

Tesina compilata nell'ambito
del corso di Laboratorio di Struttura della Materia
Universita' di Camerino
AA 2003/2004

LABORATORIO DI FISICA DELLA MATERIA I

A.A. 2003-2004

QUADERNO DELLE ESPERIENZE

Anna Dari
Chiara Molinelli

La relazione è suddivisa in sezioni che riproducono in linea di massima la struttura dell'articolo scientifico, sia perché questo è stato il "percorso logico" seguito durante il corso, sia per rendere la relazione stessa più unitaria e comprensibile. Vengono comunque riportate le date per lasciare traccia dei tempi di esecuzione dell'esperienza di laboratorio.

Introduzione. Il fenomeno della recalescenza

(26 febbraio 2004)

Il fenomeno della recalescenza è legato al rilascio molto rapido di calore latente da parte di un materiale liquido sottoraffreddato.

Lo stato liquido è uno degli stati fondamentali della materia. Quando un materiale viene a trovarsi a temperatura inferiore a quella di cristallizzazione T_m ed è ancora in forma liquida (invece che solida, come ci si aspetterebbe in queste condizioni termodinamiche) si parla di *liquido metastabile sottoraffreddato* (fig.1). La spiegazione fisica dell'esistenza dello stato metastabile è la presenza di una barriera di energia libera che inibisce la solidificazione.

A un certo punto il sistema tende a cristallizzare rilasciando istantaneamente il calore latente accumulato e la temperatura aumenta oltre il valore di T_m . Il fenomeno che causa il superamento della barriera energetica permettendo così l'inizio della cristallizzazione del materiale è la *nucleazione*. Essa è la tendenza statistica di un numero limitato di atomi o molecole del materiale a organizzarsi in una struttura cristallina che minimizza l'energia libera di Gibbs.

Esistono due tipi di nucleazione a seconda della causa che provoca l'inizio della cristallizzazione: la *nucleazione eterogenea* e *omogenea*. Impurità nel liquido o irregolarità microscopiche del recipiente possono essere punti privilegiati per lo sviluppo della cristallizzazione: in questo caso si parla di nucleazione eterogenea. Se invece si escludono tali ipotesi, la generazione della fase solida è dovuta esclusivamente a processi spontanei casuali nel materiale: questa è la nucleazione omogenea.

Come si è detto alla nucleazione è legato il rapido rilascio di calore latente, che si manifesta come un bagliore del materiale stesso; questo è il fenomeno della recalescenza, visibile a occhio nudo.

Il processo della nucleazione in generale può essere descritto da una quantità fisica che rappresenta il numero di nuclei formati nel liquido nell'unità di tempo e di volume a una certa temperatura: il tasso di nucleazione $I(T)$. Questa quantità è fondamentale per lo studio statistico del fenomeno.

Dunque l'interesse sperimentale per la recalescenza è strettamente connesso allo studio delle proprietà fisiche dei metalli e semiconduttori –in particolare della nucleazione. Nella nostra esperienza abbiamo ripetuto in parte il lavoro originale proposto da A. Filippini e M. Malvestuto [1], concentrandoci prevalentemente sullo studio della recalescenza.

Solidificazione di un liquido: andamento della temperatura in funzione del tempo

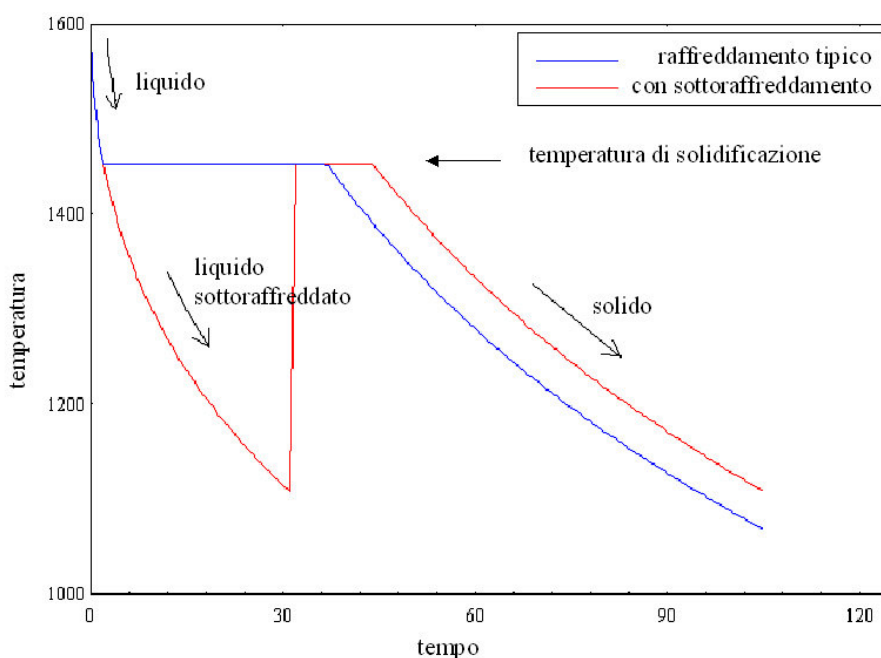


fig.1

L'apparato sperimentale

Crogiolo e base per il campione

(4 marzo 2004)

Il *crogiolo* è il supporto in cui è posto il materiale da analizzare. È un sottile fogliolino di grafite (materiale ad alta resistività) modellato a mano sulla forma della base per il campione in modo da formare una tasca (visibile in foto5). Poiché è tramite il crogiolo che il campione viene riscaldato, è importante che la forma della tasca sia quanto più chiusa possibile per non disperdere calore, lasciando comunque un'apertura che permetta l'utilizzo di un pirometro ottico con spot di ca. 1 mm.

Il campione non è a diretto contatto con la grafite, ma all'interno del crogiolo poggia su una piccola *base* di Nitruro di Boro (BN), materiale inerte anche alle alte temperature. Da noi sono state realizzate due basette di uguali dimensioni (la seconda il 18 marzo), entrambe utilizzate durante l'esperienza.

La basetta non è altro che polvere di BN pressata e modellata. Il procedimento seguito è questo:

- abbiamo pesato 400 mg di polvere con una bilancia digitale; essendo il BN fortemente igroscopico si è ritenuto necessario riscaldarlo in un forno a ca. 120°C per una ventina di minuti per eliminare i residui di acqua eventualmente presenti. Si è anche avuta cura di non far entrare la polvere a contatto con impurità;
- abbiamo, poi, trasferito la polvere nel pasticcatore a pressione.

Il *pasticcatore* è un complesso di cilindri e pistoni di acciaio, assemblato secondo la fig.2. La polvere da comprimere viene messa tra i due cilindretti di acciaio, a contatto con la loro faccia lucida; a essi viene sovrapposto un cilindro di altezza maggiore. Il tutto è posto in una pressa che spinge sul cilindro maggiore con una pressione di 8 tonn. (è il massimo a cui siamo arrivati).

Si ottiene così un cilindro di diametro 12.7 mm e spessore ca. 3 mm, che sarà tagliato e modellato con un comune cutter e scavato con un trapano a punta arrotondata per creare un piccolo

avvallamento al centro su cui si posizionerà facilmente il campione una volta fuso durante l'esperimento. In fig.3 è disegnata la bassetta dopo la lavorazione.

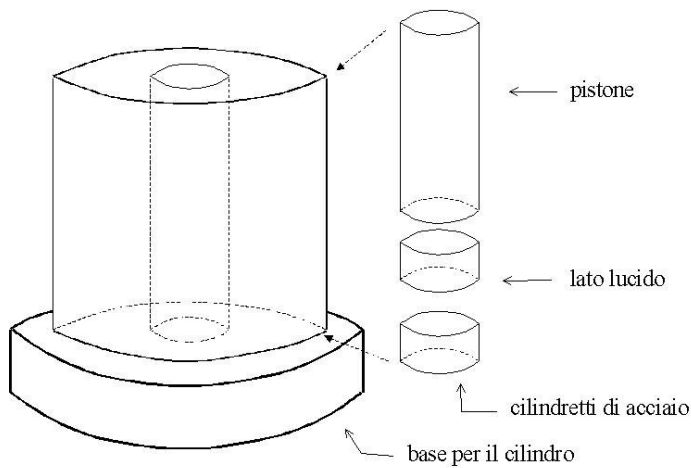


fig.2

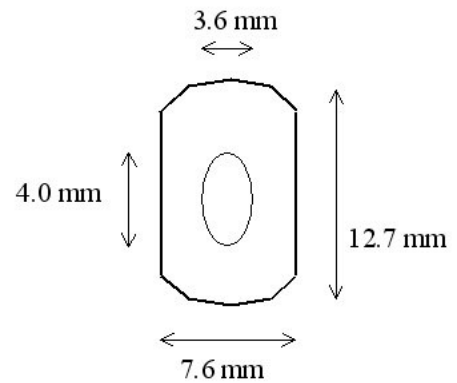


fig.3

Campioni per l'esperienza

(18 marzo 2004)

La recalescenza può avvenire sia per metalli molto puri sia per semiconduttori. Si distinguono due principali classi di materiali a seconda della temperatura di fusione:

- materiali basso-fondenti, come Pb, Sn, Zn, che fondono a 300÷450 °C. Per questi è necessario l'utilizzo di una termocoppia per la misura della temperatura;
- materiali alto-fondenti, come Ag, Ge, Pd, che hanno temperatura di fusione intorno a 1000÷1500°C, rilevabile con un pirometro ottico.

L'apparato sperimentale utilizzato da Filipponi – Malvestuto e da noi riproposto è pensato per campioni di questo secondo tipo e di diametro che varia tra 0.5 e 10 mm. Le dimensioni sono legate alla grandezza dello spot del pirometro ottico e al fatto che all'aumentare della massa crescono le probabilità di trovare impurità nel campione (fattore che scatena la nucleazione eterogenea) e diminuisce il rapporto superficie – volume (quindi l'energia di interfaccia).

Quindi è interessante sia effettuare uno studio in funzione dei materiali sia in funzione della massa per uno stesso elemento.

Inizialmente si è fatta una prova con due materiali diversi di cui riportiamo le masse e le dimensioni, misurate con il calibro:

Materiale	Diametro (mm)	Massa (g)
Ge	2.8	0.045
		0.0441
Ag	(*)	0.0718

Tab.1

Da notare che il campione di argento è stato pesato prima dell'esperimento, ancora in polvere: occorre tenere conto della probabile evaporazione di parte di esso durante il ripetuto riscaldamento. Gli altri valori riportati sono stati presi dopo l'esperimento.

Il peso del campione di Ge è stato misurato anche con una bilancia digitale OHAUS Adventurer ad elevata precisione (secondo valore) che è stato necessario calibrare. Il campione (dopo la fusione) è riportato nella foto4.

Principalmente ci siamo interessate allo studio della recalescenza sul germanio per diverse masse. Riportiamo in tabella i valori delle masse scelte:

Campione (Ge)	Massa (g)	Diametro (mm)
A	0.031	2.2
B	0.008	(**)
C	0.088	(**)

Tab.2

(23 marzo 2004)

Per prima cosa abbiamo osservato le tre scaglie di Ge con due strumenti diversi:

- il *microscopio telescopico – stereoscopico*, di cui riportiamo di seguito le foto scattate con la macchina Olympus SZX9, collegata al microscopio e acquisite con PC (Windows 95 con un software di comando apposito). Le foto 1 e 2 riportano le facce maggiori della scaglia A di Ge, quella su cui sono state effettuate le misure. In foto3 vi è il campione dopo l'esperienza.

In generale, un microscopio stereoscopico osserva l'oggetto in esame da due angoli leggermente diversi, così da ottenere due immagini, necessarie per la visione stereoscopica. In questo modo fornisce una visione tridimensionale degli oggetti, a differenza di quello comune in cui gli oggetti appaiono piatti. Per contro la sua risoluzione non è molto elevata (57x), ma pur sempre sufficiente al nostro scopo, che era quello di osservare eventuali impurità superficiali.

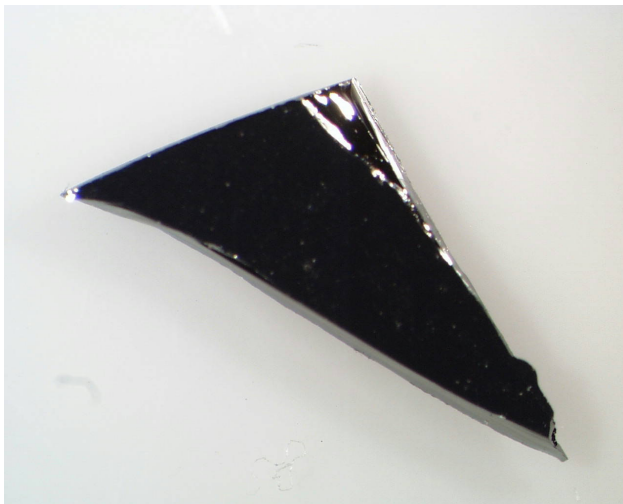


foto1

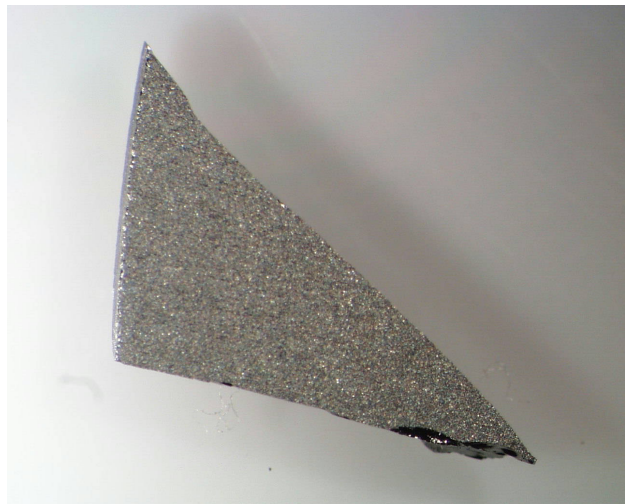


foto2

(*) Le dimensioni del campione di argento non sono state misurate

(**) Questi campioni non sono stati utilizzati per l'esperienza

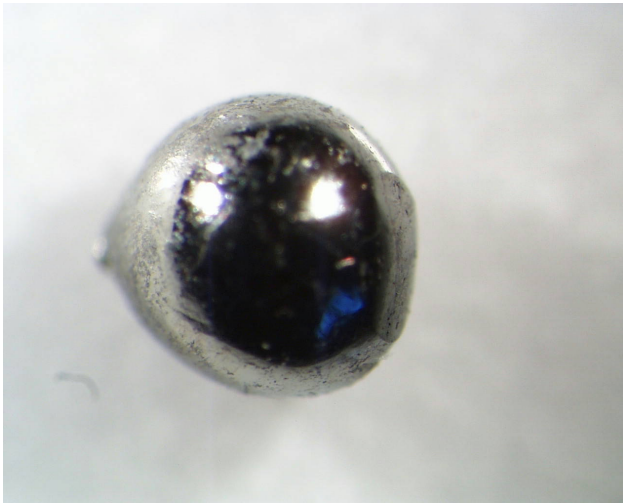


foto3

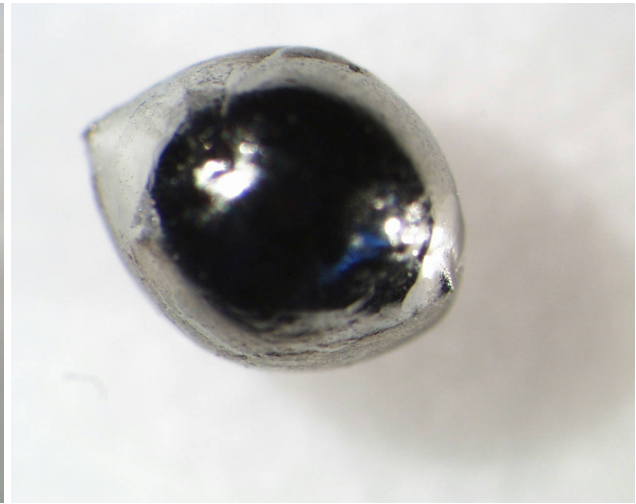


foto4

- il *microscopio metallografico*, come quello stereoscopico non raccoglie la luce che attraversa il campione; quindi esso può essere osservato solo per riflessione e le impurità risaltano per un effetto di luce-ombra. A differenza del precedente questo può avere risoluzione molto più elevata (obbiettivo più potente: 100x)

Si è notato che le tre scaglie, pulite accuratamente con alcool etilico prima di essere utilizzate nelle misure, presentavano poche impurità, visibili solo al microscopio, quindi si spera non troppo influenti sulla buona riuscita dell'esperimento.

Le scaglie sono poi state fuse utilizzando il seguente apparato.

Set-up sperimentale

(1 aprile 2004)

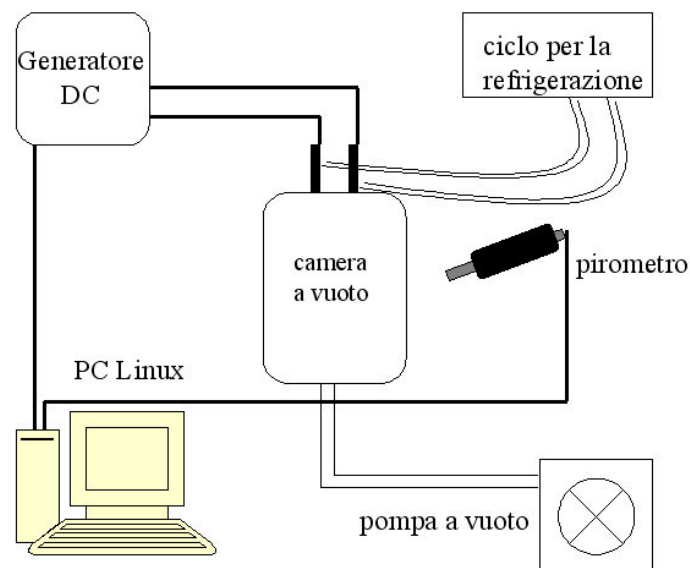


fig.4

La fig.4 mostra lo schema del set-up sperimentale. Esso è composto da una camera a vuoto, una pompa per il vuoto, un generatore di corrente continua, una sonda pirometrica e un sistema di acquisizione dei dati.

La camera a vuoto è un cilindro di Pyrex con due flange (foto5): a una è collegata la pompa per il vuoto ($P \approx 10^{-6}$ mbar). Il cilindro, aperto superiormente, è chiuso con un disco di acciaio provvisto di due passanti per gli elettrodi per il riscaldamento resistivo, raffreddati con un sistema ciclico ad acqua, ai quali è collegato il generatore di corrente. Vi è anche un'altra apertura, utilizzabile ad esempio per posizionare una termocoppia. Alle estremità dei due elettrodi di acciaio inossidabile – all'interno della camera a vuoto – è agganciato il crogiolo come mostra la foto6, in modo tale da avere un angolo solido sufficiente perché lo spot del pirometro ottico colpisca completamente il campione in analisi.

La *sonda pirometrica a risposta rapida* (foto7) fornisce la temperatura di un corpo misurandone la luminosità nota l'emissività della superficie del materiale di cui è costituito. È dotata, perciò, di un comando per variare il fattore di emissione che permette la conversione in °C; noi abbiamo adottato per il Ge un fattore del 10%. La sonda è sensibile a lunghezze d'onda dell'ordine dei nm, che corrisponde a 750°C ed ha uno spot di 1mm ca., sufficiente per le misure che vogliamo effettuare. Infine il pirometro è sostenuto da un supporto regolabile per posizionarlo correttamente ma sufficientemente stabile affinché non si muova durante il puntamento, che è stato effettuato con un laser.

L'apparato per l'acquisizione dei dati è un PC con una scheda PCI-das 1602 per l'interfacciamento installata su sistema operativo Linux e gestita con un programma in linguaggio C. In questo modo è possibile non solo acquisire i dati della temperatura in uscita dal pirometro, ma anche gestire il funzionamento dell'alimentatore.

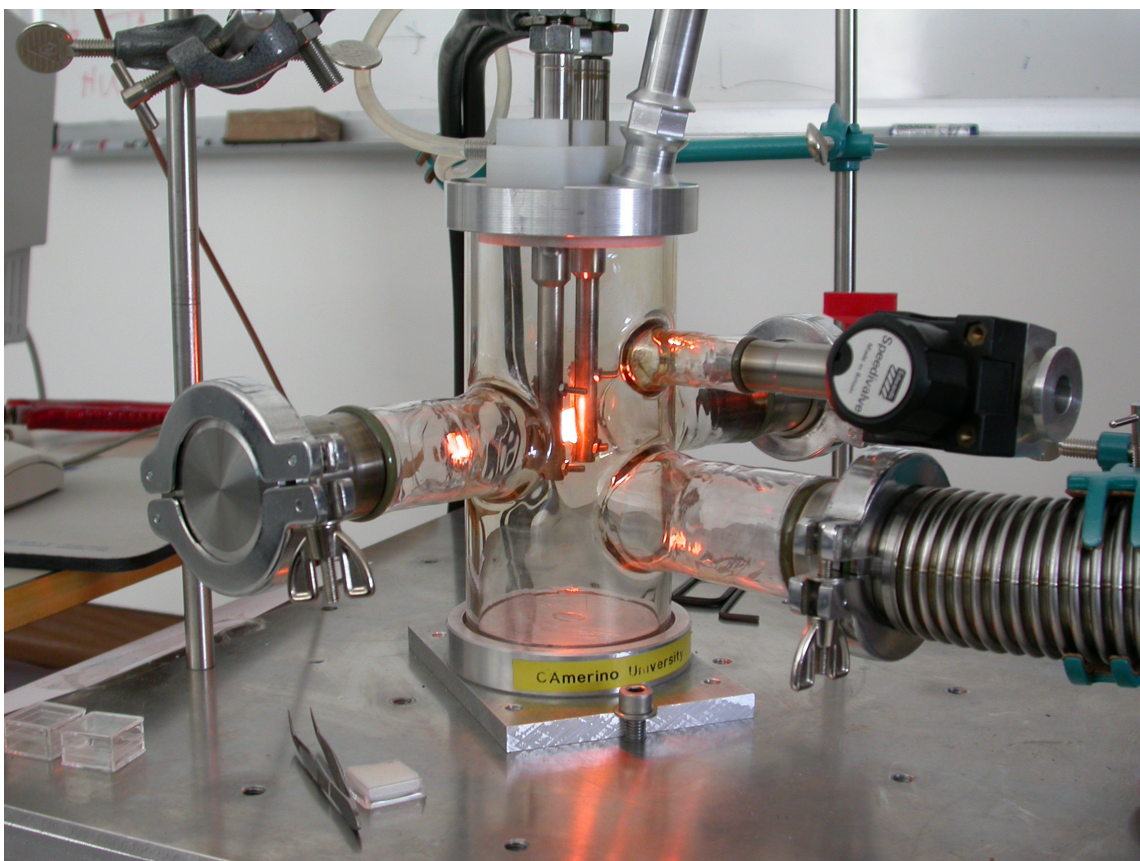


foto5

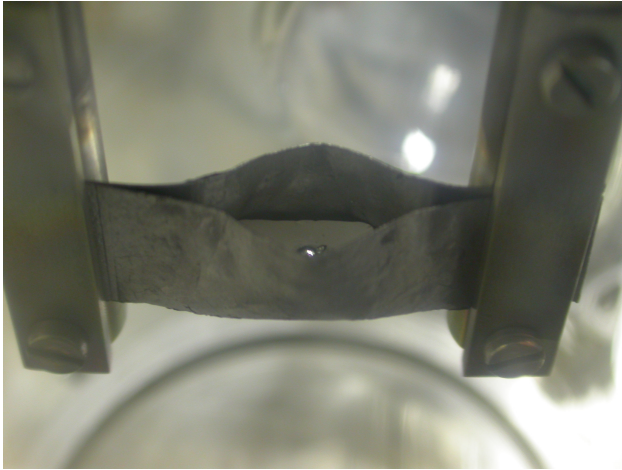


foto6

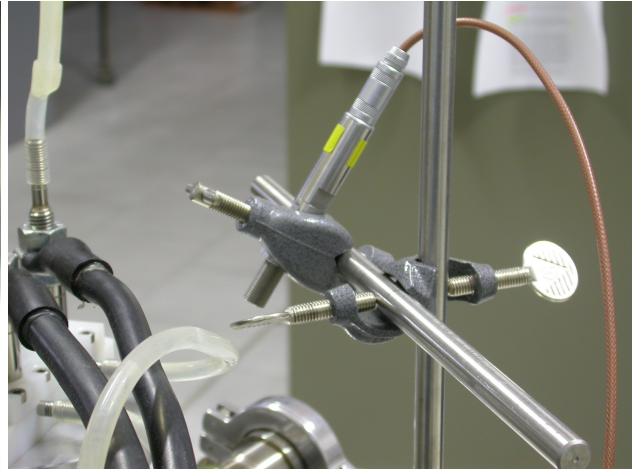


foto7

Esperimento e analisi dei dati

(1, 2, 7, 14, 15 aprile 2004)

Innanzitutto è necessario realizzare il vuoto all'interno della camera, dopo aver accuratamente pulito le singole componenti. Si procede poi con il riscaldamento del campione tramite un alimentatore comandato da un programma per l'interfacciamento della strumentazione. Si è scelto di utilizzare una rampa lineare per il riscaldamento come in fig.5. Si parte da una tensione di 3V per velocizzare l'operazione senza rovinare il crogiolo di grafite e il campione stesso (nel caso ad esempio dell'argento); arrivati a un certo valore massimo, dato o dalla tensione in ingresso (5V) o dalla temperatura del campione registrata dal pirometro (1380°C), si mantiene costante per alcuni secondi la corrente fornita prima di spegnere lo strumento.

È importante notare che la rampa non è in realtà perfettamente lineare: il programma fa aumentare di 0.01V la tensione ogni 2 secondi, generando una spezzata. Sarebbe sicuramente migliore una rampa di riscaldamento di profilo esponenziale, più dolce nell'avvicinarsi al valore massimo fornito; questa è una possibile miglioria all'esperimento.

Questo processo viene ripetuto automaticamente dal programma tante volte quante sono le misure che si desidera fare; è possibile anche impostare un ritardo di tempo tra una misura e l'altra.

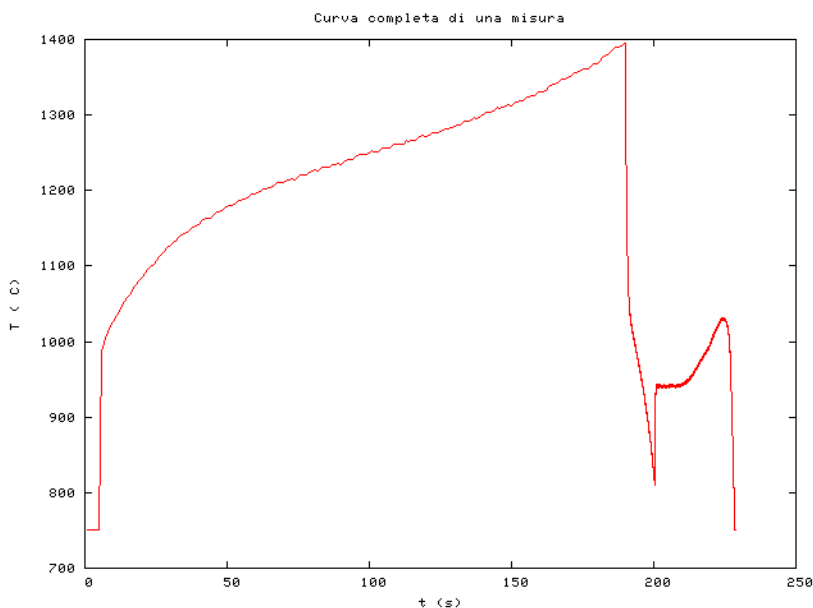


fig.5

Abbiamo fatto per prima cosa delle prove con i due campioni riportati in Tab.1 per testare il programma e l'apparato sperimentale; per questo non ne riportiamo i risultati.

Abbiamo analizzato più accuratamente la prima scaglia di Ge riportata in Tab.2. Sono state fatte due serie da 50 misure che abbiamo scelto di studiare unitariamente per poter ottenere una statistica più attendibile. Il passo iniziale è stato quello di riscaldare "a mano" per qualche minuto il crogiolo per poter avere la recalescenza sin dalle prime misure.

Le misure sono state registrate su un file.

Per l'analisi dei dati collezionati abbiamo scritto un algoritmo in linguaggio C (recalascenza.c), che permette di leggerli e di trovare per ciascuna serie il valore minimo della temperatura in cui si ha uno stato liquido sottoraffreddato, dopo cui avviene la recalescenza. Il programma commentato è allegato in coda alla relazione.

In fig.6 sono riportate una ventina di misure prese a campione tra le cento effettuate per chiarezza della figura. Abbiamo tracciato nel grafico una linea approssimativa della temperatura di solidificazione del germanio (930 °C ca.) per poter confrontare visivamente il plateau che segnala la coesistenza degli stati solido e liquido. L'andamento crescente dopo la recalescenza è fittizio, poiché è legato al diverso tasso di emissività del materiale che si va solidificando; noi invece abbiamo mantenuto costante questo parametro durante tutta la misura, considerando l'emissività del Ge liquido.

Sono state graficate (fig.6) le serie delle misure a partire dal valore di 1100 °C lungo la rampa di raffreddamento, tagliando i dati iniziali riguardanti il riscaldamento e traslando i dati a uno stesso istante iniziale. (cfr. programma grafici.c allegato)

L'andamento ottenuto verifica abbastanza bene i risultati riportati da Filipponi-Malvestuto [1]: si nota che il Ge resta liquido anche al di sotto della temperatura di cristallizzazione fino ad arrivare alla recalescenza evidenziata dalla crescita improvvisa della temperatura e riscontrata anche a occhio nudo. Durante la fase di coesistenza l'andamento delle curve nella zona di passaggio tra i due diversi valori di emissività è del tutto casuale, fino ad arrivare alla totale cristallizzazione, dopo cui la temperatura continua ad abbassarsi più o meno linearmente.

In seguito i valori della temperatura minima di sottoraffreddamento per ogni misura sono stati analizzati statisticamente con un programma in linguaggio FORTRAN (hist_new.f). I risultati sono riportati negli istogrammi normalizzati di fig.7 e 8. Possiamo notare che nonostante i dati riportati non siano molti (100 valori) il profilo risulta approssimativamente gaussiano, con un tempo medio per la recalescenza di ca. 11.7 sec e una temperatura media di ca. 805°C.

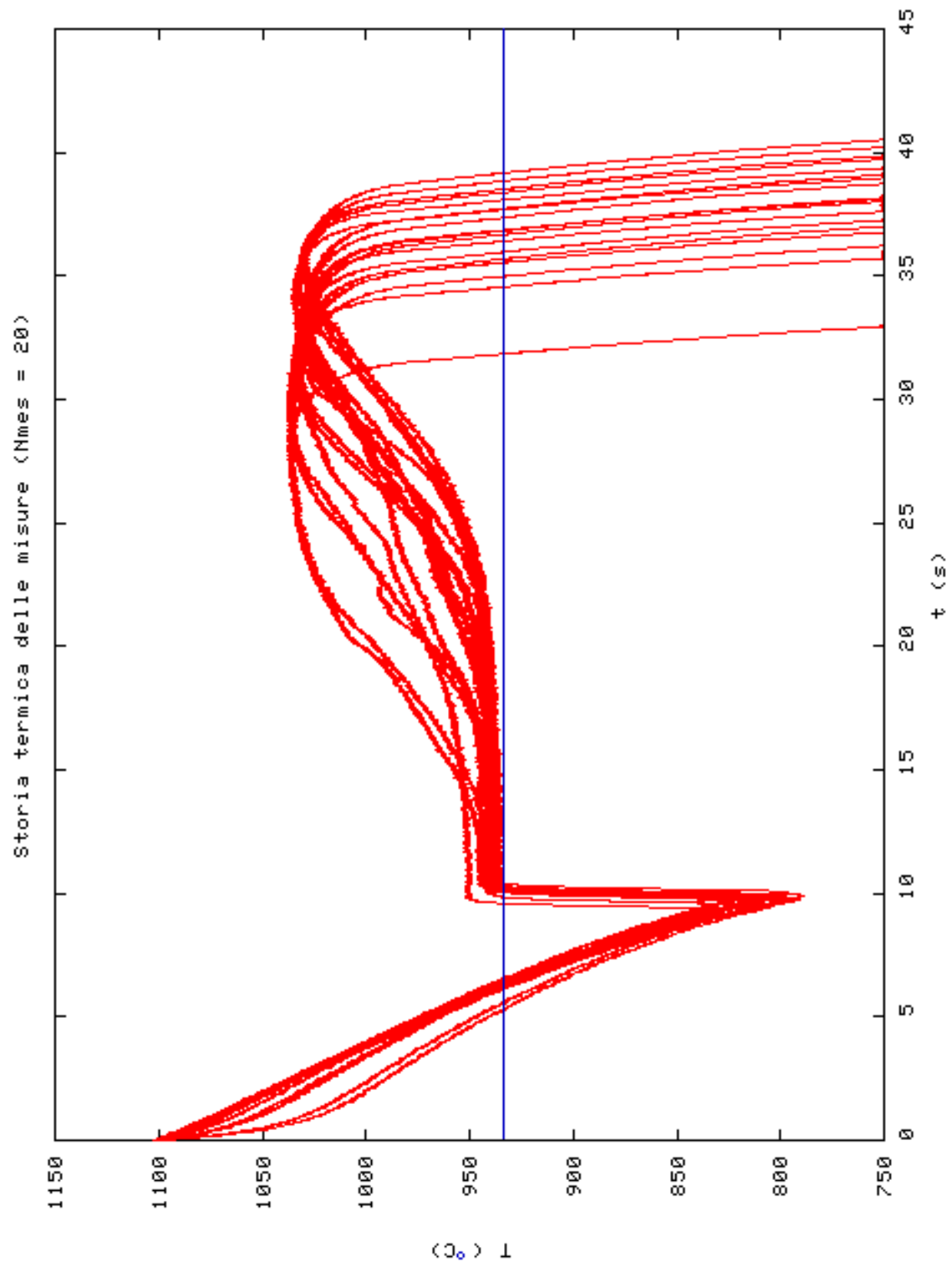


fig.6

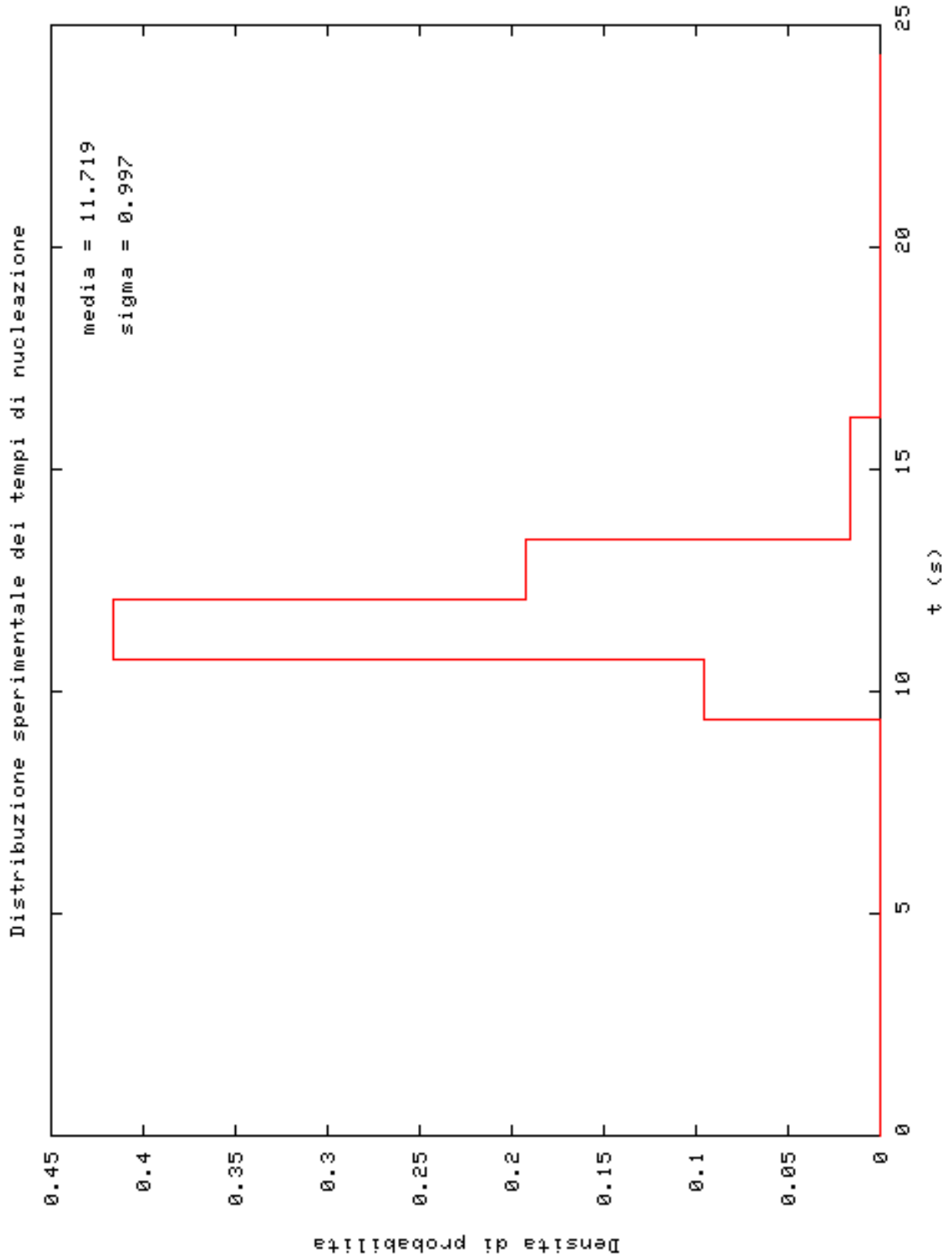
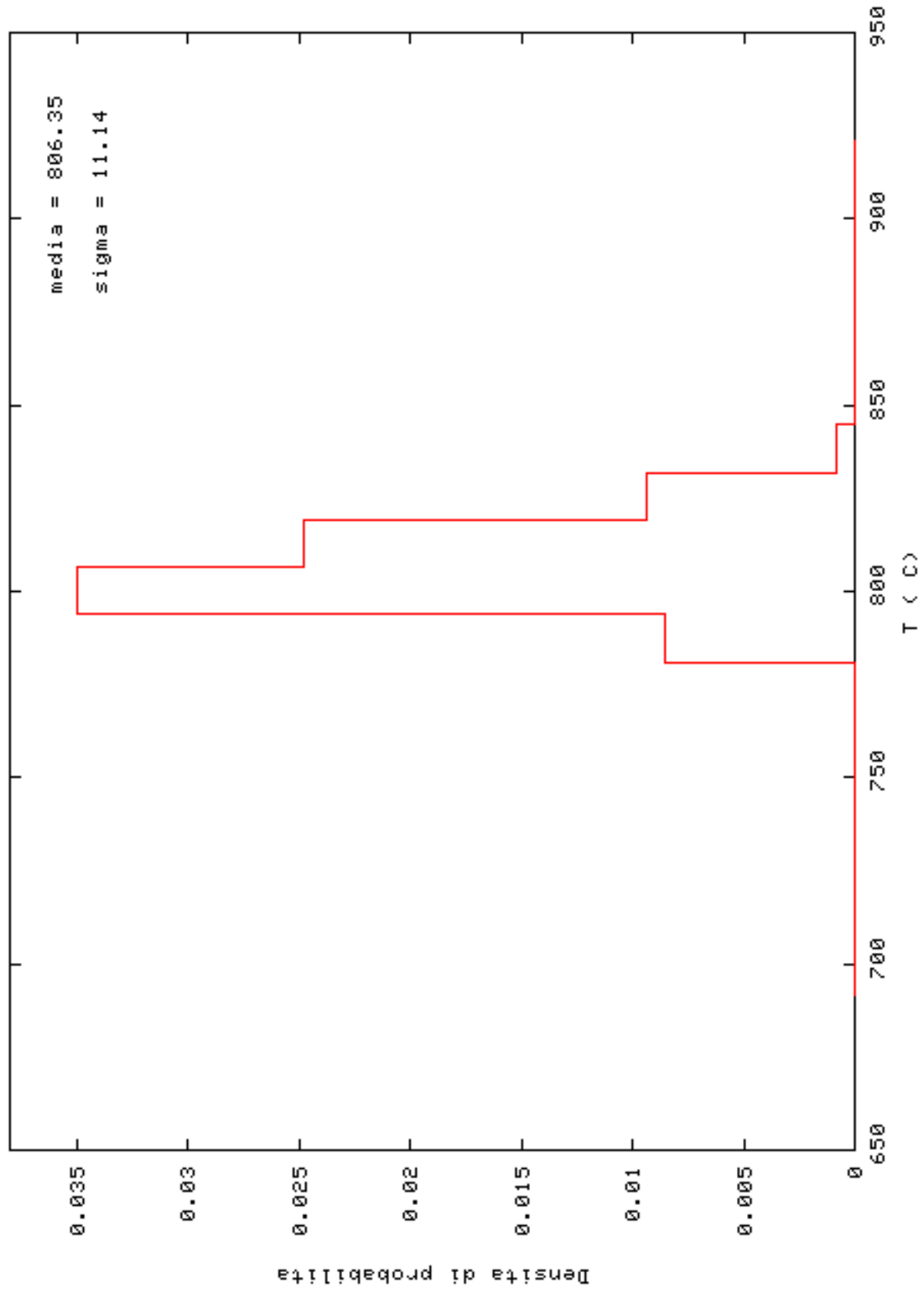


fig.7

Distribuzione sperimentale delle temperature di nucleazione



Conclusioni

A conclusione di questa esperienza di laboratorio vogliamo mettere in evidenza la necessità di proseguire lo studio della recalescenza con diverse masse di Ge (magari anche quelle suggerite in Tab.2) ed eseguire statistiche più accurate sui dati utilizzando il tasso di nucleazione $I(T)$ per valutare con maggiore accuratezza il fenomeno della nucleazione nel materiale.

Sarebbe inoltre interessante eseguire prove riscaldando il campione con diverse rampe di tensione. Inoltre potrebbe essere utile la misura della temperatura con una termocoppia oltre che del pirometro. Questo permetterebbe una maggior precisione ed eliminerebbe i problemi legati all'emissività del materiale, anche se implica il contatto diretto per la misura.

Si può anche pensare a uno studio in funzione del tipo di materiale.

Riferimenti bibliografici

[1] A. Filipponi, M. Malvestuto *An experimental set-up for the nucleation rate determination in supported undercooled liquid metal droplets* Meas. sci. and technol. 14(2003)875-882