a implementare l'algoritmo in modo che correggesse la tensione proporzionalmente al quadrato della differenza di temperatura (Figura 4.8). Avendo visto che le oscillazioni non accennavano a diminuire ho scelto di realizzare anche la parte derivativa del controllo PID, per avere un anticipo

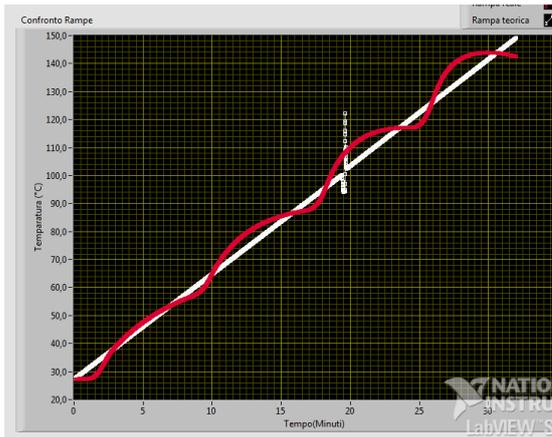


Figura 4.8: Correzione proporzionale al quadrato della differenza di temperatura.

sulla risposta del fornello. Questo ha portato un notevole miglioramento, annullando le oscillazioni, come mostrato in figura 4.9, tuttavia tale algoritmo si è rivelato inefficiente alle alte temperature e fortemente dipendente dalla pendenza della retta impostata. Da

questo punto in poi, in accordo col reale obiettivo del software, ho scelto di abbandonare la retroazione basata sul confronto di temperatura, per orientarmi verso un algoritmo basato sul confronto tra la pendenza della retta reale e la pendenza della retta voluta.

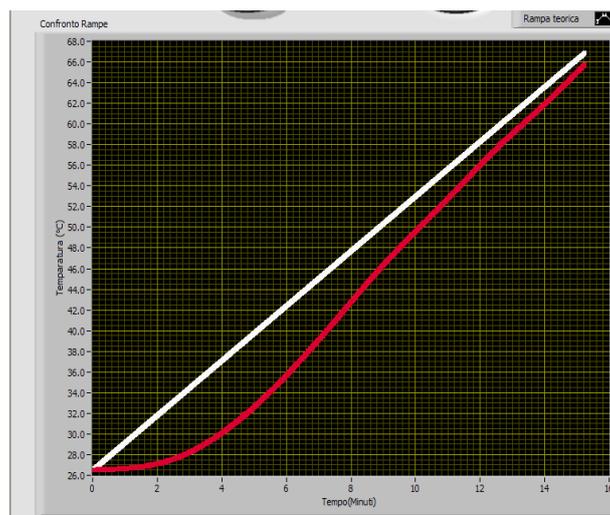
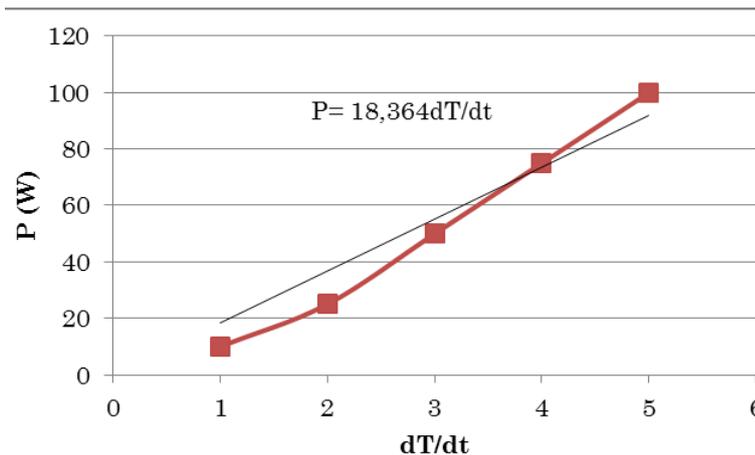


Figura 4.9: Correzione con parte proporzionale e derivativa

## 4.6.2 La retroazione Basata sulla Pendenza

Alla luce dei risultati ottenuti con le prove precedenti, parallelamente alla scrittura di questo algoritmo, ho scelto di avviare la retroazione solo in un secondo momento, alimentando

inizialmente il fornello a una tensione fissa, tale per cui gli sia possibile nel range iniziale di temperatura



raggiungere la pendenza voluta. Questa operazione si rende necessaria poiché il controllo in retroazione si rivela molto più efficace se viene attivato quando la pendenza è all'incirca quella impostata. Al fine di determinare la relazione tra l'incremento di temperatura nel tempo e la potenza erogata ho effettuato alcune acquisizioni, alimentando il fornello a determinate tensioni fisse e valutando la pendenza della retta ottenuta. Il risultato, che indica una relazione non perfettamente lineare tra la potenza fornita e la pendenza, è mostrato nella figura 4.10.

Figura 4.10: Grafico di correlazione tra potenza erogata e pendenza della retta ottenuta

Ricordando che la potenza elettrica è data da:

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (4.1)$$

e l'energia termica  $E_T$  è definita nel modo seguente:

$$E_T = N \frac{f}{2} k_B T \quad (4.2)$$

con:

$N$ =numero di moli

$f$ = gradi di libertà

$k_B$ =costante di Boltzmann

$T$ =temperatura

che derivata in ambo i membri nel tempo dà:

$$\frac{dE_T}{dt} = N \frac{f}{2} k_B \frac{dT}{dt} \quad (4.3)$$

che può essere così riscritta, sapendo che il primo termine della 4.3 è una potenza:

$$P = \alpha \frac{dT}{dt} \quad (4.4)$$

dove  $\alpha$  è il coefficiente angolare della retta presentata nel grafico in figura 3.6, è possibile ricavare la formula che fornisce la tensione iniziale necessaria per raggiungere la potenza richiesta:

$$V = \sqrt{Ra \frac{dT}{dt}} \quad (4.5)$$

---

La retroazione si attiva solamente quando la pendenza istantanea dell'incremento di temperatura è prossima a quella voluta; nella fattispecie questo è verificato dal software mediante la verifica di tre condizioni:

- La positività della pendenza della retta.
- Il valore della derivata della pendenza nullo (all'interno di un certo intervallo)
- L'attesa di tre minuti, per evitare che l'andamento costante della temperatura nella fase iniziale, prima che si manifestino gli effetti del riscaldamento, possa verificare le altre due condizioni.

L'algoritmo si basa dunque sull'assunzione che, per ristretti range di temperatura, la potenza erogata vari quasi linearmente con la pendenza. Le prove effettuate suggeriscono di portare il coefficiente  $\alpha$  mostrato in figura 4.10, a  $7 \text{ min} \cdot \text{W}/^\circ\text{C}$ .

La retroazione avviene secondo le tre istruzioni dei controlli PID. Poiché la correzione ha un effetto sulla rampa di temperatura che si evidenzia dopo un certo intervallo di tempo, la retroazione si attiva una volta al minuto. Di seguito sono spiegate le correzioni applicate.

-Parte proporzionale:

La parte proporzionale non si basa sulla differenza algebrica tra la pendenza attuale e quella voluta, ma sul rapporto tra queste due. Di seguito è riportata la spiegazione.

Supponendo di voler ottenere una pendenza della rampa pari a  $m_0$ , ed avendo come coefficiente ottenuto dalle prove precedenti  $\alpha_1$ , il fornello verrà riscaldato

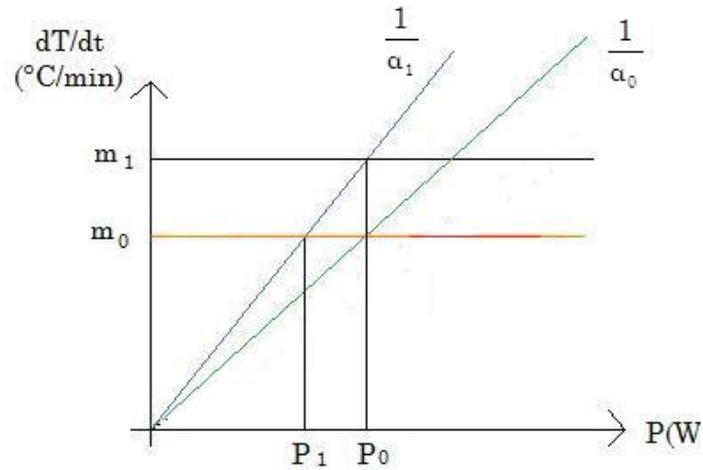


Figura 4.11: Situazione in retroazione.

dalla potenza  $P_0$ , ottenuta dalla retta con coefficiente  $1/\alpha_1$ . Nella situazione presentata nel grafico in figura 4.9 il coefficiente  $\alpha_1$  risulta sovrastimato, determinando il raggiungimento della pendenza  $m_1$ , più elevata di quella voluta.

Nel caso esso fosse stato sottostimato resta vero il procedimento illustrato. Dal grafico è possibile ricavare le seguenti relazioni:

$$m_1 = \frac{P_0}{\alpha_1} \quad (4.6)$$

$$m_0 = \frac{P_1}{\alpha_1} \quad (4.7)$$

che, unite, consentono di arrivare al seguente risultato:

$$P_1 = \frac{m_0}{m_1} P_0 \quad (4.8)$$



Supponendo di essere all'iterazione  $n$  la (4.8) diventa:

$$P_n = \frac{m_0}{m_n} P_{n-1} \quad (4.9)$$

Potendo agire sulla tensione del fornello e non sulla potenza direttamente, servendosi della (4.1) possiamo riscrivere la (4.9) in termini di tensione:

$$V_n = \sqrt{R \frac{m_0}{m_n} \frac{(V_{n-1})^2}{R}} = \sqrt{\frac{m_0}{m_n}} (V_{n-1}) \quad (4.10)$$

La correzione della tensione  $\Delta V$  è data dunque da:

$$\Delta V = V_n - V_{n-1} = \sqrt{\frac{m_0}{m_n}} V_{n-1} - V_{n-1} = V_{n-1} \left( \sqrt{\frac{m_0}{m_n}} - 1 \right) \quad (4.11)$$

Come già detto questo algoritmo si basa sull'assunzione che la potenza necessaria a ottenere una determinata pendenza non dipenda dalla temperatura. Tale ipotesi non è però verificata e i risultati, mostrati in figura 4.12, indicano un buon comportamento fino a

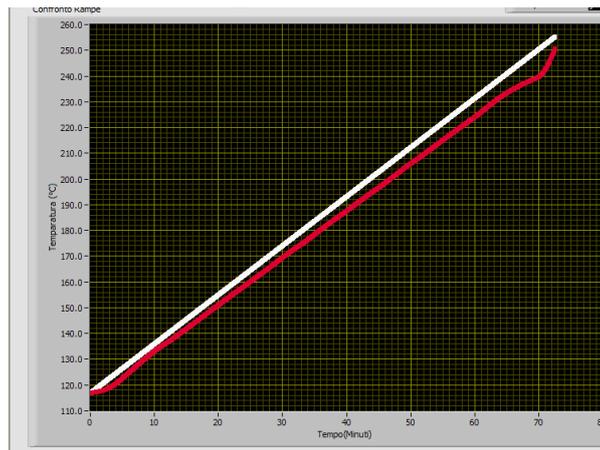


Figura 4.12: Prima prova con l'algoritmo PI (manca la parte derivativa) presentato in questa sezione. In rosso la retta acquisita.

250°C, temperatura a cui la retta reale si distacca in modo evidente dalla pendenza voluta, generando successivamente delle oscillazioni. Questo ha portato alla decisione di realizzare anche la parte derivativa. Questa correzione ha il coefficiente (adimensionale) impostato a 1.

-Parte integrativa:

La parte integrativa è costituita da una case structure che aggiorna un registro di shift ogni minuto con il valore corretto di tensione, come è possibile notare dalle figure 4.15a e 4.15b. Pur facendo riferimento alla parte integrativa del controllo PID questa sezione di codice mantiene in memoria la storia della variabile di controllo e non la storia di quella di processo, come vorrebbe l'algoritmo PID.

-Parte derivativa:

Per rendere più stabile la salita in temperatura ed anticipare le variazioni del sistema si è reso necessario implementare anche la parte derivativa. Questa istruzione genera una correzione proporzionale all'andamento della retta. Se essa sta aumentando la sua pendenza la correzione è negativa, mentre se la pendenza sta diminuendo la correzione è positiva. In un sistema come il fornello, caratterizzato da una forte inerzia termica, l'implementazione di questa sezione ha consentito di anticipare le oscillazioni, eliminandole. Il coefficiente di questa parte vale  $3 \text{ V} \cdot \text{min}^2 / ^\circ\text{C}$ .

Il risultato ottenuto è in figura 4.13 e 4.14.

Poiché la tensione necessaria a mantenere la pendenza costante cresce all'aumentare della temperatura ho imposto che la

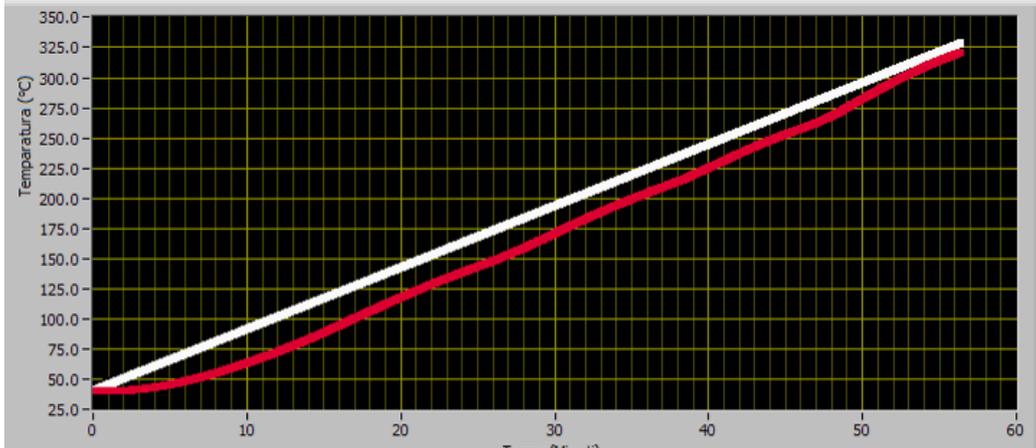


Figura 4.13: Prova con rampa a 5°C/min dell'algoritmo completo presentato in questa sezione. In bianco la retta impostata, in rosso la retta reale.

correzione sia unicamente positiva. Nel caso si presentasse una correzione negativa il valore della tensione di alimentazione non viene variato. La parte di schema a blocchi relativa all'algoritmo presentato in questo paragrafo è in figura 4.15a, con la case structure relativa alla parte integrativa nel caso vero, e 4.15b, con la medesima case structure nel caso falso.

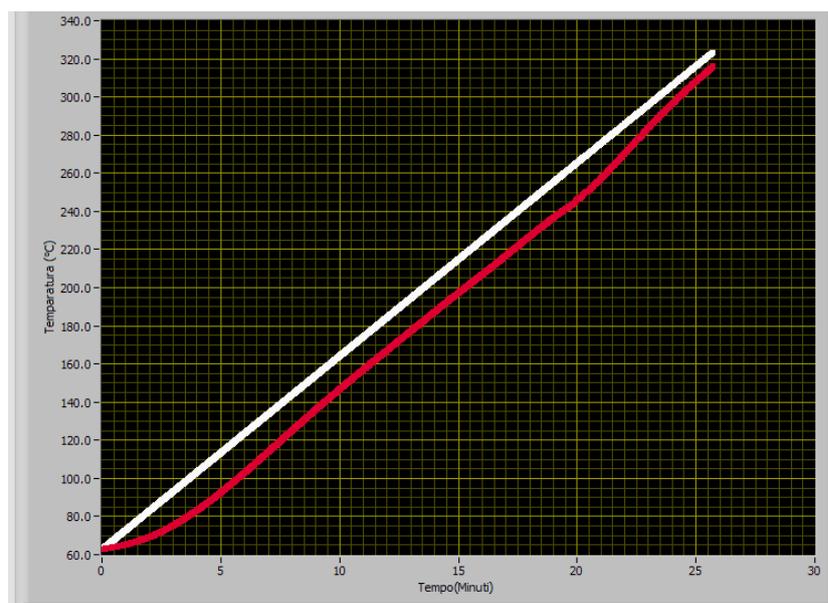


Figura 4.14: Prova con rampa a 10°C/min dell'algoritmo completo presentato in questa sezione.

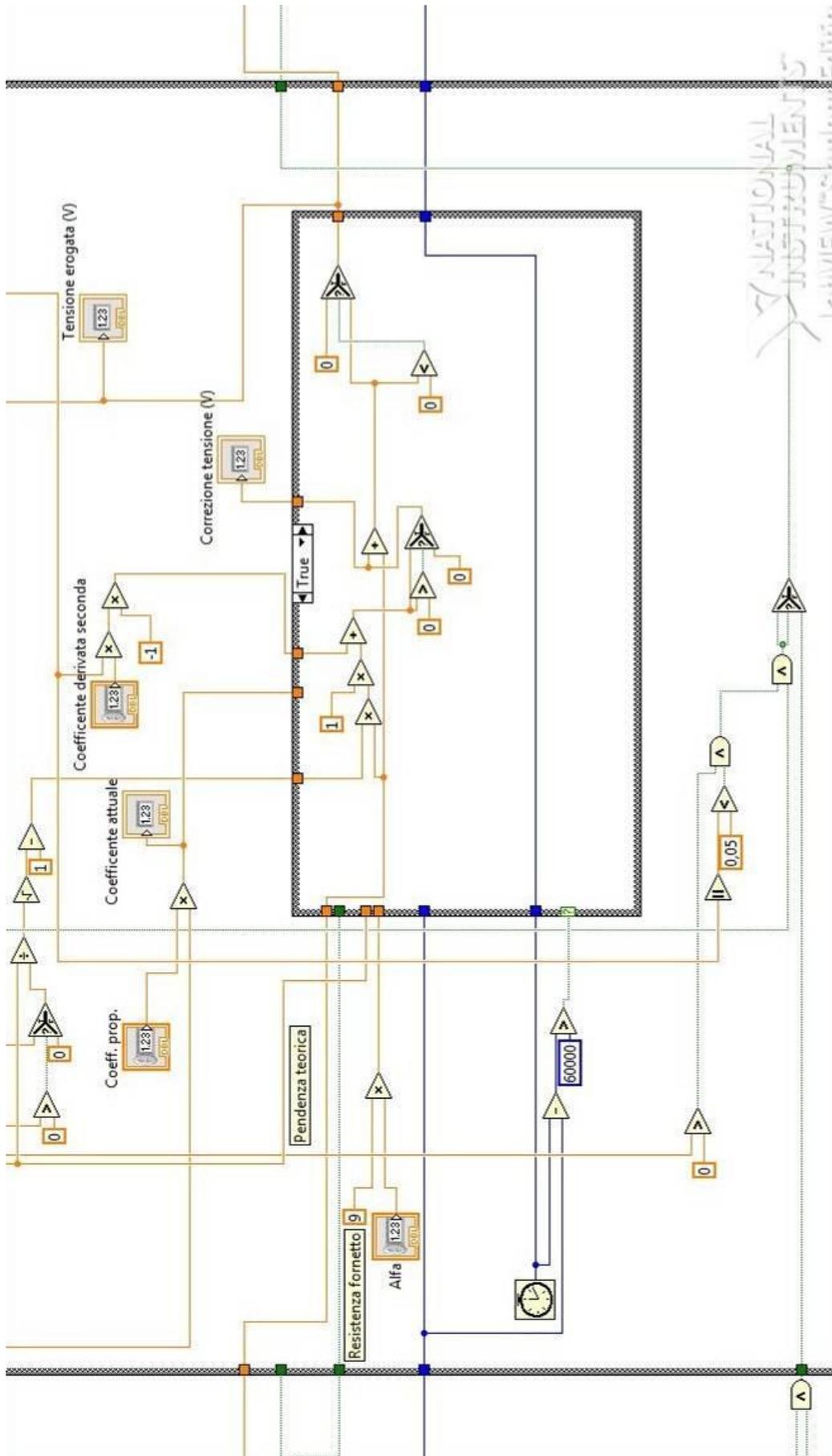


Figura 4.15a: Schema a blocchi della parte di retroazione

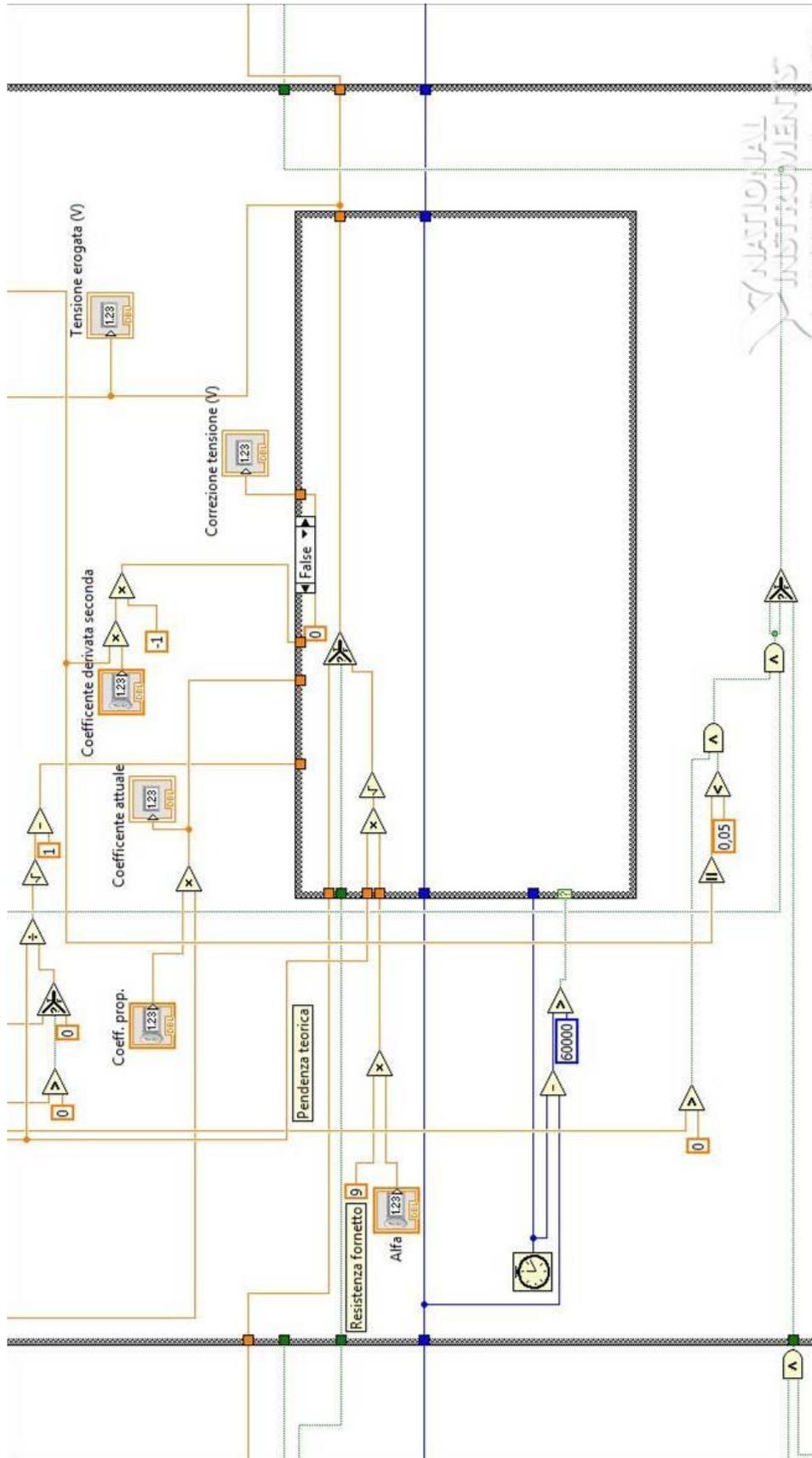


Figura 4.15b: Schema a blocchi della parte di retroazione

## 4.7 Il pannello Frontale

Il pannello frontale si divide essenzialmente in due parti: una prima relativa al controllo manuale, con l'indicazione delle temperature acquisite, della corrente e della tensione erogate, e una seconda con tutte le istruzioni relative al controllo automatico di retroazione.

### 4.7.1 La Parte Manuale

La parte del pannello frontale relativa al controllo manuale è mostrata in figura 4.16. Si notano:

- Le manopole che impostano la tensione e la corrente erogate.
- Gli indicatori di tensione e corrente impostate.
- Il pulsante di stop
- Un indicatore di errore relativo all'acquisizione del dato da multimetro digitale
- Il controllo per l'impostazione della massima tensione erogabile.
- L'indicatore di potenza fornita.
- Gli indicatori di temperatura e di corrente

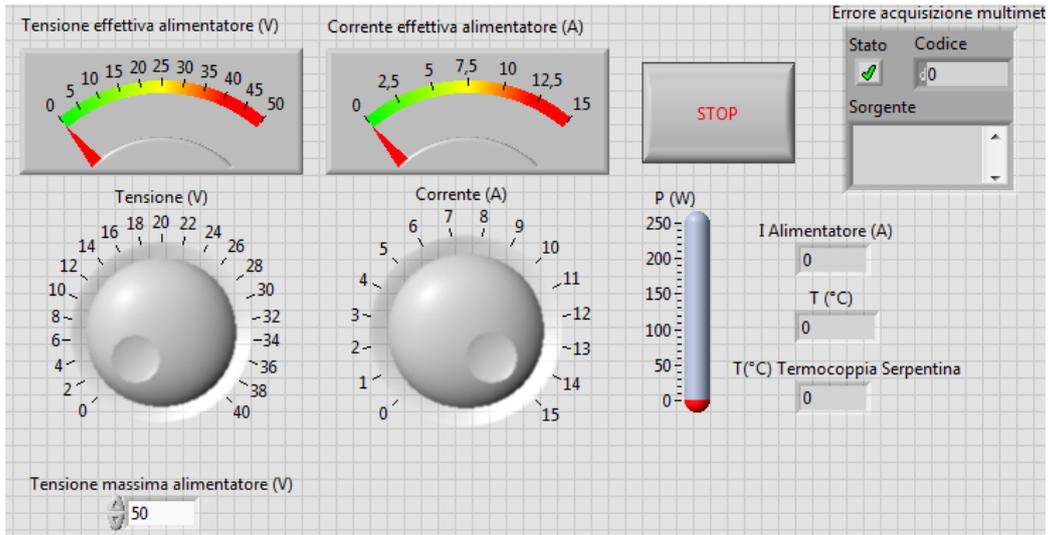


Figura 4.16: La parte del pannello frontale relativa al controllo manuale.

## 4.7.2 La Parte Automatica

La parte relativa al controllo automatico, mostrata in figura 4.17, racchiude tutti i comandi necessari all'impostazione della rampa voluta e alcuni indicatori. Nello specifico sono presenti:

- Un cursore per l'impostazione della massima temperatura che si intende raggiungere.
- Un cursore per l'indicazione del tempo in cui si vuole raggiungere la temperatura impostata.
- Il pulsante che avvia la rampa (ovvero la modalità automatica)
- Il pulsante che ferma la rampa (e riporta il controllo in modalità manuale)
- Il pulsante che pulisce il grafico (utilizzabile solo quando il programma è in controllo manuale)

- Un indicatore che fornisce il coefficiente angolare della retta di salita, calcolato utilizzando la temperatura massima impostata, il tempo di salita e la temperatura iniziale.
- Un led che indica l'attivazione della retroazione
- Un led che indica l'avvenuto raggiungimento della temperatura impostata.
- Un controllo per l'impostazione del coefficiente  $\alpha$ .
- Un controllo per l'impostazione del coefficiente moltiplicativo della parte derivativa.
- Un indicatore della pendenza istantanea della rampa
- Un indicatore della derivata della pendenza della rampa
- Un indicatore della correzione di tensione applicata (che si attiva solo nel momento della correzione)
- Un indicatore della tensione erogata

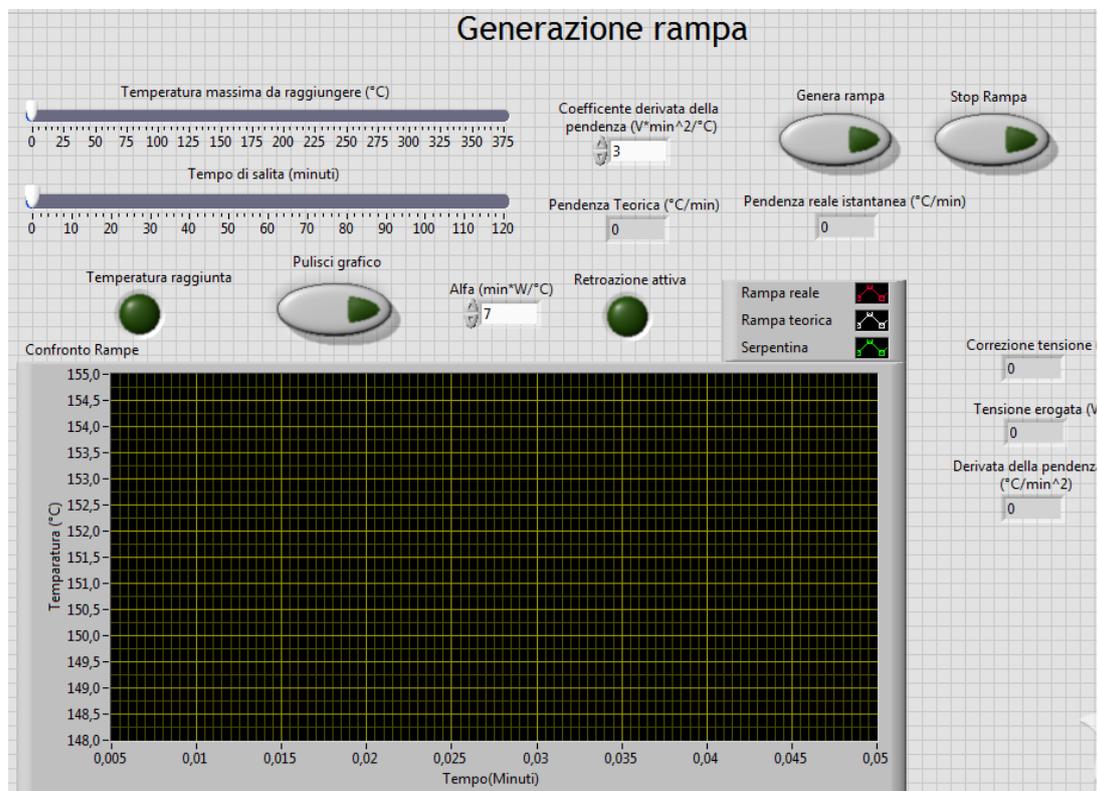


Figura 4.17: La parte del pannello frontale relativa al controllo automatico.



---

## 4.8 Ipotesi per un Miglioramento Futuro

Nella complicata ricerca del migliore algoritmo ho provato a implementare la retroazione con la temperatura della serpentina come variabile di processo. Come già precedentemente osservato la serpentina ha una risposta in temperatura alle variazioni di tensione molto più pronta rispetto all'interno del fornetto. Questo consente di realizzare un algoritmo di retroazione molto più semplice. Tuttavia, una crescita lineare di temperatura nella serpentina non determina, ovviamente, una crescita lineare della temperatura interna al forno. È quindi necessario trovare una relazione che legghi queste due temperature. Nella figura 4.18 è mostrato il grafico ottenuto applicando una retroazione di tipo unicamente proporzionale alla differenza tra la temperatura di set-point e quella effettiva. Da tale grafico si può notare un ottimo funzionamento dell'algoritmo di retroazione proporzionale in questa situazione

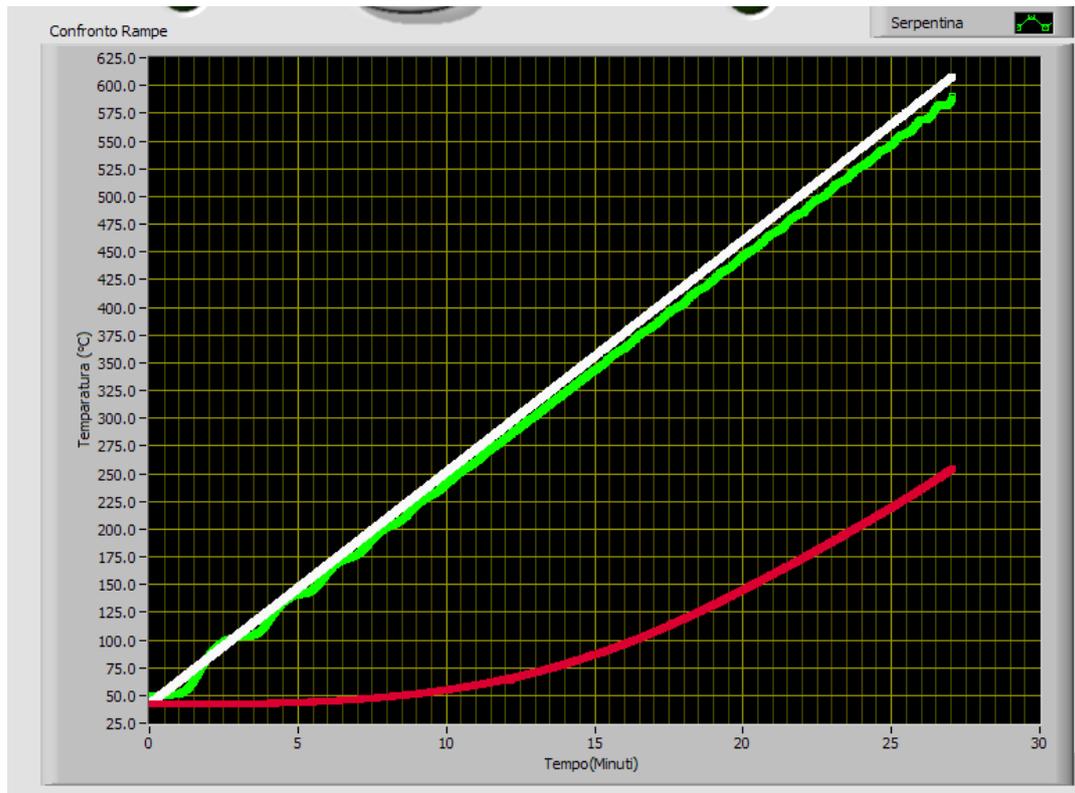


Figura 4.18: Retroazione unicamente proporzionale basata sulla temperatura della serpentina.

# Capitolo 5

## Conclusioni

La messa a punto di un codice in grado di portare risultati soddisfacenti è stata lunga e laboriosa a causa dell'elevato tempo di risposta del fornetto alle variazioni di tensione. Le rampe ottenute in figura 4.13 e 4.14 indicano un buon funzionamento dell'algoritmo, tuttavia, intorno a 280°C, si evidenzia un effetto sistematico che devia temporaneamente la retta, effetto che potrebbe essere studiato e quindi rimosso.

Il tempo iniziale necessario a raggiungere la pendenza voluta non è invece eliminabile, in quanto dipendente dalla natura del sistema

Si è rivelata più semplice, come era forse scontato, la costruzione di un software dedicato al mantenimento di un'isoterma, sebbene la ricerca dei coefficienti sia stata abbastanza impegnativa. In questo caso, servendosi della temperatura della serpentina, come è stato fatto, potrebbe essere sufficiente una retroazione unicamente proporzionale, in quanto la temperatura del portacampione non sembra replicare le oscillazioni di temperatura presenti nella serpentina. L'ottimizzazione di questa parte prevede la ricerca della relazione tra la temperatura della serpentina e la temperatura del portacampione.

Nell'ultimo paragrafo del capitolo quarto è presentata una prova ottenuta impostando una rampa sulla temperatura della

serpentina con retroazione proporzionale. Il risultato è molto incoraggiante, sebbene la messa a punto richieda la ricerca della relazione tra la temperatura della serpentina e la temperatura del portacampione durante la generazione di una rampa.

# Bibliografia

- [1] Spettroscopia di desorbimento termico: progettazione e costruzione di un apparato e primi esperimenti. *Lorenzo Casadei, tesi di laurea in fisica, Università di Bologna.* 2013.  
**[amslaurea.unibo.it/6061/1/Casadei\\_Lorenzo\\_Tesi.pdf](http://amslaurea.unibo.it/6061/1/Casadei_Lorenzo_Tesi.pdf)**
- [2] Temperature-Programmed Desorption. *Sven L.M. Schroeder e Michael Gottfried, Advanced Physical Chemistry Laboratory, FU Berlin.* 2002.  
**[www.chemie.fu-berlin.de/~pcprakt/tds.pdf](http://www.chemie.fu-berlin.de/~pcprakt/tds.pdf)**
- [3] Temperature Programmed Desorption, Reduction, Oxidation, and Chemisorption for the Characterization of Heterogeneous Catalyst. *Fadoni e Lucarelli, Università Statale di Milano.* 2006.  
**[s3.ceelantech.com/docs/TPDROarticle.pdf](http://s3.ceelantech.com/docs/TPDROarticle.pdf)**
- [4] Mass Spectrometer 2002-2004 (manuale), *Pfeiffer Vacuum,* 2002.

[5] Sensori di Grandezze Fisiche e Meccaniche, *Politecnico di Milano*, 2012

`home.deib.polimi.it/svelto/didattica/  
materiale_didattico/materiale%20didattico_MA  
/Sensori%20di%20Pressione.pdf`

[6] PID Theory Explained, *National Instruments*

`http://www.ni.com/white-paper/3782/en/`